

**UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI
TEHNOLOGIE POLITEHNICA BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ INGINERIE CHIMICĂ ȘI
BIOTEHNOLOGII**

**Analiza, modelarea și simularea proceselor de
conversie a etanolului la 1,3-Butadienă**

Rezumatul tezei de doctorat

Doctorand:

Ing. Alma Valentina BROȘTEANU

Conducător științific:

Prof. dr. ing. Grigore BOZGA

București 2024

Cuvinte cheie: butadienă, etanol, catalizatori, proces Lebedev, cinetică, termodinamică, particulă poroasă, difuziune, teoria Fick, gradient de concentrație, factor de eficacitate intern, gradient de temperatură, strat catalitic fix, reactor multitubular, reactor multistrat adiabat, proiectare, simulare, optimizare.

CUPRINSUL TEZEI

CUPRINS

INTRODUCERE	4
1. STUDIUL DE LITERATURĂ.....	12
1.1. Sinteza 1,3-butadienei din etanol într-o singură treaptă	15
1.1.1. Catalizatori	15
1.1.2. Teorii referitoare la mecanismul procesului.....	22
1.2. Sinteza 1,3-butadienei din etanol în două trepte.....	25
1.2.1. Catalizatori	25
1.2.1.1. Dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă (Tabelul 1.3)	26
1.2.1.2. Conversia etanolului și acetaldehidei la 1,3-BD.....	29
1.2.2. Teorii referitoare la mecanismul procesului	33
1.3. Comparație între tehnologiile într-o singură treaptă și respectiv în două trepte.....	37
1.4. Concluzii.....	38
2. TERMODINAMICA TRANSFORMĂRII ETANOLULUI ÎN BUTADIENĂ.....	40
2.1. Studii referitoare la termodinamica procesului ETB	40
2.2. Relații matematice de bază utilizate în analiza termodinamică a procesului.....	44
2.3. Studiul spontaneității transformării etanolului în 1,3-BD	46
2.4. Calcule de echilibru chimic ale proceselor ETB	50
2.4.1. Evaluarea compoziției la echilibru chimic pentru procesul ETB într-o singură treaptă	51
2.4.1.1. Influența parametrilor de operare asupra compoziției de echilibru	56
2.4.1.1.1. Influența presiunii de lucru	56
2.4.1.1.2. Influența raportului etanol/apă în amestecul inițial.....	58
2.4.1.2. Efectul creșterii numărului de produși secundari luați în considerație în calcule	61
2.4.2. Evaluarea compoziției la echilibru chimic pentru procesul ETB în două trepte.....	62
2.4.2.1. Evaluarea constantelor de echilibru pentru reacțiile chimice	62
2.4.2.2. Evaluarea compoziției de echilibru	64
2.4.2.3. Influența raportului EtOH/AcH asupra compoziției de echilibru	67
2.4.2.4. Influența presiunii de lucru asupra compoziției la echilibru.....	68
2.4.2.5. O comparație a randamentelor în butadienă la echilibru pentru procesele într-o treaptă și respectiv în două trepte	69
2.5. Concluzii.....	70
3. CINETICA PROCESULUI DE TRANSFORMARE A ETANOLULUI ÎN 1,3-BUTADIENĂ..	72
3.1. Studii cinetice publicate pentru procesul ETB într-o singură treaptă.....	72
3.1.1. Studiile cinetice publicate de către Tretyakov et al. (2014).....	72
3.1.2. Studiul cinetic publicat de către Da Ros et al.	75
3.1.3. Studiul cinetic publicat de către Cabello Gonzalez et al.(2021)	78
3.2. Studii cinetice publicate pentru procesul ETB în două trepte	79

3.2.1	Modele cinetice pentru dehidrogenarea etanolului	79
3.2.2.	Modele cinetice pentru etapa a doua, de transformare a amestecului etanol-acetaldehidă în butadienă	81
3.2.2.1	Modelul cinetic publicat de către Jones et al. (1949)	81
3.2.2.2.	Modelul cinetic propus de către Inoue et al.	83
3.2.2.3.	Modelul cinetic propus de către Dussol et al.	86
3.2.2.4.	Modelul cinetic propus de către Gonzalez et al. (2022)	88
3.3.	Dezvoltarea unui model cinetic pentru transformarea etanolului în butadienă într-o singură treaptă pe baza datelor publicate de către Da Ros et al.	91
3.4.	O analiză a modelului cinetic publicat de către Dussol et al.	96
3.5.	Concluzii.....	101
4.	ANALIZA PRIN MODELARE ȘI SIMULARE A PERFORMANȚELOR REACTOARELOR CATALITICE CU STRAT FIX, ÎN PROCESUL DE SINTEZĂ A BUTADIENEI DIN ETANOL ÎNTR-O SINGURĂ TREAPTĂ.....	103
4.1.	Analiza procesului la nivelul granulei de catalizator.....	103
4.2.	Analiza transformării la nivelul stratului, în reactorul cu strat fix de tip multitubular	112
4.2.1	Modelul matematic eterogen unidimensional ideal	113
4.2.2.	Modelul matematic pseudoomogen unidimensional ideal	116
4.2.3.	Simularea reactorului multitubular cu strat fix	116
4.2.3.1.	Simularea reactorului utilizând particule de diametre diferite.....	122
4.2.3.2.	O analiză de sensibilitate a reactorului multitubular	124
4.2.3.3.	Corelarea factorilor de eficacitate ai reacțiilor cu temperatura din strat.....	126
4.2.3.4.	Comparația modelului eterogen cu model pseudoomogen și respectiv modelul cu factori de eficacitate estimați.....	127
4.3.	Simularea reactorului de tip multistrat adiabat cu încălzire între straturi	129
4.4.	Studii de optimizare.....	131
4.4.1	Optimizarea reactorului multistrat adiabat.....	131
4.4.2.	Studiu de optimizare a reactorului multitubular.....	138
4.5.	Concluzii.....	140
5.	CONCLUZII GENERALE	143
6.	REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....	149
7.	LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE	156
8.	Propuneri de continuare a cercetărilor	157
ANEXA 1.	Date și relații pentru calculul proprietăților fizice ale amestecului.....	158

Notă: Notațiile capitolelor, subcapitolelor, respectiv ale figurilor și tabelor, referite în acest document, sunt aceleași cu cele existente în memoriul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Butadiena (1,3-BD) este un monomer important pentru sectorul industrial, utilizată în principal în sinteza elastomerilor, în prezent fiind obținută din derivați petrolieri (prin cracarea termică a benzinelor, respectiv dehidrogenarea n-butanului și n-butenelor). Fabricarea 1,3-BD din etanol este cunoscută încă de la începutul secolului trecut, când au fost dezvoltate două procedee aplicate la scară industrială, (procedeul într-o treaptă brevetat de către Lebedev și respectiv cel în două trepte, dezvoltat de către Ostromislensky), abandonate însă în anii 1960, datorită concurenței tehnologiilor bazate pe petrol.

În ultimele decenii, urmare a diminuării resurselor petroliere și orientării cercetărilor înspre dezvoltarea de tehnologii bazate pe materii prime din surse regenerabile, cercetările legate de sinteza 1,3-BD din etanol au fost reluate. Sinteza 1,3-BD din etanol prezintă importanță atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere ecologic și al dezvoltării durabile, etanolul fiind obținut relativ convenabil, din surse regenerabile. Eforturile majorității studiilor publicate în ultima perioadă sunt orientate, în principal, spre dezvoltarea de noi catalizatori cu performanțe îmbunătățite, prin investigații la scară de laborator. Aspectele legate de dezvoltarea tehnologica, cum ar fi comportarea noilor catalizatori în condiții de lucru industriale, costurile de fabricație ale acestora, cinetica transformării chimice, ridicarea la scară industrială și proiectarea instalațiilor, sunt puțin studiate și necesită în continuare investigații.

Obiectivul general al cercetărilor desfășurate în cadrul stagiului de doctorat l-a constituit analiza procesului de transformare a etanolului în 1,3-BD, în scopul dezvoltării unor proceduri utile în proiectarea reactoarelor catalitice cu strat fix, utilizabile pentru acest proces. După analiza rezultatelor publicate în ultimele decenii legate de această transformare, cercetarea a fost orientată înspre procedeul într-o singură treaptă (Lebedev). Lucrarea este organizată în patru capitole ce prezintă cercetările efectuate și rezultatele acestora, o secțiune introductivă și o secțiune de concluzii generale.

În **Capitolul 1** al lucrării se prezintă o analiză a principalelor studii publicate, referitoare la identificarea de noi catalizatori cu activitate și selectivitate superioare celor utilizați în procesul industrial practicat înainte de 1960. În acest scop sunt investigate influențele compoziției și metodei de sinteză a diferitelor materiale asupra performanțelor catalitice și sunt

căutate specii chimice (promotori/dopanti) ce îmbunătățesc aceste performanțe, atât pentru procesul într-o singură treaptă (Lebedev) cât și pentru cel în două trepte (Ostromislensky).

Având în vedere performanțele din punct de vedere al activității și selectivității, rezistenței la dezactivare și costului preparării, pentru procesul Lebedev cei mai interesați apar a fi catalizatorii pe bază de amestecuri MgO-SiO₂, promovate cu diferite specii chimice. Dezvoltările teoretice din această lucrare se referă la acest tip de catalizatori.

Pentru procesul în două trepte (Ostromislensky), în treapta a doua, de sinteza a 1,3-BD din amestecul acetaldehida-etanol, catalizatorii cei mai interesați sunt Ta₂O₅/SiO₂ și respectiv ZrO₂/SiO₂. Au fost propuse mai multe teorii ce explică transformarea chimică a etanolului în 1,3-BD. Dintre acestea cel mai acceptat pare a fi mecanismul Toussaint- Kagan, ce include mai multe etape chimice succesive și paralele, comune ambelor procese (Lebedev și Ostromislensky). Conform acestui mecanism, intermediarii principali ce apar pe parcursul transformării etanolului în 1,3-BD sunt acetaldehida, acetaldolul, crotonaldehida și alcoolul crotilic (2-butenol).

Din analiza lucrărilor publicate nu se poate deduce o concluzie clară referitoare la performanțele comparative ale celor două procese de conversie a etanolului în 1,3-BD. Ambele procese sunt interesante din punct de vedere comercial, însă există diferențe de performanțe, dependente în mare măsură de catalizatorii utilizați și condițiile de lucru. În câteva studii publicate, se evidențiază superioritatea procesului în două trepte din punct de vedere al performanțelor transformării chimice (randament în 1,3-BD superior). Pe de altă parte, evaluarea comparativă a celor două procese ETB, utilizând criteriile economice și de mediu, a condus la concluzia că procesul într-o singură treaptă este mai avantajos.

Luând în considerare stadiul cercetărilor legate de obținerea 1,3-BD din etanol s-au fixat următoarele obiective specifice ale cercetărilor în cadrul stagiului de doctorat, toate referitoare la procedeul într-o singură treaptă (Lebedev):

- Studiul termodinamicii transformării etanolului în 1,3-BD: intervalele de temperatură pe care transformarea este posibilă termodinamic și respectiv caracteristicile stării de echilibru chimic pentru această transformare.
- Formularea unui model cinetic pentru procesul de transformare a etanolului în 1,3-BD, într-o singură treaptă, pe catalizatori MgO-SiO₂, utilizând date experimentale publicate.

- Analiza, utilizând instrumentele modelării matematice și simulării, a particularităților procesului catalitic la nivelul granulei sferice de catalizator. Influența dimensiunii particulei asupra performanțelor transformării (selectivitatea și randamentul în 1,3-BD) și elaborarea unei proceduri de selectare a dimensiunii granulei catalitice pentru reactorul catalitic în strat fix.
- Modelarea și simularea procesului la nivelul reactorului catalitic cu strat fix de catalizator și comparația performanțelor reactoarelor clasice cu strat fix (de tip multitubular și respectiv multistrat adiabat cu încălzirea intermediară directă și indirectă).
- Studiul sensibilității reactorului în raport cu principalii parametri de operare.
- Studii de optimizare a operării reactoarelor cu strat fix.

În **Capitolul 2** al lucrării a fost efectuată o analiză termodinamică a procesului ETB, luând în considerare relații de calcul specifice și date fizico-chimice existente în literatură pentru speciile chimice ce intervin în această transformare, identificate în studii experimentale publicate. Pentru a asigura caracterul unitar al prezentării, s-a preferat ca studiul de literatură referitor la termodinamica procesului ETB, să fie încadrat în acest capitol, împreună cu contribuțiile originale.

În prima parte a capitolului se prezintă calculul intervalului de temperatură pe care transformarea etanolului în 1,3-BD este posibilă din punct de vedere termodinamic (spontană). În acest scop transformarea a fost caracterizată stoechiometric printr-o ecuație chimică globală. Analiza a evidențiat că regulile convenționale de apreciere a spontaneității, conform cărora intervalul de spontaneitate corespunde valorilor negative ale variației de entalpie liberă standard (valorilor supraunitare ale constantei de echilibru a reacției, K_a), conduce la o subevaluare a intervalului de temperatură pe care transformarea este spontană. Valori semnificative ale conversiei etanolului la echilibru (chiar peste 70 %) au fost obținute la temperaturi la care constanta de echilibru a reacției globale, $K_a=K_p$, este subunitară.

În a doua parte a capitolului sunt prezentate calcule riguroase ale compoziției la echilibru, utilizând atât metoda constantelor de echilibru (pe baza unor scheme de reacție propuse în studii publicate) cât și metoda Gibbs. Rezultatele acestor calcule evidențiază conversii practic totale ale etanolului la starea de echilibru și randamente foarte mici în 1,3-BD (mult inferioare celor care se obțin în mod curent pe cale experimentală). Aceasta demonstrează că transformările de importanță practică sunt controlate cinetic (decurg la stări îndepărtate față de cea de echilibru

chimic), principalul factor care influențează randamentele practice fiind activitatea și selectivitatea catalizatorului.

Capitolul 3 al lucrării este destinat prezentării aspectelor cinetice ale transformării. Ca și în analiza termodinamicii procesului, pentru a asigura caracterul unitar al prezentării, studiul de literatură este încadrat în același capitol cu contribuțiile originale. Studiul documentar a evidențiat un număr redus de modele cinetice publicate pentru procesele ETB. În acest capitol sunt prezentate modelele cinetice publicate în literatură atât pentru procesul într-o singură treaptă cât și pentru cel în două trepte. Pentru procesul într-o singură treaptă, au fost identificate doar două modele cinetice. Primul model publicat este cel propus de către Tretyakov et al. (2014) și Ezinkwo et al. (2013) pentru catalizatorul $(K_2O)ZnO/\gamma Al_2O_3$ și apa oxigenată. Recent, a fost publicat un al doilea model cinetic pentru acest proces pentru catalizatorul hemimorphite $[(Zn_4Si_2O_7(OH)_2) - HfO_2/SiO_2]$, publicat de către Cabello Gonzalez et al. (2021).

În cadrul capitolului se prezintă, de asemenea, modele cinetice pentru procesul ETB în două trepte. Cea mai importantă și mai specifică, este a două treaptă, cea de transformare a amestecului etanol- acetaldehidă, în 1,3-BD. Dintre modelele cinetice publicate pentru această transformare, cel mai complet este cel publicat de către Dussol et al., aplicabil cu mici adaptări și pentru procesul într-o singură treaptă. Testul acestui model, prin simularea reactorului experimental, a confirmat corectitudinea ecuațiilor și a parametrilor cinetici publicați. Informații stoichiometrice publicate în acest model cinetic sunt utilizate în calculul echilibrului chimic, în Capitolul 2 al tezei.

Numărul mare de specii implicate în transformarea ETB și mecanismul complex al acesteia, face ca investigarea fenomenelor fizico-chimice ce au loc pe suprafața catalizatorului să fie dificilă, astfel că majoritatea modelelor cinetice publicate propun expresii ale vitezelor de reacție de tip produs de puteri, formulate în mod empiric.

În studiile teoretice realizate în cadrul tezei, ce se referă la procesul într-o singură treaptă pe un catalizator $MgO-SiO_2$ modificat, a fost utilizat un model cinetic propriu, dezvoltat utilizând date experimentale publicate de către Da Ros et al. (2017-b). Schema de reacții pe care se bazează modelul cinetic (propusa de autorii studiului experimental) este conformă cu mecanismul Toussaint-Kagan, la care s-au adăugat reacții care explică formarea produșilor secundari observați experimental (dietil eterul, etena și butena). În total, se iau în considerare 7 reacții chimice consecutiv-paralele, din care 4 sunt reacții principale, ce explică transformarea

etanolului în 1,3-BD și 3 reacții secundare. S-au propus expresii ale vitezelor de reacție de tip produse de puteri, incluzând termeni ce exprimă reversibilitatea, pentru reacțiile având valorile constantelor de echilibru pe domeniul de lucru, suficient de mici ($K_p < 20 \text{ bar}^{\Delta v_i}$).

Calitatea modelului cinetic propus este demonstrată prin concordanța bună a valorilor calculate cu cele experimentale (pentru conversia etanolului, randamentul în 1,3-BD, respectiv selectivitățile acetaldehidei și produșilor secundari), intervalele mici în care se încadrează parametrii calculați cu probabilitatea 95 %, precum și valorile estimate ale unor energii de activare, apropiate de valori determinate în alte studii publicate.

În **Capitolul 4** al lucrării este prezentat un studiu teoretic, ce utilizează instrumentele modelării matematice și simulării numerice, al performanțelor reactoarelor cu strat fix de tip multitubular, respectiv multistrat adiabat, în realizarea procesului de transformare directă (Lebedev) a etanolului în 1,3-BD pe un catalizator MgO-SiO₂ modificat.

Descrierea procesului ce are loc în reactorul catalitic este realizată cu un model matematic de tip eterogen, ce ia în considerare etapele de transfer de masă și căldură gaz-particulă și respectiv transportul de masă difuzional în interiorul particulei poroase (model de tip Fick). Având în vedere caracterul moderat endoterm al transformării chimice și conductivitatea semnificativă a particulei de catalizator, variația de temperatură în interiorul particulei este neglijată. Această ipoteză este confirmată prin valoarea mică a gradientului de temperatură intern, evaluată din criteriul Weisz-Prater.

În prima parte a capitolului a fost realizat studiul de simulare a procesului la nivelul granulei sferice de catalizator, din care s-au obținut evoluțiile radiale ale concentrațiilor speciilor chimice, ale vitezelor de reacție și respectiv selectivitățile transformării în 1,3-BD. Rezultatele arată că forma profilelor radiale ale vitezei de reacție din interiorul particulei depinde de poziția particulelor în stratul catalitic. Profilele radiale pentru viteza de consumare a etanolului și respectiv viteza de formare a 1,3-BD, în interiorul particulelor amplasate în prima zonă a stratului catalitic, prezintă puncte de maxim, care dispar în a doua jumătate a stratului. Influența reacțiilor secundare este mai mare la concentrații mai mari de etanol, astfel încât valoarea selectivității în 1,3-BD, mediata pe volumul particulelor, este mai mare pentru particulele plasate în a doua zonă a stratului catalitic.

Un rezultat interesant se referă la dependența vitezelor de consumare a etanolului și respectiv de formare a 1,3-BD, mediate pe volumul particulei, în raport cu dimensiunea acesteia.

Calculand valorile acestor viteze în intervalul de diametru al particulelor între 1 și 6 mm, se obține o evoluție cu maxim, în intervalul 2-3 mm. Selectivitatea 1,3-BD crește continuu odată cu dimensiunea particulelor. Aceste rezultate se explică prin interacția etapelor de difuziune a etanolului și produșilor intermediari cu etapele de transformare chimică în interiorul particulei de catalizator. Astfel, un diametru de 3 mm al particulei de catalizator apare ca cel mai recomandat, din punct de vedere al performanțelor transformării.

Simularea procesului la nivelul stratului de catalizator a condus la valori neglijabile ale gradientilor externi de temperatura și concentrație a etanolului în lungul stratului catalitic, ceea ce evidențiază o influență nesemnificativă a rezistențelor la transferul de căldura gaz-particulă, respectiv la transferul masic al etanolului dinspre zona convectivă a gazului înspre suprafața externă a particulei. În consecință, singura etapă fizică ce influențează în mod semnificativ cinetica globală a procesului este difuziunea internă. Pentru reacțiile în care etanolul este singurul reactant, difuziunea internă are un efect limitativ (valori subunitare ale factorului de eficacitate), în timp ce pentru reacțiile la care intervin ca reactanți produșii intermediari, difuziunea internă are un efect pozitiv, de amplificare a vitezelor de reacție (valori supraunitare ale factorilor de eficacitate ai reacțiilor pe prima zonă a stratului catalitic).

Pentru simplificarea modelului matematic al reactorului catalitic, în vederea reducerii timpului de calcul, importantă în aplicațiile ce presupun un număr mare de iterații, cum sunt calculele de optimizare, au fost propuse corelații funcție de temperatura, ale factorilor de eficacitate, pentru reacțiile de transformare a etanolului. Aceste corelații empirice, ce includ trei parametri ajustabili, exprimă dependența factorilor de eficacitate subunitari de temperatura din strat. Rezultatele simulării reactorului utilizând factorii de eficacitate calculați din aceste corelații sunt foarte apropiate de cele obținute utilizând modelul eterogen (ecuații de bilanț la nivelul particulei de catalizator), ceea ce confirmă calitatea bună a corelării și face posibilă utilizarea factorilor de eficacitate ai reacțiilor în calculul vitezelor medii ale reacțiilor în granulă.

Un calcul de sensibilitate parametrică pentru reactorul multitubular a arătat că, dintre variabilele de operare, influența cea mai mare asupra randamentului în 1,3-BD o au temperatura agentului termic și respectiv debitul amestecului reactant (timpul de contact gaz-catalizator).

În calculele de simulare prezentate, s-au utilizat valori ale variabilelor de operare în limitele ce apar în experimentele utilizate pentru deducerea modelului cinetic (alimentare amestec etanol-gaz inert, temperatura de alimentare în strat 400 °C). Aceste condiții de lucru

corespund unor conversii limitate ale etanolului (în general sub 50 %), compensate de selectivități relativ mari în 1,3-BD (de peste 80 %). În consecință, apare necesitatea de a recircula debite importante de etanol. Întrucât din transformarea ETB rezulta cantități importante de apă, separarea etanolului pur este costisitoare, mai avantajoasă economic fiind separarea azeotropului etanol-apa. Calculele efectuate au arătat că, prin înlocuirea etanolului pur în alimentare cu azeotropul etanol-apă, mai ieftin, la aceeași concentrație de etanol în alimentare, valoarea randamentului în 1,3-BD scade cu ~4,8 %, o scădere relativ mică, în comparație cu avantajul economic al utilizării azeotropului etanol-apa, în locul etanolului pur.

Pentru comparația performanțelor reactoarelor cu strat fix multitubular și respectiv multistrat adiabat cu încălzire între straturi, dimensionarea celor două tipuri de reactoare s-a făcut astfel încât să se asigure condiții de operare cât mai apropiate (aceleași condiții la intrarea gazului în reactor, aceleași lungimi ale straturilor catalitice, aceeași dimensiune a particulei catalitice).

Cel mai puțin performant din punct de vedere al randamentului în 1,3-BD s-a dovedit a fi reactorul multistrat adiabat cu încălzire directă (prin injecție de reactant fierbinte între straturi). Rezultatul se explică prin reducerea timpului de reacție, urmare a ocolirii unor straturi catalitice de către reactantul fierbinte injectat pentru încălzirea amestecului.

Reactorul multistrat adiabat cu încălzire indirectă (cu schimbatoare de căldură între straturi) asigură performanțe cu atât mai bune cu cât crește numărul de straturi, superioare celui cu încălzire directă, însă inferioare celui multitubular încălzit cu vapori saturați de Dowtherm A. La un număr de 6 straturi reactorul multistrat adiabat cu încălzire indirectă asigură același randament în 1,3-BD cu reactorul multitubular.

Un studiu de optimizare a operării reactoarelor multistrat adiabat și respectiv multitubular, care a urmărit determinarea parametrilor de lucru ce maximizează trei funcții obiectiv: randamentul transformării în 1,3-BD, debitul de 1,3-BD și respectiv o expresie simplificată a eficienței economice a operării reactorului. Rezultatele calculelor de optimizare au evidențiat că obținerea unui randament maxim de 1,3-BD presupune lucrul la debite mici și conversii relativ mari ale etanolului (producție mică de 1,3-BD), în timp ce maximizarea debitului de 1,3-BD este realizată la debite relativ mari și conversii relativ mici ale etanolului (debite mari de etanol recirculat). Un compromis între aceste două soluții extreme îl poate reprezenta maximizarea unei funcții de natură economică, ce reprezintă profitul realizat prin operarea reactorului.

Ultima parte a lucrării prezintă concluziile generale ale studiilor efectuate și lista referintelor bibliografice.

1. STUDIU DE LITERATURĂ

Butadiena (1,3-BD) este un monomer important pentru sectorul industrial, utilizată în sinteza polimerilor cum ar fi polibutadienă, stiren-butadienă, acrilonitril-butadien stiren etc. În prezent, mai mult de 95% din cantitatea totală de 1,3-BD din lume este produsă, fie prin cracarea termică a benzinelor, fie prin dehidrogenarea n-butanului și n-butenelor (Gallo et al., 2014). Obținerea 1,3-BD din aceste procese necesită însă separări prin distilare extractivă costisitoare, cu o selectivitate în 1,3-BD scăzută. Pe de altă parte, revoluția gazului de șist a determinat creșterea ponderii hidrocarburilor C₂-C₃ în materia primă folosită în cracarea termică și scăderea, în consecință, a producției de 1,3-BD din aceste procese, inducând dificultăți în satisfacerea cererii de 1,3-BD a pieței (Bruijninx și Weckhuysen, 2013; DeRosa și Allen, 2015). În plus, producția mondială de 1,3-BD se confruntă cu probleme din cauza prețului instabil al produselor petrochimice, una dintre consecințe fiind cazul din Japonia unde 3 din cele 15 fabrici de producție a etilenei au fost închise în 3 ani, începând cu iunie 2016 (Duan et al., 2016). Prin urmare, industria chimică solicită dezvoltarea unor procese alternative de producere a 1,3-BD independente de petrol, utilizând materii prime chimice regenerabile (derivați de biomasă). Aceste motive au reînnoit interesul pentru conversia catalitică a etanolului în 1,3-BD, deja cunoscută din primele decenii ale secolului XX (Pomalaza et al., 2020). Studiile publicate demonstrează avantaje importante ale producției de 1,3-BD din etanol, din punct de vedere economic, ecologic și al sustenabilității (Patel et al., 2012; Cabrera Camacho et al., 2020). Interesul industriei pentru acest proces este stimulat și de producția relativ mare de etanol și de perspectiva sa de dezvoltare. În 2021, producția mondială de etanol a fost de 103,3 milioane m³ (27290 milioane de galoane) și s-a estimat să crească cu o rată anuală de 4,8 % în perioada 2021-2027. Cel mai mare producător mondial de etanol este SUA, reprezentând 55% din producția globală în 2021 (~ 57 milioane m³/ an) (<https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>). În primele decenii ale secolului XX au fost dezvoltate două procese catalitice de conversie a etanolului în 1,3-BD (procesul ETB) „procesul într-o singură treaptă”, descoperit de Lebedev (transformarea are loc într-un singur reactor catalitic) și respectiv

„procesul în două trepte”, dezvoltat de Ostromislensky (etanolul este transformat mai întâi în acetaldehidă într-un reactor de dehidrogenare și, în continuare, 1,3-BD este sintetizată dintr-un amestec etanol – acetaldehidă, într-un al doilea reactor).

1.1. Sinteza 1,3-butadienei din etanol într-o singură treaptă

1.1.1. Catalizatori

Primul catalizator descoperit pentru procedeul într-o singură treaptă, un amestec de oxid de zinc și alumină a fost dezvoltat și patentat la începutul anilor 1930 de către Sergei Lebedev, care a dezvoltat procesul ce-i poartă numele. Un deceniu mai târziu, Natta și Rigamonti (1947-a și 1947-b) au identificat că cel mai bun catalizator pentru un proces într-o singură treaptă este un amestec MgO-SiO₂. Autorii susțin că utilizând acest catalizator, preparat prin proceduri speciale, pentru a preveni salinizarea celor două componente, s-au obținut randamente de 60%. Studiile publicate arată că, până în prezent, catalizatorii cei mai activi și selectivi pentru această reacție se bazează încă pe MgO/SiO₂, chiar dacă a trecut aproape un secol de când a fost descoperit. MgO oferă centrul bazic și are activitate catalitică în etapele de condensare aldolică și dehidrogenare, în timp ce SiO₂ oferă centrul acizic și catalizează reacțiile de deshidratare. De asemenea, studiile publicate au evidențiat, că performanțele catalizatorului MgO/SiO₂ sunt dependente în mod critic de compoziție și de metoda de preparare. Mai multe studii au condus la concluzia că un raport molar Mg/Si mai mare sau egal cu unitatea asigură o activitate catalitică ridicată a amestecului de MgO/SiO₂, permițând obținerea unor randamente în 1,3-BD de până la 42% (Makshina et al., 2014; Niiyama et al., 1972; Ohnishi et al., 1985; Kvisle et al., 1988; Makshina et al., 2012; Jones, 2014).

1.1.2. Teorii referitoare la mecanismul procesului

Conversia directă a etanolului la 1,3-BD are loc în mai multe etape, constând în reacții paralele și consecutive, încă incomplet cunoscute cu certitudine. Această transformare complexă implică utilizarea unui catalizator bifuncțional, capabil să promoveze reacțiile de deshidratare și dehidrogenare. Pe lângă produsul principal, 1,3-BD, în procesul de conversie rezultă un număr important de produse secundare, cu selectivitate în funcție de compoziția catalizatorului și

condițiile de lucru: dietileter, etilenă, acetaldehidă, acetat de etil, acetonă, butanol, propan, pentenă, hexen etc. (Jones, 2014).

În cele ce urmează sunt prezentate principalele mecanisme chimice propuse pentru a explica transformarea etanolului la 1,3-BD. De menționat că acestea se refera la transformarea in 1,3-BD și mai puțin la formarea produselor secundare(vezi Bhattacharyya și Gangul, 1962-b).

Mecanismul Toussaint-Kagan. Este mecanismul cel mai larg acceptat pentru conversia directă a etanolului la sinteza 1,3-BD a fost formulat pentru prima oară de Kagan et al. și apoi dezvoltat de către alți cercetători (Niiyama et al., 1972; Bhattacharyya și Sanyal, 1967; Natta și Rigamonti, 1947-a). Principalii pași ai acestui mecanism sunt prezentați în Figura 1.3-a. În această schemă, cea mai mare dezbateră a fost legată de transformarea 2-butenalului (crotonaldehidă) la 2-butenol. Ipoteza cea mai larg acceptată este cea a transferului de hidrogen intermolecular între moleculele de etanol și 2-butenal, urmând un așa-numit mecanism Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO), care implică participarea centrilor acizi și bazici ai catalizatorului. Apariția reducerii crotonalhidei cu etanol (etapa MPVO), legată de prezența centrilor acizi Lewis, a fost argumentată prin calcule termodinamice (Angelici et al.,2013, Angelici et al.,2014). Etapa de control cinetic, în schema generală prezentată în Figura 1.3-a, pare să depindă de concentrațiile de centri acizi și bazici în catalizatorul MgO-SiO₂. Bhattacharyya și Sanyal (1967) și respectiv Kvisle et al. (1988) au emis ipoteza că etapa ce controlează cinetica procesului (etapa determinantă de viteză) este condensarea aldolică. Totuși, peste catalizatorii bazici cu proprietăți redox slabe, se presupune că etapa de control cinetic este dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă (Niiyama et al., 1972; Pomalaza et al., 2016). O altă teorie stipulează că, în cazul catalizatorilor cu aciditate Lewis, etapa cea mai lentă (de control cinetic) ar trebui să fie etapa de reacție MPVO (Pomalaza et al., 2016), iar Jones et al. concluzionează, pe baza propriilor date experimentale utilizând un catalizator MgO-SiO₂ (1:1 mol), că etapa de control cinetic depinde și de temperatură. În domeniul 300-400 °C, condensarea acetalhidei controlează cinetica globală, în timp ce la temperatură mai ridicată este de așteptat ca cea mai lentă etapă să fie dehidrogenarea etanolului (Jones, 2014).

2. TERMODINAMICA TRANSFORMĂRII ETANOLULUI ÎN BUTADIENA

2.1. Studii termodinamice publicate ale procesului ETB

„După cum se știe, termodinamica oferă date ce permit evaluarea limitelor maxime de transformare care pot fi atinse în condiții de lucru date. În plus, datele termodinamice sunt utilizate pentru a calcula efectele termice ale reacțiilor chimice, care sunt, de asemenea, importante în proiectarea și funcționarea reactoarelor chimice.

În acest capitol se vor analiza studiile publicate care investighează termodinamica procesului de conversie a etanolului în 1,3-BD, reexaminând și completând unele dintre acestea, folosind programe de calcul dezvoltate în cadrul tezei, precum și facilitățile simulatorului de proces Aspen Plus. Conversia etanolului într-o singură etapă în 1,3-BD are loc conform reacției globale descrise de ecuația:



Reacția (2.1) este endotermă, variația de entalpie variind de la 102 la 109 kJ/mol, când temperatura crește de la 200 la 500 °C (Banu et al., 2021)

2.2. Studiul spontaneității transformării etanolului în 1,3-BD

Identificarea intervalului de temperatură corespunzător valorilor negative ale entalpiei libere standard ($\Delta G_R^0 < 0$), peste care reacția este favorizată termodinamic, nu asigură întregul domeniu de temperatură în care reacția este posibilă termodinamic (spontan). O descriere completă din punct de vedere termodinamic, presupune identificarea întregului interval de temperatură în care reacția este posibilă termodinamic (spontan), adică intervalul de temperatură care îndeplinește condiția $dG < 0$, în condiții de lucru date. În cele ce urmează se vor identifica intervalele care asigură spontaneitatea reacției globale (2.1), presupunând comportamentul ideal al amestecului de reacție și considerând că amestecul inițial conține etanol și apă.

Prin integrarea relației (2.17) se obține:

$$G = \Delta G_R^0(T)\xi + 2RT \left[\xi \ln \frac{\xi P}{n_0 + 2\xi} + \xi \ln \frac{(n_{30} + 2\xi)P}{n_0 + 2\xi} - \xi \ln \frac{(n_{10} - 2\xi)P}{n_0 + 2\xi} - \frac{n_0}{2} \ln(n_0 + 2\xi) + \frac{n_{30}}{2} \ln(n_{30} + 2\xi) + \frac{n_{10}}{2} \ln(n_{10} - 2\xi) \right] d\xi + C; \quad (2.18)$$

C - constanta de integrare, care a fost determinată folosind condiția inițială:

Expresia (2.18) a fost folosită pentru a construi diagramele prezentate în Figura 2.2, care descriu dependențele entalpiei libere, în raport cu gradul molar de avansare, la $P=1$ bar și patru temperaturi. Curbele $G(\xi)$, au fost calculate pentru un amestec inițial care conține etanol pur ($n_{10}=1$ mol și $n_{30}=0$). Deci, intervalul pentru valorile posibile ale gradelor de avansare este $\xi \in [0, 0.5]$, conversia etanolului fiind $X=2\xi$. Punctele care reprezintă starea de echilibru corespund minimelor curbelor prezentate în Figura 2.2.

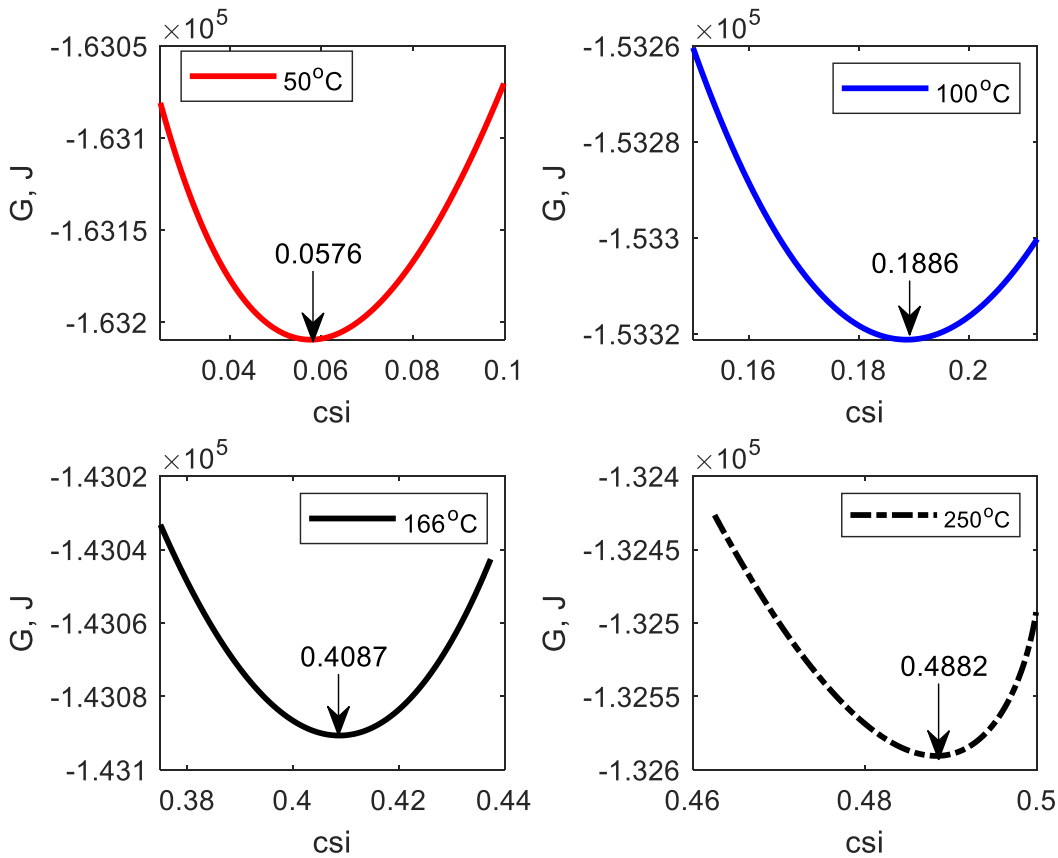


Figura 2.2. Entalpia liberă a amestecului în funcție de gradul global de avansare la patru temperaturi (etanol pur; $P=1$ bar). Numerele de pe diagrame reprezintă valoarea gradului de avansare al reacției în punctul minim

Pe domeniile din stânga acestor puncte de minim, transformarea are loc spontan spre punctul de echilibru. După cum era de așteptat, acest domeniu se extinde odată cu creșterea temperaturii,

transformarea fiind endotermă. Cele patru temperaturi au fost astfel selectate, încât să includă valoarea corespunzătoare lui $K_p=1$ (~166 °C), considerată în publicațiile menționate mai sus, ca limită inferioară, peste care reacția are loc cu valori semnificative ale gradelor de avansare. Totuși, după cum se poate observa din aceste diagrame, valorile de echilibru ale conversiei etanolului de până la 0,8 (80 %) pot fi obținute la temperaturi mai mici decât cele corespunzătoare valorii $K_p=1$.

2.3. Calcule de echilibru chimic al proceselor ETB

Compoziția de echilibru chimic a sistemelor cu reacții multiple poate fi evaluată, fie folosind constantele de echilibru ale reacțiilor chimice care definesc transformarea (metoda constantelor de echilibru), fie prin minimizarea entalpiei libere a sistemului (Gmehling et al., 2019).

2.4.1. Evaluarea compoziției la echilibru chimic pentru procesul ETB într-o singură etapă

Caracteristicile sistemului de reacție la echilibru vor fi evaluate folosind schema de reacție propusă de Da Ros et al. (2017-b) (Tabelul 2.1). În calcule au fost aleși drept compuși model trans-crotonaldehida și izo-butena, având în vedere stabilitatea lor mai mare în raport cu ceilalți izomeri (Da Ros et al., 2016; Da Ros et al., 2017-a).

Rezultatele arată că pentru reacțiile R1, R4 și R6 la R8 nu există diferențe semnificative ale valorilor constantelor de echilibru calculate utilizând date din cele două surse (monografia Yaws, respectiv baza de date Aspen Plus), pe intervalul de temperatură de lucru. Cele mai mari diferențe sunt evidențiate pentru reacțiile R2, R3 și R5. Dependențele $K_p(T)$ pentru reacțiile propuse de Da Ros demonstrează că patru dintre ele sunt endoterme (R1, R4, R5 și R7), celelalte trei fiind exoterme (R2, R6 și R8). Diferența majoră apare la reacția R3, pentru care calculele prin cele două metode arată efecte termice opuse. Datele obținute din baza de date Aspen Plus arată un caracter endoterm, în timp ce datele calculate pe baza datelor termodinamice Yaws (Yaws, 1999), evidențiază un caracter ușor exoterm. Comparând valorile constantelor de echilibru pentru reacțiile de consum al etanolului (R1, R4, R6 și R7), se poate observa că, pe intervalul de temperatură de interes practic, cea mai mare valoare o are constanta $K_{p,7}$, corespunzătoare deshidratării etanolului la etilenă.

Tabelul 2.1. Reacțiile chimice luate în considerare propuse de către Da Ros et al. (2017-b), respectiv Dussol et al.(2020)

Reacție		Nr.
$C_2H_6O \Leftrightarrow C_2H_4O + H_2$	<i>Ethanol</i> \Leftrightarrow <i>AcH</i> + H_2	R1 ^(a)
$2C_2H_4O \Leftrightarrow C_4H_8O_2$	$2AcH \Leftrightarrow$ <i>Acetaldol</i>	R2 ^(a)
$C_4H_8O_2 \Leftrightarrow C_4H_6O + H_2O$	<i>Acetaldol</i> \Leftrightarrow <i>Crotonaldehyde</i> + H_2O	R3 ^(a)
$C_4H_6O + C_2H_6O \Leftrightarrow C_4H_8O + C_2H_4O$	<i>Crotonaldehyde</i> + <i>EtOH</i> \Leftrightarrow <i>2-buten-1-ol</i> + <i>AcH</i>	R4 ^(a,b)
$C_4H_8O \Leftrightarrow C_4H_6 + H_2O$	<i>2-buten-1-ol</i> \Leftrightarrow <i>1,3-BD</i> + H_2O	R5 ^(a,b)
$2C_2H_6O \Leftrightarrow C_4H_{10}O + H_2O$	$2EtOH \Leftrightarrow$ <i>DEE</i> + H_2O	R6 ^(a,b)
$C_2H_6O \Leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$	<i>EtOH</i> \Leftrightarrow <i>Ethylene</i> + H_2O	R7 ^(a,b)
$2C_2H_4 \Leftrightarrow C_4H_8$	$2Ethylene \Leftrightarrow$ <i>Butene</i>	R8 ^(a)
$2C_2H_4O \Leftrightarrow C_4H_6O + H_2O$	$2AcH \Leftrightarrow$ <i>Crotonaldehyde</i> + H_2O	R9 ^(b)
$2C_2H_4O \Leftrightarrow C_4H_6O + H_2O$	$2AcH \Leftrightarrow$ <i>MVK</i> + H_2O	R10 ^(b)
$C_4H_6O + C_2H_6O \Leftrightarrow C_4H_8O + C_2H_4O$	<i>MVK</i> + <i>EtOH</i> \Leftrightarrow <i>3-buten-2-ol</i> + <i>AcH</i>	R11 ^(b)
$C_4H_8O \Leftrightarrow C_4H_6 + H_2O$	<i>3-buten-2-ol</i> \Leftrightarrow <i>1,3-BD</i> + H_2O	R12 ^(b)
$C_4H_8O \Leftrightarrow C_4H_8O$	<i>2-buten-1-ol</i> \Leftrightarrow <i>Butanal</i>	R13 ^(b)
$C_4H_8O \Leftrightarrow C_4H_8O$	<i>3-buten-2-ol</i> \Leftrightarrow <i>MEK</i>	R14 ^(b)
$C_4H_8O + C_2H_6O \Leftrightarrow C_4H_{10}O + C_2H_4O$	<i>Butanal</i> + <i>EtOH</i> \Leftrightarrow <i>1-Butanol</i> + <i>AcH</i>	R15 ^(b)
$C_4H_8O + C_2H_6O \Leftrightarrow C_4H_{10}O + C_2H_4O$	<i>MEK</i> + <i>EtOH</i> \Leftrightarrow <i>2-Butanol</i> + <i>AcH</i>	R16 ^(b)
$C_4H_{10}O \Leftrightarrow C_4H_8 + H_2O$	<i>1-Butanol</i> \Leftrightarrow <i>1-Butene</i> + H_2O	R17 ^(b)
$C_4H_{10}O \Leftrightarrow C_4H_8 + H_2O$	<i>2-Butanol</i> \Leftrightarrow <i>2-Butene</i> + H_2O	R18 ^(b)
$2C_2H_4O \Leftrightarrow C_4H_8O_2$	$2AcH \Leftrightarrow$ <i>Ethylacetate</i>	R19 ^(b)
$2C_2H_4O \Leftrightarrow C_3H_6O + CH_2O$	$2AcH \Leftrightarrow$ <i>Acetone</i> + <i>Formaldehyde</i>	R20 ^(b)
$CH_2O + 2C_2H_6O \Leftrightarrow C_3H_6 + 2H_2O + C_2H_4O$	<i>Formaldehyde</i> + $2EtOH \Leftrightarrow$ <i>Propene</i> + $2H_2O$ + <i>AcH</i>	R21 ^(b)
$C_3H_6O + C_2H_6O \Leftrightarrow C_3H_6 + AcH + H_2O$	<i>Acetone</i> + <i>EtOH</i> \Leftrightarrow C_3H_6 + <i>AcH</i> + H_2O	R22 ^(b)
$C_3H_6O + C_2H_6O \Leftrightarrow C_5H_8 + 2H_2O$	<i>Acetone</i> + <i>EtOH</i> \Leftrightarrow <i>Pentadiene</i> + $2H_2O$	R23 ^(b)
$2C_2H_4O + C_2H_6O \Leftrightarrow C_6H_8 + 3H_2O$	$2AcH + EtOH \Leftrightarrow$ <i>Hexatriene</i> + $3H_2O$	R24 ^(b)

^(a) Schema de reacție Da Ros; ^(b) Schema de reacție Dussol

În consecință, o fracțiune importantă a etanolului este de așteptat să fie transformată în etilenă, limitând randamentul de 1,3-BD obținut la echilibru chimic.

Diferențele dintre valorile calculate ale constantelor de echilibru sunt explicate prin diferențele dintre valorile entalpiilor de formare, entalpiilor libere de formare și, respectiv, căldurile molare pentru compușii chimici.

Pentru evaluarea compoziției la echilibru chimic pe baza schemei de reacție propusă de Da Ros et al. (2017-b), calculele au fost efectuate considerând o stare inițială formată din etanol pur, pentru un interval de temperatură cuprins între 120 – 500 °C. Calculul a constat în principal în rezolvarea numerică a unui sistem de ecuații algebrice neliniare care definesc relațiile existente între constantele de echilibru și gradele de avansare ale celor opt reacții R1 la R8. Datorită diferențelor mari dintre valorile constantelor de echilibru, au apărut unele dificultăți de convergență în calculul numeric al soluției. Acestea au fost ocolite prin utilizarea unei metode de continuare, făcând iterații pe valorile constantelor de echilibru, plecând de la valori apropiate între ele, ce nu introduc dificultăți de convergență.

Dependențele de temperatură ale conversiei etanolului la starea de echilibru și ale selectivității în cei mai importanți produși de reacție sunt reprezentate în figurile 2.5 (A la F), pentru ambele seturi de date termodinamice luate în considerare în acest studiu.

Dependența de temperatură a conversiei la echilibru a etanolului arată că aceasta este practic totală ($>0,9998$) pe tot intervalul de temperatură considerat (Figura. 2.5-A). Este interesant de observat apariția unui minim al conversiei la echilibru în jurul temperaturii de 325 °C. Practic, această variație în conversia etanolului este nesemnificativă deoarece corespunde unei scăderi de doar 0,001%. Minimul apare întrucât la temperaturi scăzute predomină influența esterificării etanolului (exotermă), în timp ce la temperaturi mai ridicate, predomină reacțiile endoterme de deshidratare și, respectiv, de dehidrogenare a etanolului. Acest lucru poate fi evidențiat și de evoluția selectivității eterului dietilic (Figura. 2.5-D).

Cu toate că diferențele între constantele de echilibru evidențiate în Figura 2.3 sunt semnificative, acestea nu induc o schimbare importantă în compoziția amestecului la echilibru pe intervalele de parametri studiate.

Deoarece schema de reacție a lui Da Ros include transformări alternative ale etanolului în dietil eter și etilenă, valoarea maximă atinsă a selectivității 1,3-BD este 0,09, la temperatura maximă de 500 °C (Fig. 2.5-B). De asemenea, randamentul în 1,3-BD este practic egal cu selectivitatea

1,3-BD, deoarece conversia etanolului este practic totală. Concluzia este că reacțiile secundare R6, R7 și R8, luate în considerare în schema de reacție Da Ros, consumă etanol în paralel cu dehidrogenarea la acetaldehidă, astfel că produsele ce se obțin cu selectivități la echilibru mai mari sunt etilena și izo-butenă (figurile 2.5 E și F).

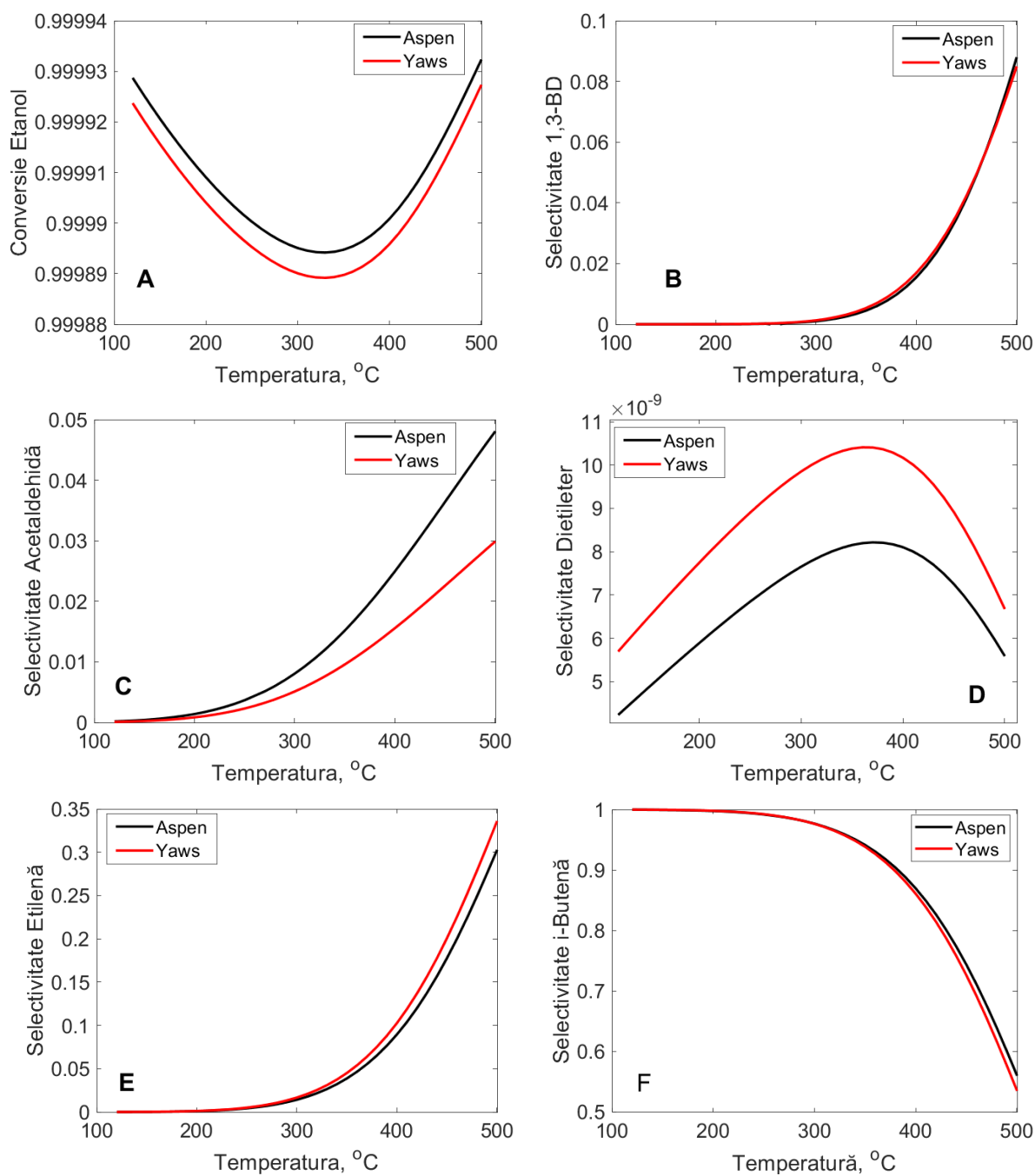


Figura 2.5. Dependența de temperatură a conversiei etanolului (A) și selectivitățile în 1,3-BD (B), acetaldehidă (C), dietileter (D), etilenă (E) și izo-butenă (F) la echilibru chimic

La temperaturi sub 300 °C se formează o cantitate semnificativă de izo-butenă, selectivitatea calculată fiind apropiată de 1,0. După această temperatură, selectivitatea în izo-butenă scade ușor până la 0,55, la temperaturi de 500 °C. La temperatură mai ridicată, etilena pare a fi produsul cel mai stabil termodinamic (pe măsură ce constanta de echilibru a reacției R8 devine foarte mică), randamentul de 1,3-BD fiind considerabil mai scăzut atunci când deshidratarea etanolului în etilenă este inclusă în analiza termodinamică. Când temperatura crește de la 300 la 450 °C, valoarea selectivității etilenei crește de la 0,025 la 0,35 (Figura 2.5E).

Este demn de subliniat că neglijarea reacțiilor secundare în calculul de echilibru al procesului ETB într-o singură treaptă (adică luarea în considerare doar a reacțiilor principale R1 la R5), duce la un randament 1,3-BD de 96,5 %. Această scădere importantă a randamentului în 1,3-BD, indusă de reacțiile secundare, se explică, așa cum s-a sugerat deja, prin valorile relativ mai mari ale constantelor de echilibru. De asemenea, este important de subliniat că randamentele în 1,3-BD obținute experimental ce depășesc în anumite cazuri 70 %, sunt mult mai mari decât cele calculate la echilibru, acest rezultat dovedind că procesele experimentale au loc departe de echilibru, sub un control cinetic, dependent de performanțele catalizatorului.

2.4.2. Evaluarea compoziției la echilibru chimic pentru procesul ETB în două etape

O schemă de reacție destul de complexă pentru sinteza 1,3-BD din amestecul de acetaldehidă-etanol a fost propusă recent de Dussol et al. (2020) (denumită în continuare schema Dussol). Această schemă este definită de reacțiile R4-R7 și R9-R24 din Tabelul 2.1.

2.4.2.2. Evaluarea compoziției de echilibru

Conversia globală și selectivitățile compuşilor chimici pentru procesul în două etape au fost calculate din relațiile (2.23):

$$X_{Global} = 1 - \frac{n_{EtOH} + n_{AcH}}{n_{EtOH,0} + n_{AcH,0}}; \sigma_{j/EtOH} = \frac{n_{C,j}}{n_{C,EtOH/AcH}} \cdot \frac{n_j - n_{j,0}}{n_{EtOH,0} + n_{AcH,0} - n_{EtOH} - n_{AcH}} \quad (2.23)$$

Unde: $n_{C,j}$ și $n_{C,EtOH/AcH}$ reprezintă numărul de atomi de carbon din produsul j și, respectiv, reactanții principali (etanol și acetaldehidă); n_j , n_{EtOH} , n_{AcH} – numărul de moli de produs j, etanol și acetaldehidă la echilibru; $n_{j,0}$, $n_{EtOH,0}$, $n_{AcH,0}$ – numărul de moli de produs j, etanol și acetaldehidă în amestecul inițial.

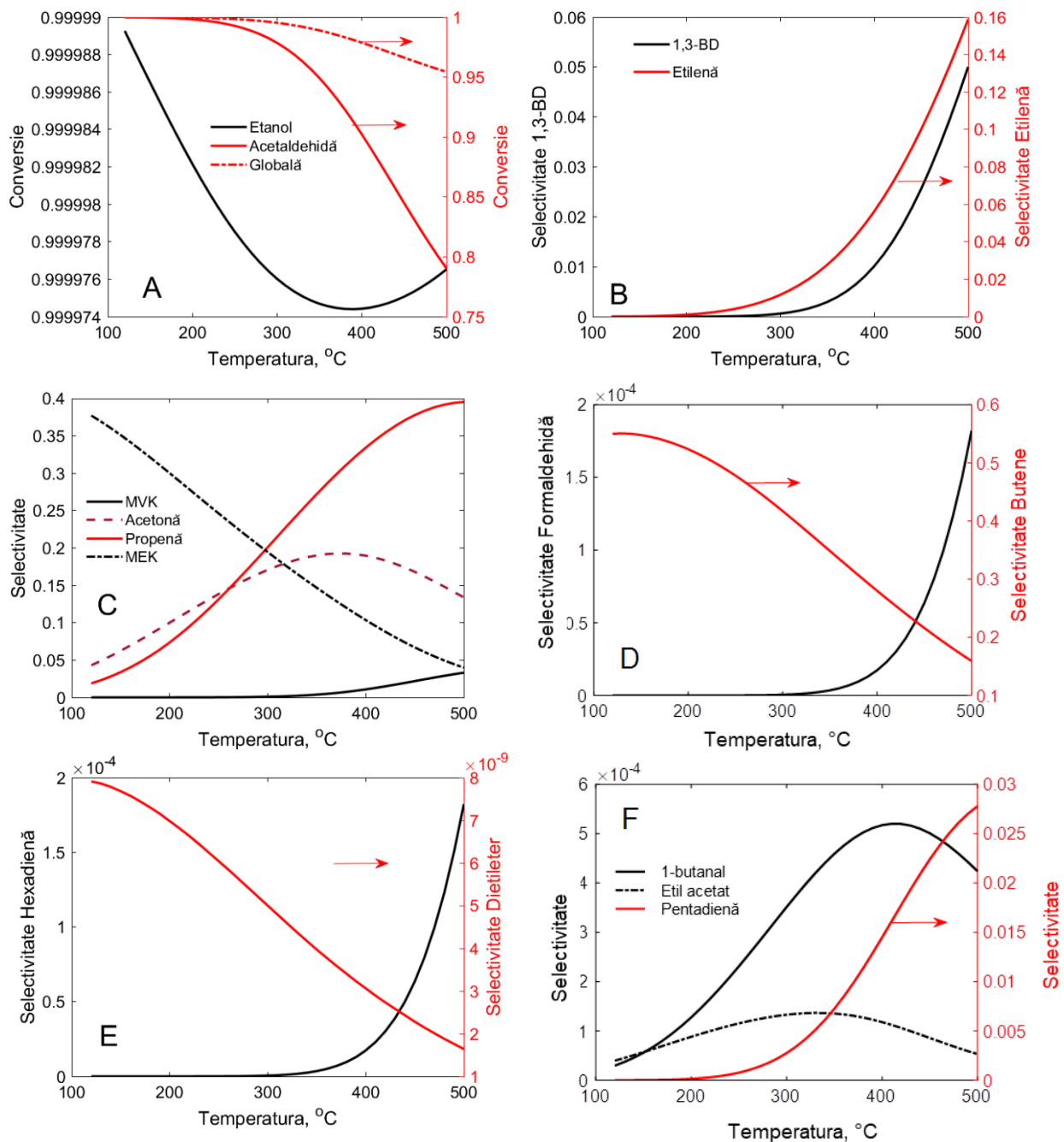


Figura 2.10. Caracteristicile transformării de echilibru, calculate folosind schema de reacție propusă de (Dussol et al., 2020)

Dependențele de temperatură ale conversiei etanolului, conversiei acetaldehidei și conversiei globale, precum și valorile selectivității în diferite produse, calculate pe intervalul de temperatură 120 – 500 °C și un raport molar inițial EtOH/AcH de 3,6, sunt prezentate în figurile

2.10. O concluzie care poate fi trasă analizând rezultatele din aceasta figura este că selectivitatea 1,3-BD la echilibru în este foarte scăzută (sub 5 % pe intervalul de temperatură considerat), în comparație cu valorile experimentale raportate în studiul lui Dussol et al. (2020). Acest lucru demonstrează din nou că procesul experimental are loc în regim cinetic fără o influență termodinamică semnificativă. Conversia EtOH calculată este practic totală, în timp ce conversia acetaldehidei (AcH) scade până la aproximativ 80% (Figura 2.10-A), arătând că la temperaturi mai ridicate predomină influența reacțiilor exoterme ale consumului de AcH.

În plus, apare un minim în conversia etanolului în jurul temperaturii de 390 °C. Apariția acestui minim se explică prin predominanța reacțiilor exoterme pe primul interval de temperatură (condensarea acetaldehidei în acetaldol, transformarea acetaldehidei în acetat de etil, izomerizări ale 2-buten-1-olului și respectiv 3-buten-2-olului) și a celor endoterme pe a doua zonă a intervalului de temperatură. Profilele de selectivitate prezentate în Figura 2.10 evidențiază faptul că, dintre reacțiile exoterme care controlează conversia etanolului la temperaturi mai mici de 390 °C, cea mai mare influență o are reacția de izomerizare a 3-buten-2-ol la MEK. Desigur, această variație a conversiei etanolului este nesemnificativă deoarece corespunde unei scăderi de aproximativ 0,001%. La temperaturi în jur de 300 °C se formează cantități mari de MEK, acetonă și propenă, cu selectivități între 15 – 20 % (Figura 2.10-C) și cantități relativ importante de pentadienă (selectivitate aproximativ 1,5 %) (Figura 2.10-F).

Ceilalți produși intermediari se formează în cantități destul de mici în amestecul de echilibru (etilenă, MVK, formaldehidă, butene, hexatrienă, 1-butanal, acetat de etil și DEE). Când temperatura crește spre 500 °C, produșii principali sunt hidrocarburile nesaturate (butene, pentadienă și propenă), arătând că reacțiile în care se formează acești compuși sunt mai degrabă ireversibile.

3. CINETICA PROCESULUI DE TRANSFORMARE A ETANOLULUI ÎN 1,3-BUTADIENĂ

După cum este cunoscut, datele cinetice reprezintă unul din elementele esențiale în proiectarea reactorului chimic. În ciuda importanței, numărul studiilor publicate care investighează cinetica procesului de conversie a etanolului la 1,3-BD este foarte redus.

Majoritatea studiilor publicate, ce propun modele cinetice pentru procesul ETB, au apărut în ultimul deceniu. Din păcate, nu există modele cinetice publicate pentru toți catalizatorii cu performanțele cele mai bune, cunoscuți din literatură.

O altă problemă legată de cinetica transformării ETB o reprezintă lipsa studiilor cuprinzătoare, referitoare la fenomenul de dezactivare a catalizatorilor. Puținele investigații publicate nu oferă informații suficiente legate de cinetica dezactivării, referindu-se la durate relativ mici de operare și condiții de lucru specifice instalațiilor la scară de laborator. Din acest motiv, subiectul dezactivării catalizatorilor specifici transformării ETB nu va fi abordat în această lucrare.

În cele ce urmează, vor fi prezentate studiile cinetice publicate, atât pentru procesul într-o singură treaptă, cât și pentru cel în două trepte, acestea fiind utile mai ales pentru analiza și proiectarea reactoarelor, însă și pentru unele calcule termodinamice.

3.1.2. Studiul cinetic publicat de către Da Ros et al.

Da Ros et al. (2017-b) au realizat un studiu cinetic aprofundat pentru procesul ETB într-o singură treaptă, în prezența catalizatorului $K_2O:ZrO_2:ZnO/MgO-SiO_2$ (particule mai mici de 200 μm) într-un reactor cu strat fix (în tub de cuarț), reactorul fiind alimentat cu un amestec de etanol și gaz inert. Temperatura de reacție (T) a fost variată între 300 și 400 °C iar WHSV (în raport cu etanolul), în intervalul 0,3-2,5 h^{-1} , prin modificarea debitului de etanol (menținând fixe masa catalizatorului și debitul de inert). Acest mod de lucru a condus la variații simultane, atât pentru timpul de reacție, cât și pentru compoziția amestecului de alimentare. S-a lucrat la fracții molare ale etanolului în alimentare, între 0,41 și 0,85 iar timpul de contact (calculat ca raport între volumul catalizatorului și debitul total de gaz la condițiile de reacție) a variat de la 1,3 la 5,3 s. Reacțiile luate în considerare de către autori sunt prezentate în Tabelul 3.2-a, iar rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 3.2-b.

3.3. Dezvoltarea unui model cinetic pentru transformarea etanolului în butadienă într-o singură treaptă pe baza datelor publicate de către Da Ros et al.

În prezenta lucrare, s-a dezvoltat un model cinetic relativ simplu pentru transformarea directă a etanolului în 1,3-BD, utilizând datele experimentale publicate de către Da Ros et al. (2017-b). Pe baza schemei de reacție propusă de către autori (conforma cu mecanismul

Toussaint-Kagan), s-au propus expresii ale vitezelor de reacție de tip produse de puteri. Pentru a aprecia gradele de reversibilitate ale reacțiilor luate în considerare, au fost folosite constantele de echilibru chimic $K_{p,i}$, obținute în studiul prezentat în capitolul 2 al acestei lucrări, în ipoteza comportamentului ideal al amestecului de reacție.

Cele șapte expresii ale vitezelor de reacție prezentate în Tabelul 3.10 includ 14 parametri Arrhenius necunoscuți, k_{m1} , k_{m2} ,... k_{m7} , E_1 , E_2 ,... E_7 .

Pentru estimarea valorilor acestor parametri s-a aplicat metoda celor mai mici pătrate, folosind datele experimentale prezentate în Tabelul 3.2-b. Aceste date includ un set de valori măsurate pentru conversia etanolului, randamentul în 1,3-BD, selectivitățile unor produși (1,3-BD, acetaldehidă, etenă, dietileter și butenă) respectiv productivitatea 1,3-BD, pentru 18 experimente, care diferă prin temperatură, sau valorile WHSV.

În Tabelul 3.10 sunt prezentate ecuațiile reacțiilor care descriu procesul de transformare directă a etanolului în 1,3-BD, expresiile de viteză propuse, ale acestora, precum și valorile estimate ale parametrilor împreună cu intervalele lor de încredere cu probabilitatea 95 %.

Calcululele de estimare au fost efectuate cu un program de calcul scris în limbajul Matlab, utilizând funcția *lsqcurvefit*.

Energia de activare estimată în această lucrare pentru dehidrogenarea etanolului ($E_1=7,4398 \cdot 8,314$ kJ/mol = 61,854 kJ/mol) este în bună concordanță cu valorile determinate experimental de Da Ros et al. (2017-b, Suport Info) pentru consumul de etanol, în intervalul 60,2 și 61,6 kJ/mol (în funcție de compoziția catalizatorului). Acest rezultat ar putea fi explicat prin viteza de reacție scăzută a etapei de dehidrogenare a etanolului, una dintre cele mai lente etape ale procesului ETB. Această caracteristică a etapei de dehidrogenare a etanolului ar putea explica, de asemenea, energia de activare aparentă de 62 kJ/mol determinată de către Da Ros et al. (2017-a, Suport Info) pentru sinteza 1,3-BD.

O comparație a valorilor calculate și experimentale pentru conversia etanolului, randamentul în 1,3-BD și selectivitatea produselor secundare sunt prezentate grafic în figurile 3.2-a - 3.2-d. Diagramele de paritate, prezentate în aceste figuri, relevă o concordanță relativ bună între valorile calculate și cele experimentale, confirmând adecvarea modelului cinetic. O calitate relativ modestă a potrivirii se obține pentru produsele secundare etilenă, dietil eter și butenă, acestea fiind obținute în concentrații relativ mici. Calitatea adecvată a modelului este

susținută și de intervalele de încredere relativ înguste ale valorilor parametrilor și de un coeficient de corelație foarte bun ($r = 0,99$).

Tabelul 3.10. Expresiile vitezelor de reacție și intervalele de variație a parametrilor la un grad de încredere 95 %

i	Reacția	Viteza de reacție	$k_i = k_{m,i} \exp\left[\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right]; T_m = 626K$	
			$k_{m,i}^{(*)}$ kmol/(kg h bar ⁿⁱ)	$E_i/R, K$
R1	C_2H_5OH $\Leftrightarrow C_2H_4O + H_2$	$r_1 = k_1(p_{EtOH} - \frac{p_{AcH}p_{H_2}}{K_{p1}})$	$4,025 \cdot 10^{-3} (1 \pm 0,0006)$	$7439,8(1 \pm 0,0012)$
R2	$2C_2H_5OH$ $\Leftrightarrow C_4H_{10}O + H_2O$	$r_2 = k_2(p_{EtOH}^2 - \frac{p_{DEE}p_{H_2O}}{K_{p1}})$	$3,826 \cdot 10^{-4} (1 \pm 0,012)$	$6638,2(1 \pm 0,0095)$
R3	C_2H_5OH $\Rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$r_3 = k_3p_{EtOH}$	$5,921 \cdot 10^{-4} (1 \pm 0,0098)$	$1324,5(1 \pm 0,051)$
R4	$2C_2H_4 \Rightarrow C_4H_8$	$r_4 = k_4p_{C_2H_4}^2$	$17,253(1 \pm 0,005)$	$3008,3(1 \pm 0,019)$
R5	$2C_2H_4O$ $\Leftrightarrow C_4H_6O + H_2O$	$r_5 = k_5(p_{AcH}^2 - \frac{p_{C_4H_6O}p_{H_2O}}{K_{p5}})$	$11,312(1 \pm 0,0016)$	$4005,8(1 \pm 0,0055)$
R6	$C_4H_6O + C_2H_5OH$ $\Rightarrow C_4H_6 +$ $+ C_2H_4O + H_2O$	$r_6 = k_6p_{EtOH}p_{C_4H_6O}$	$503,75(1 \pm 0,013)$	$1018,2(1 \pm 0,034)$
R7	$C_4H_{10}O$ $\Rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$	$r_7 = k_7p_{DEE}$	$5,839 \cdot 10^{-2}(1 \pm 0,023)$	$13655(1 \pm 0,018)$

Indicii utilizați în expresiile de viteză: AcH- acetaldehidă; EtOH- etanol; crotA-aldehidă crotonică; DEE- dietileter.

4. ANALIZA PRIN MODELARE ȘI SIMULARE A PERFORMANȚELOR REACTOARELOR CATALITICE CU STRAT FIX, ÎN PROCESUL DE SINTEZĂ A BUTADIENEI DIN ETANOL ÎNTR-O SINGURĂ TREAPTĂ

În cadrul acestui capitol este prezentat un studiu teoretic, ce utilizează instrumentele modelării matematice și simulării numerice, ale performanțelor reactoarelor cu strat fix de tip multitubular, respectiv multistrat adiabat, în realizarea procesului de transformare directă (Lebedev) a etanolului în butadienă (1,3-BD) pe un catalizator MgO-SiO₂ modificat. Reactorul multitubular este unul dintre cele mai frecvent utilizate reactoare, având două spații separate de

circulație, unul pentru amestecul reactant (de regula în interiorul tuburilor, unde este amplasat și catalizatorul) și al doilea pentru un agent termic, asemănător unui schimbător de căldură multitubular. Acest reactor are avantajul unei intensități relativ mari a transferului de căldură între amestecul de reacție și fluidul termic, un avantaj important pentru procesul ETB analizat, a cărui performanță depinde puternic de temperatura de reacție.

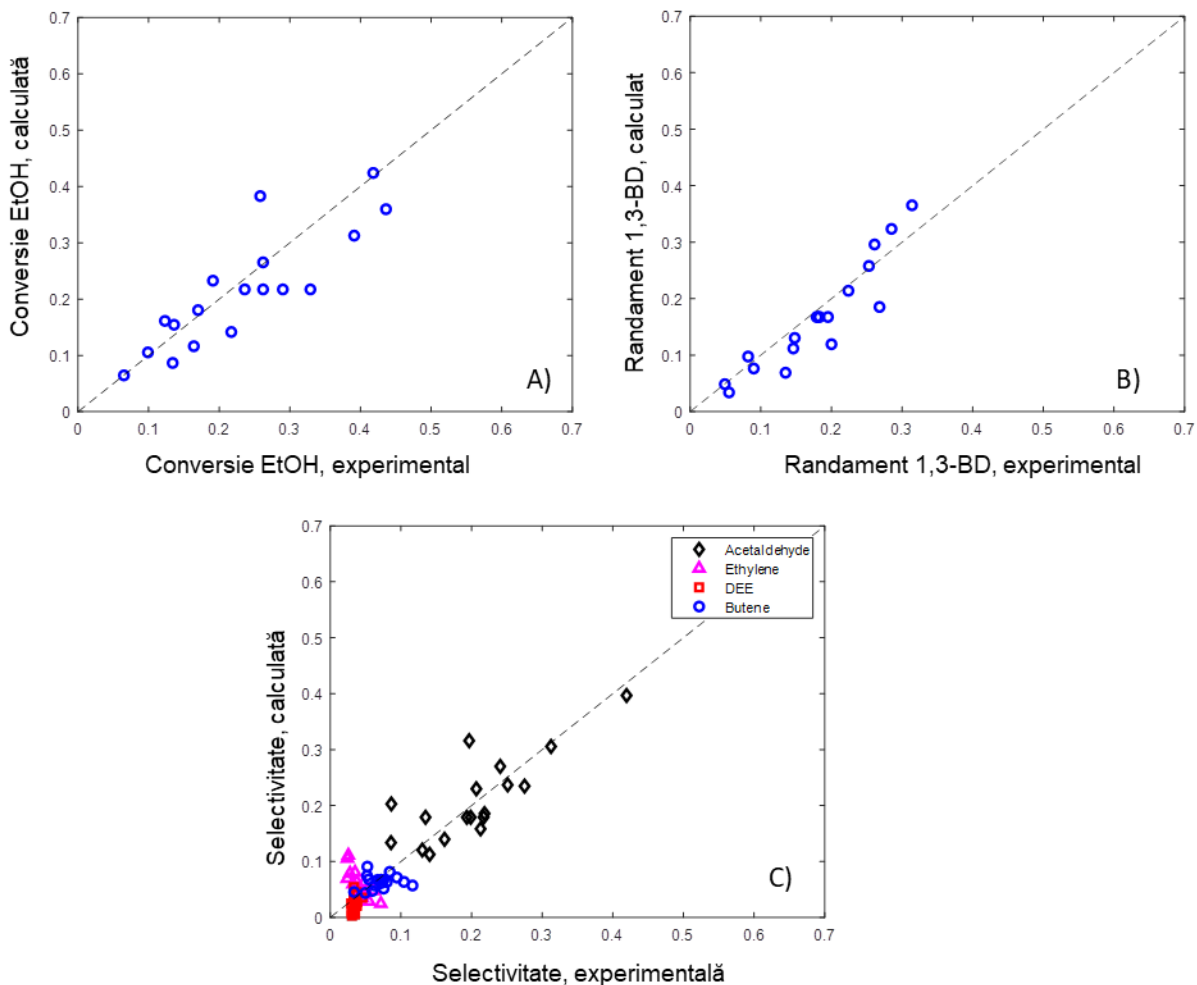


Figura 3.2 Valori calculate versus măsurate pentru: A) conversia etanolului; B) randamentul în butadienă; C) selectivitatea produselor secundare;

O noutate a acestui studiu constă în utilizarea particularităților de transformare chimică la nivelul particulelor de catalizator, drept criterii în proiectarea reactorului catalitic pentru procese chimice complexe.

4.1. Analiza procesului la nivelul granulei de catalizator

Modelarea și simularea procesului la nivelul granulei de catalizator a fost realizată utilizând modelul difuzional de tip Fick și are ca obiectiv analiza evoluțiilor concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în interiorul granulei, precum și evaluarea influenței dimensiunii granulei asupra performanțelor procesului.

În ecuația de bilanț masic la nivelul granulei de catalizator au fost luate în considerare atât difuziunea moleculară cât și difuziunea de tip Knudsen. Ecuația de bilanț masic (4.1) a fost scrisă, în ipoteza geometriei sferice a granulei de catalizator:

$$\frac{D_{efj}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_j}{dr} \right) + r_v^{(j)} = 0, \quad j=1,2,\dots,N_c-1 \quad (4.1)$$

Condiții la limită asociate ecuațiilor (4.1) sunt:

$$r = 0 \quad \frac{dC_j}{dr} = 0 \quad (4.2)$$

$$r = R \quad k_{Gj} \cdot (C_{jG} - C_{js}) = D_{efj} \left(\frac{dC_j}{dr} \right) \quad (4.3)$$

Viteza de formare a speciei j raportată la unitatea de volum de catalizator ($r_v^{(j)}$), este calculată în funcție de vitezele de reacție (r_i):

$$r_v^{(j)} = \rho_p \sum_{i=1}^{N_r} (v_{ij} r_i) \quad (4.16)$$

Influența etapei de difuziune internă, asupra cineticii reacției i , este caracterizată de factorul de eficacitate intern izoterm, calculat cu ajutorul relației (4.17):

$$\eta_i = \frac{\bar{r}_i}{r_{i,s}}, \quad i=1,2,\dots,N_r \quad (4.17)$$

unde: $i = 1, \dots, 7$, numărul de reacții chimice implicate în proces.

Viteza medie de reacție în interiorul granulei, \bar{r}_i , care apare în relația (4.17) este calculată prin medierea vitezelor de reacție pe volumul particulei de catalizator (geometrie sferică):

$$\bar{r}_i = \frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} r_i dV = 3 \int_0^1 x^2 r_i dx; \quad x = \frac{r}{R_p} \quad (4.18-a)$$

$V = 4\pi r^3/3$ – volumul unui element sferic de granula, de raza r .

Viteza de formare a speciei j , mediată pe unitatea de volum de particulă, poate fi calculată folosind una din cele două expresii alternative din relația (4.18-b).

$$\bar{r}_v^{(j)} = \rho_p \sum_{i=1}^{N_r} (v_{ij} \bar{r}_i) = \frac{S_{\text{ext}}}{V_p} D_{\text{ef},j} \left(\frac{dC_j}{dr} \right)_{r=R_p} \quad (4.18-b)$$

Pentru particule sferice, $S_{\text{ext}}/V_p = 3/R_p$.

Un parametru important, care caracterizează transformarea etanolului într-un punct, este selectivitatea locală, definită ca raportul dintre viteza de transformare a etanolului în 1,3-BD și viteza totală de consumare a etanolului.

$$\sigma_p = \frac{2r_v^{(\text{BD})}}{-r_v^{(\text{EtOH})}} \quad (4.19)$$

Selectivitatea globală la nivelul particulelor de catalizator poate fi calculată cu aceeași relație (4.19), prin înlocuirea vitezelor de reacție, $r_v^{(j)}$, cu valorile lor mediate pe volumul particulei. Valorile gradientilor externi de concentrație și respectiv de temperatură au fost determinate plecând de la ecuațiile de bilanț masic al speciei j în faza solidă, respectiv ecuația de bilanț termic în faza solidă (4.20) și (4.21). Influența etapei de transfer de masa gaz-particula (difuziune externă) este apreciată din valoarea gradientului de concentrație extern, raportat la concentrația reactantului din faza gazoasă:

$$DC = \frac{C_{jS} - C_{jG}}{C_{jG}} = \frac{R_p}{3k_{Gj} C_{jG}} \bar{r}_v^{(j)} \quad (4.20)$$

Unde: C_{AG} – concentrația etanolului în faza gazoasă externă granulei; C_{AS} – concentrația de etanol la suprafața granulei de catalizator.

Gradientul de temperatura extern, la rândul său este o măsură a rezistenței la transferul de căldură gaz-particula și poate fi calculat din expresia:

$$DT = T - T_s = \frac{R_p \rho_p \sum_{i=1}^{N_r} (\Delta H_{Ri} \bar{r}_i)}{3\alpha_{GS}} \quad (4.21)$$

Ipoteza izotermicității particulei de catalizator este evaluată aproximativ prin utilizarea criteriului Weisz-Prater.

Viteza de consumare a etanolului prezintă diferite forme de evoluție radială în particulă, funcție de poziția acesteia în stratul catalitic (figura 4.5-A). În particulele de catalizator din imediata

vecinătate a secțiunii de alimentare, viteza de consumare a etanolului prezintă un maxim, ca urmare a evoluțiilor vitezelor de reacție care implică consumul de etanol (R1, R2, R3 și R6). În particulele aflate în zona de ieșire a stratului catalitic, viteza de consumare a etanolului este continuu descrescătoare spre centrul granulei și este semnificativ mai scăzută, consecință a concentrației mai mici de etanol în faza gazoasă externă. Evoluții similare prezintă și viteza de formare a 1,3-BD (figura 4.5-B).

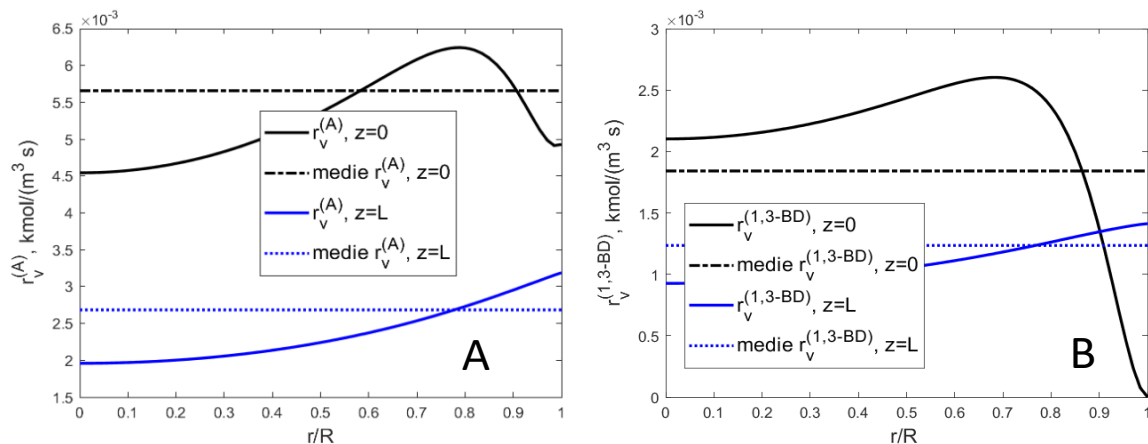


Figura 4.5. Evoluțiile vitezei de transformare a etanolului(A) în interiorul granulei la $z=0$ și $z=z$ (A); Evoluțiile vitezei de formare a 1,3-butadienei (1,3-BD) în interiorul granulei la $z=0$ și $z=z$ (B)

După cum se știe, efectul limitativ al difuziei speciilor în interiorul particulelor de catalizator, asupra vitezei de reacție, crește odată cu dimensiunea particulelor, astfel ca este de așteptat ca selectivitatea în 1,3-BD să fie de asemenea dependentă și de dimensiunea particulelor. Dependența vitezei medii de consumare a etanolului și respectiv de formare a 1,3-BD, de dimensiunea particulelor, sunt prezentate în figura 4.6-A, pentru două concentrații de etanol în alimentare.

Toate aceste dependențe prezintă un maxim la diametre relativ mici ale particulelor: viteza de consumare a etanolului prezintă un maxim în jur de $d_p=2$ mm, respectiv viteza de formare a 1,3-BD în jurul diametrului $d_p=3$ mm. Apariția maximului în evoluțiile vitezelor medii de reacție funcție de dimensiunea particulelor este explicată matematic, folosind a doua expresie a vitezei medii de formare, dată în relația (4.18-b). Astfel, raportul S_{ext}/V_p scade odată cu creșterea dimensiunii particulelor, în timp ce fluxul molar (gradientul de concentrație) crește odată cu dimensiunea particulelor (figura 4.6-B). Produsul acestora, trece printr-un maxim. Din punct de

vedere fizico-chimic, apariția maximelor este explicabilă prin influența fenomenului de difuziune asupra concentrațiilor produșilor intermediari, în interiorul particulei de catalizator.

În granulele de dimensiuni mici, datorită rezistenței mici a granulei poroase la transportul difuzional (distanței mici de transport prin difuziune), produșii intermediari difuzează mai ușor, stabilindu-se concentrații mici ale acestora în interiorul particulei și, în consecință, viteze mai mici de formare a butadienei. Acest fenomen, dublat de scăderea concentrației de etanol în granulă, explică, de asemenea, creșterea selectivității transformării etanolului în butadienă, odată cu creșterea dimensiunii granulei (Figura 4.6-B). Acest rezultat demonstrează că influența vitezelor reacțiilor secundare (care apar în paralel cu cele principale) se diminuează odată cu creșterea dimensiunii particulelor. Rezultatele prezentate în figura 4.6 justifică alegerea unei granule de catalizator având diametrul de 3 mm ce asigură obținerea unor viteze de reacție relativ mari și o selectivitate a 1,3-BD bună. În același timp, corespunde și unei căderi de presiune relativ scăzute în stratul catalitic (vezi paragraful următor).

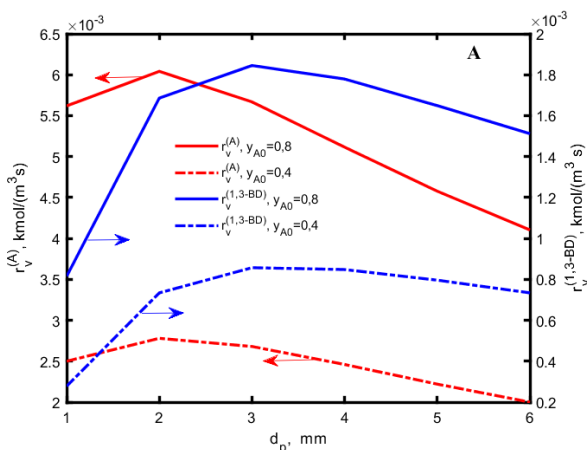


Figura 4.6-A. Evoluțiile vitezei medii de transformare a etanolului(A) și formare a 1,3-BD funcție de diametrul particulei ($z=0$) y_{A0} -fracția molară a etanolului în alimentare

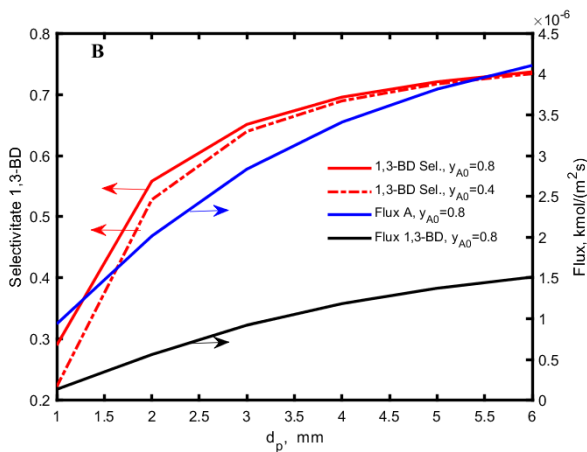


Figura 4.6-B. Evoluțiile selectivității în 1,3-BD și a fluxurilor molare de etanol (A) respectiv 1,3-BD la suprafața externă a particulelor, funcție de diametrul particulei ($z=0$).

4.2. Analiza transformării la nivelul stratului, în reactoare cu strat fix de tip multitubular

În dezvoltarea modelului matematic pentru reactorul cu strat fix multitubular, au fost adoptate următoarele ipoteze privind desfășurarea procesului catalitic ETB:

- Având în vedere presiunea de lucru scăzută și temperaturile relativ ridicate, comportamentul amestecului de reacție este considerat ideal.
- Amestecarea axială a fazei gazoase în stratul catalitic a fost neglijată, având în vedere viteza relativ mare a gazului și raportul mare dintre lungimea stratului catalitic și diametrul particulei, $L/d_p > 50$ (Froment et al., 2011).
- În modelarea procesului la nivelul particulei de catalizator a fost utilizată teoria Fick a difuziunii.
- Particula de catalizator este considerată izotermă, ipoteză susținută de efectul termic moderat al procesului de sinteză 1,3-BD, dimensiunea relativ mică a particulelor de catalizator și, respectiv, o viteză moderată de transformare a etanolului. Această ipoteză a fost confirmată și prin aplicarea criteriului Weisz-Prater (vezi paragraful anterior).
- Se neglijează gradientii radiali de căldură și masă în stratul catalitic, această ipoteză fiind susținută și de caracterul endotermic moderat al transformării chimice.
- Agentul termic utilizat în reactor este constituit, fie din Dowtherm A lichid (mai rezistent la murdărirea țevilor) fie din vapori saturați Dowtherm A la 400 °C, la care singura entalpie de vapori cedată în reactor este cea latentă de condensare (fără subrăcirea condensului).
- Activitatea catalizatorului este considerată constantă (regim staționar).
- Parametrii de funcționare (variabile independente de proces) au fost menținuți în limitele prezentate în studiul experimental al lui Da Ros et al.(2017-b), utilizat în dezvoltarea modelului cinetic.

4.2.1 Modelul matematic eterogen unidimensional ideal

În cadrul acestui model se iau în considerare: (i) transportul de proprietate în direcție axială prin mecanism convectiv; (ii) gradientii de concentrație și temperatură interfazici și gradientul de concentrație intraparticulă. Modelul este constituit din ecuații de bilanț masic și termic scrise pentru faza gazoasă, precum și ecuații de bilanț masic și termic pentru faza solidă. La acestea se adaugă o ecuație de calcul a variației presiunii, în faza gazoasă, în lungul stratului catalitic.

Ecuațiile de bilanț pentru faza gazoasă

În conformitate cu ipoteza prezentată mai sus, ecuațiile de bilanț masic pentru speciile chimice în faza gazoasă pot fi scrise sub forma care descrie evoluția gradelor de avansare în lungul stratului catalitic :

$$\frac{d\xi_{m,i}}{dz} = \frac{\rho_{str}}{\dot{D}_m} \cdot \bar{r}_i; \quad i = 1, \dots, 7 \quad (4.23)$$

În mod similar, evoluția temperaturii în lungul stratului catalitic este descrisă de ecuația de bilanț termic în faza de gazoasă:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\frac{4}{d_t} K_T (T_a - T) - \rho_{str} \sum_{i=1}^{Nr} (\bar{r}_i \Delta H_{Ri})}{\dot{D}_m c_p} \quad (4.24)$$

Pentru cazul în care agentul termic este lichid, modelul matematic include și o ecuație de bilanț termic pentru spațiul intertubular (de circulație a agentului termic):

$$\frac{dT_a}{dz} = - \frac{N_t \pi d_t K_T (T_a - T)}{D_{ma} c_{pa}}, \quad z = 0, \quad T_a = T_{a,0} \quad (4.28)$$

Pentru a exprima căderea de presiune s-a utilizat ecuația Ergun :

$$\frac{dp}{dz} = -f \cdot \frac{u_0^2 \cdot \rho_{vap}}{d_p} \quad (4.29)$$

Bilanțul masic al speciei j pe o granulă de catalizator (4.20), poate fi transpusă în forma:

$$S_{ext} k_{Gj} (C_{jS} - C_{jG}) = V_p \bar{r}_v^{(j)}; \quad j=1, 2, \dots, N_c-1 \quad (4.35)$$

În mod similar ecuația de bilanț termic pentru particula (4.21) poate fi scrisă în forma:

$$S_{ext} \alpha_{GS} (T - T_s) = V_p \rho_p \sum_{i=1}^{Nr} (\Delta H_{Ri} \bar{r}_i) \quad (4.36)$$

4.2.3. Simularea reactorului multitubular cu strat fix

Modelul matematic al reactorului este descris de sistemul de ecuații (ODE) (4.1), (4.23), (4.24), (4.28) și de ecuațiile algebrice (transcendentale) (4.35) și (4.36).

Sistemul de ecuații diferențiale de ordinul întâi (4.23), (4.24) și (4.28) a fost integrat utilizând funcția Matlab ode15s. În fiecare punct, z, în care s-au evaluat derivatele, au fost integrate și ecuațiile ODE de ordinul doi ale bilanțului în particula (4.1) cu condițiile la limită (4.2) și (4.3) (prin folosirea funcției Matlab bvp5c), și se rezolvă ecuațiile algebrice (4.35) și (4.36) (folosind metoda Newton Raphson). În integrarea sistemului de ecuații ODE (4.1), fiecare ecuație diferențială de ordinul doi a fost înlocuită cu un set echivalent de două ecuații diferențiale de ordinul întâi.

Având în vedere disponibilitatea etanolului la momentul actual, am ales un reactor catalitic de capacitate medie (capacitate nominală de procesare fiind de 3800 kg/h, amestec etanol-gaz

inert cu fracția molară de etanol 0,8). Pentru o viteză spațială, $WHSV=1,3 \text{ h}^{-1}$, aceasta corespunde unei cantități de 2537 kg catalizator, distribuită în țevi cu diametrul interior de 0,04 m și lungime 3 m.

Ca fluid de încălzire, am selectat vaporii saturați Dowtherm A, sub presiunea de 10,7 bar. Proprietățile Dowtherm A sunt publicate pe site-ul producătorului (Fișa tehnică Dowtherm A). Coeficientul de transfer de căldură dintre vaporii Dowtherm în condensare și țevi a fost considerat constant, fiind estimat, folosind relații clasice, $\alpha_e=1650 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ (4.27).

Valorile parametrilor constructivi și operaționali ai reactorului sunt date în Tabelul 4.1. Diametrul particulelor de catalizator a fost selectat având în vedere influența dimensiunii particulelor asupra cineticii reacției și selectivității în 1,3-BD (vezi paragraful anterior).

Tabelul 4.1. Parametri constructivi și de operare nominali utilizați în simularea reactorului multitubular

Parametru	Valoare	Parametru	Valoare
Diametrul particulei sferice de catalizator, d_p	3 mm	Viteza spațială orară (WHSV)	$1,3 \text{ h}^{-1}$
Diametrul porilor (valoare medie)	3,75 nm	Debitul de alimentare D_{m0}	3800 kg/h
Densitatea particulei, ρ_p	$1250 \text{ kg}/\text{m}^3$	Fracția molară de etanol în alimentare, y_{Et0}	0,8
Masa de catalizator	2537 kg	Viteza superficială a amestecului dgazos (secțiunea de alimentare)	0,67 m/s
Diametrul interior al țevii, d_t	4 cm	Debitul de Dowtherm vaporii	1,53 kg/s
Grosimea țevii	3 mm,	Temperatura amestecului în alimentarea reactorului, T_i	673 K
Conductivitatea peretelui	$46.5 \text{ W}/(\text{m K})$	Temperatura agentului termic la intrare, T_a	673 K
Numărul de țevi, N_t	1089	Presiune în alimentare, P_0	1,5 bar
Lungimea stratului catalitic, L	3 m	Diametrul virolei, D_i	2,8 m

Diametrul interior al țevii a fost ales astfel încât să poată fi asigurat un raport între diametrul țevii și diametrul particulelor, mai mare de 10, pentru a limita influența ‚efectului de perete’ asupra curgerii amestecului gazos prin stratul catalitic (Rase, 1977). Lungimea țevilor a fost selectată astfel încât viteza amestecului gazos prin stratul catalitic sa fie suficient de mare. (pentru cantitatea de catalizator și diametrul țevilor, date).

Concentrația de etanol în amestecul de alimentare a reactorului și temperatura de alimentare au fost aceleași în toate simulările (0,80 și respectiv 673 K), reprezentând limitele maxime ale domeniului utilizat în construcția modelului cinetic.

Integrarea ecuațiilor de bilanț (4.1) pentru diferite poziții ale particulelor în stratul catalitic, permite calcularea factorului de eficacitate intern pentru reacțiile chimice, folosind relația (4.17), precum și gradientii externi de concentrație a etanolului și de temperatură, folosind relațiile (4.18-a) și (4.18-b). Pentru primele trei reacții ale modelului cinetic (Tabelul 3.10) valorile factorilor interni de eficacitate sunt semnificativ mai mici decât unitatea, acestea sugerând influența semnificativă a difuziei interne a etanolului, asupra vitezelor de reacție corespunzătoare (figura 4.8-A). De subliniat faptul că curbele factorilor de eficacitate pentru reacțiile R1 și R3 se suprapun destul de strâns. În vecinătatea secțiunii de alimentare, factorii de eficacitate pentru reacțiile R4 la R7 sunt mult mai mari decât unitatea și aproape de unitate în restul stratului (figura 4.8-B).

Aceste rezultate arată că vitezele de reacție corespunzătoare sunt influențate favorabil de difuzia lentă a produșilor intermediari, ceea ce favorizează acumularea acestora în interiorul particulei. Valorile factorilor interni de eficacitate și ale gradientilor externi de concentrație și temperatură sugerează că procesul ETB analizat se caracterizează printr-o cinetică moderat-rapidă.

Gradientii externi de concentrație a etanolului și temperatură, calculați pentru debitul minim de alimentare al amestecului gazos ($D_m=906$ kg/h, corespunzătoare valorii minime WHSV în domeniul de lucru) sunt relativ mici pe tot parcursul stratului catalitic și pot fi neglijați în simulările reactorului (figura 4.9-A). Gradientul de concentrație al etanolului prezintă un minim, care corespunde punctului de minim în evoluția temperaturii, în aceste condiții.

Calcululele de simulare a reactorului multitubular, în condițiile nominale (Tabelul 4.1) au condus la o conversie (fracționară) a etanolului de 0,37 și un randament în 1,3-BD de 0,31 (valoarea selectivității în 1,3-BD este 0,84), așa cum se poate constata din Figura 4.10-A. Aceste rezultate corespund unei producții de 1,3-BD de 602 kg/h sau unei productivități a catalizatorului de 0,237 kg 1,3-BD/(kgcat h).

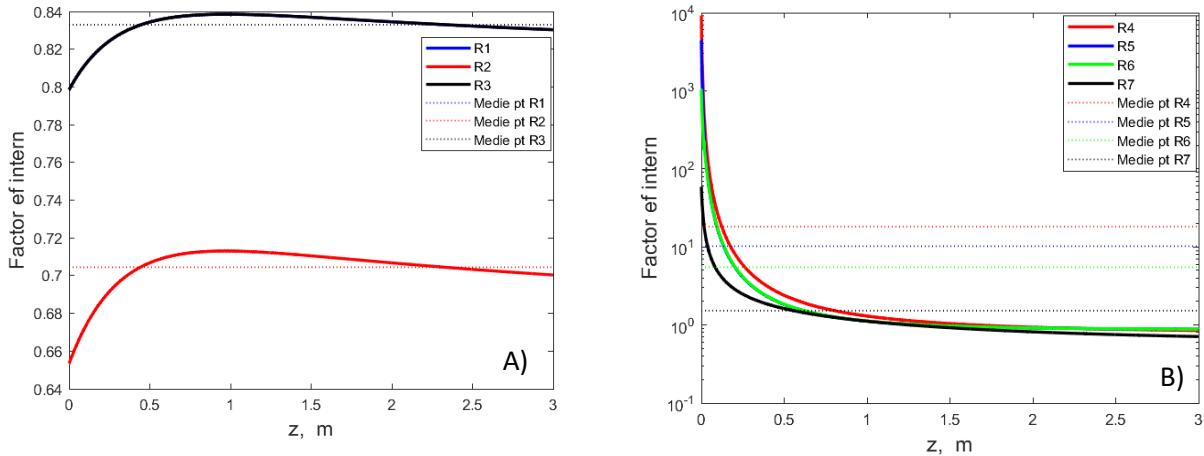


Figura 4.8. Variația factorului de eficacitate intern în lungul stratului catalitic

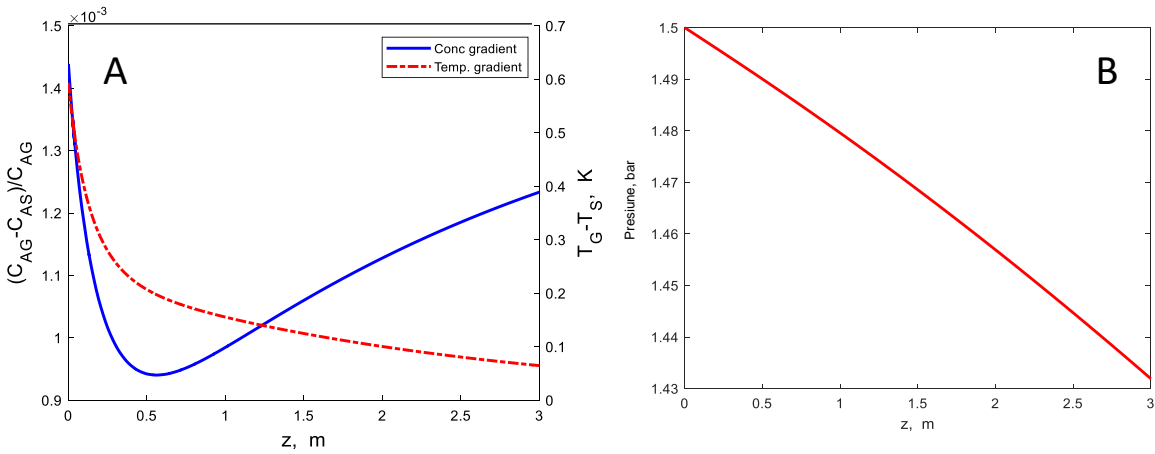


Figura 4.9. Evoluția gradientilor de concentrație și temperatură externi în lungul stratului catalitic(A);Evoluția presiunii în lungul stratului catalitic (B),

Profilul axial de temperatură, împreună cu coeficientul de transfer de căldură dintre stratul catalitic și peretele tubului (α_i) sunt prezentate în figura 4.10-B. Minimul care apare în evoluția temperaturii, specific transformărilor endoterme în interiorul țevilor încălzite, încărcate cu catalizator, indică apariția a două zone, separate prin punctul minim: prima este caracterizată de viteze mari de reacție, unde căldura consumată în transformarea chimică este mai mare decât căldura transferată către stratul catalitic, și a doua zonă, caracterizată de viteze de transformare mai lente, unde căldura consumată este mai mică decât cea transferată către stratul catalitic. Evoluția crescătoare a α_i de-a lungul stratului catalitic este determinată de modificarea compoziției (în special de creșterea concentrației de hidrogen). Scăderea totală a presiunii fazei gazoase de-a lungul stratului catalitic este de $\sim 0,07$ bar (figura 4.9-B).

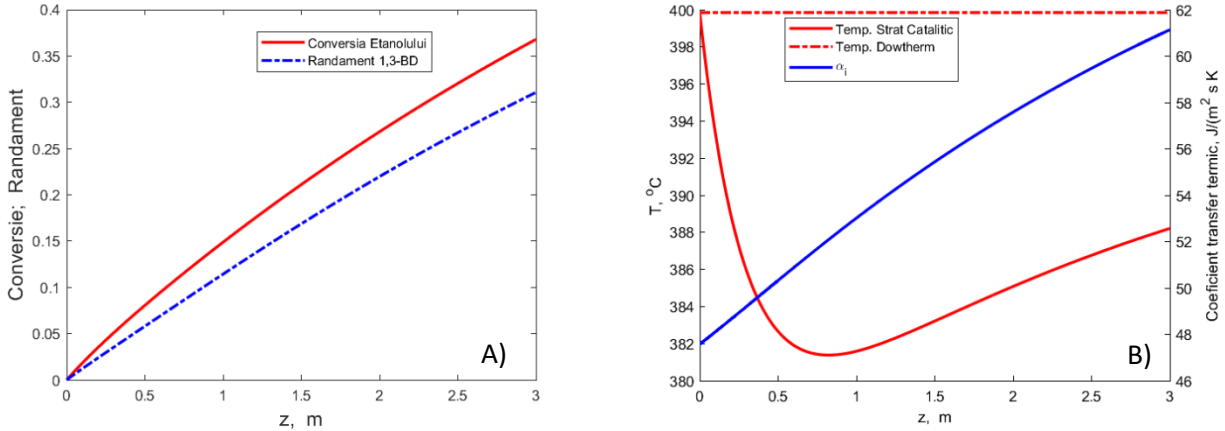


Figura 4.10. Evoluția conversiei etanolului și a randamentului în 1,3-BD în lungul stratului catalitic (A); Evoluția temperaturii amestecului de reacție, temperaturii agentului termic și a coeficientului intern de transfer termic (α_i) (B)

O analiză de sensibilitate a reactorului multitubular

Principalele variabile independente care influențează performanța reactorului sunt viteza de alimentare a amestecului de reacție (D_m), temperatura de alimentare cu gaz (T_0), concentrația de etanol în alimentare ($y_{Et,0}$) și temperatura de intrare a fluidului de încălzire (T_{a0}). Pentru a evalua cantitativ influența lor asupra performanței reactorului, s-au calculat sensibilitățile normalizate (relative) ale randamentului în 1,3-BD (η_{BD}) în raport cu aceste variabile, utilizând relația:

$$S_\theta^y = \frac{\theta}{y} \frac{\partial y}{\partial \theta} \approx \frac{\theta}{y} \frac{\Delta y}{\Delta \theta} = \frac{\Delta y/y}{\Delta \theta/\theta} \quad (4.42)$$

unde, $y = \eta_{BD}$ este randamentul în 1,3-BD și θ este o variabilă independentă (D_m , $y_{Et,0}$, T_0 or T_{a0}). Valoarea selectivității dată de (4.42) reprezintă variația fracționară a lui y , indusă de o variație fracționară dată, a lui θ . De exemplu, considerând o creștere a variabilelor independente, $\Delta\theta/\theta = 0,01$, variația procentuală a randamentului în 1,3- BD la ieșirea din stratul catalitic, raportată la valoarea sa nominală, va fi identică cu selectivitatea normalizată (relația (4.43)):

$$100(\Delta\eta_{BD}/\eta_{BD}) = 100S_\theta^y \Delta\theta/\theta = S_\theta^y \quad (4.43)$$

Valorile numerice ale sensibilității randamentului BD, la ieșirea din reactor, sunt prezentate în Tabelul 4.3, iar profilele corespunzătoare în lungul stratului de catalizator, în figurile 4.13.

După cum s-a observat, randamentul în 1,3-BD este cel mai sensibil la variațiile temperaturii fluidului de încălzire și respectiv de debit, fiind mai puțin sensibil la variația concentrației de etanol în alimentare. Datele din Tabelul 4.2 arată că o creștere a temperaturii agentului de încălzire, cu 1 % (~ 6,7 K), conduce la o creștere a randamentului în 1,3-BD de ~5,8 % raportat la valoarea nominală ($\Delta\eta_{BD} \sim 0,018$). Creșterea vitezei de alimentare a amestecului de reacție (D_m) duce la o scădere a randamentului în 1,3-BD (valori negative ale sensibilității), datorită scăderii timpului de reacție.

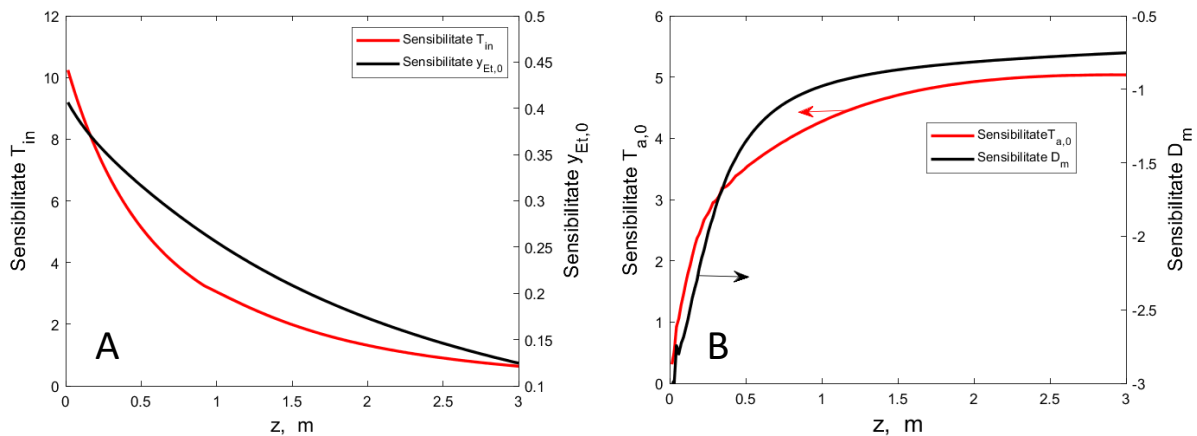


Figura 4.13. Sensibilitatea normalizată a randamentului în 1,3- BD în raport cu temperatura de alimentare și, respectiv, fracția molară de etanol în alimentare (A); Sensibilitatea normalizată a randamentului în 1,3-BD în raport cu temperatura de intrare a fluidului de încălzire și, respectiv, viteza de alimentare a amestecului de reacție (B)

Corelarea factorilor de eficacitate ai reacțiilor cu temperatura din strat

Pentru simplificarea modelului matematic al reactorului catalitic, în vederea reducerii timpului de calcul, importantă în aplicațiile ce presupun un număr mare de iterații, cum sunt calculele de optimizare, au fost propuse corelații funcție de temperatura, ale factorilor de eficacitate, pentru reacțiile R.1 –R3 (Tabel 3.10), corelații ce includ trei parametri, a,b și c:

$$f_i = \frac{\tanh(\varphi_i)}{\varphi_i} \quad (4.44)$$

$$\varphi_i = a_i (k_i + c_i)^{b_i} \quad (4.45)$$

Unde φ este o variabila analoaga modulului Thiele, specific reacțiilor singulare; f_i - factor de eficacitate intern, pentru reacția i .

Pentru reacțiile R.4 –R.7 (Tabel 3.10), la care factorii de eficacitate sunt supraunitari, aceștia s-au considerat egali cu unitatea ($f_i=1$, $i=4,..7$), valoare care predomina pe lungimea stratului catalitic (Figura 4.8). Valorile coeficienților a,b,c pentru estimarea factorilor de eficacitate ai celor trei reacții, sunt prezentate în Tabelul 4.4.

4.3. Studii de optimizare

În continuare vor fi formulate și rezolvate câteva probleme de optimizare pentru reactoarele analizate, de sinteză a butadienei din etanol, în ideea de a determina cea mai adecvată structură a reactorului multistrat și valorile optime ale unor parametri de lucru, în raport cu diferite funcții obiectiv.

4.4.1 Optimizarea reactorului multistrat adiabat

Obiectivul acestui studiu a fost de a determina parametrii constructivi și de operare ai reactoarelor cu strat fix, care conduc la maximizarea unor funcții obiectiv legate direct de performanța reactorului: randamentul în 1,3-BD (F_{ob}), debitul de butadienă (F_{ob1}) și o funcție de natura economică (F_{ob2}):

$$F_{OB} = \eta_{BD} = X_A \sigma_{BD} \quad (4.46)$$

$$F_{OB1} = Dm_A \frac{\eta_{BD} M_{BD}}{2M_A} \quad (4.47)$$

$$F_{OB2} = Dm_A p_{BD} \left(\frac{\eta_{BD} M_{BD}}{2M_A} - \frac{(1 - X_A) C_{sep}}{p_{BD}} \right) \quad (4.48)$$

Unde: Dm_A = Debitul masic de etanol alimentat; M_A = masa molară etanol; M_{BD} = masa molară a 1,3-BD; X = conversia etanolului; C_{sep} = costul separării etanolului netransformat; p_{BD} = prețul de vânzare al 1,3-BD; η_{BD} = randamentul în 1,3-BD.

Optimizarea s-a efectuat pentru aceeași masă de catalizator, distribuit în mai multe straturi operate adiabat. Pentru varianta cu încălzire directă, variabilele de decizie sunt: fracțiile de debit injectate între starturile catalitice (f_{bk} , $k=1,2,..$), debitul total de amestec și lungimile straturilor catalitice. Optimizarea reactorului cu încălzire indirectă, ia în considerare ca variabile de decizie,

debitul total de amestec, temperaturile amestecului alimentat pe fiecare strat catalitic ($T_{0,k}$, $k = 1,2,..$) și lungimile straturilor catalitice.

Studiu de optimizare având ca funcție obiectiv randamentul

Problema de optimizare a fost rezolvată pentru cele două variante constructive (încălzire directă și respectiv încălzire indirectă) în vederea evaluării eficienței acestora în maximizarea randamentului în 1,3-BD.

i) Reactorul adiabat cu încălzire directă

Intervalele variabilelor de decizie luate în considerație în studiul nostru sunt:

- Frațiile de debit: $0 \leq f_{bk} \leq 1$. La primul strat, restricția este $0.2 \leq f_{b1} \leq 1$, spre a evita debite excesiv de mici în acest strat, ce conduc la complicații de calcul.
- Lungimea straturilor catalitice: $0.2 \leq Z_i \leq 3$, (m)
- Debitul de amestec alimentat: $870 \leq D_m \leq 7355$, kg/h.

S-a propus o lungime minima a straturilor catalitice, pentru a menține valabilitatea ipotezei de neglijare a amestecării axiale ($Z_i/d_p > 50$). Au fost efectuate calcule de optimizare, în care catalizatorul este repartizat în 2,3 sau 4 straturi. Rezultatele au arătat că distribuirea catalizatorului pe mai multe straturi nu este favorabilă, deoarece diminuarea timpului de reacție are un efect determinant asupra performanțelor reactorului. În Tabelul 4.7 (primele două linii) sunt prezentate rezultatele obținute pentru optimizarea reactorului cu încălzire directă, cu 2 straturi și respectiv un singur strat adiabat, impunând temperatura de injecție între straturi egală cu cea maxim admisă (673 K).

Din calculele prezentate în prima linie, rezultă că primul strat are lungimea minima admisă, ultimul având o lungime apropiată de lungimea totală, cea mai mare parte din debitul alimentat fiind distribuită pe primul strat (88 %). Rezultatele prezentate în a doua linie din Tabelul 4.7, pentru un reactor cu un singur strat adiabat, sunt ușor superioare, ceea ce arată ca este mai avantajos ca reacția să fie condusă într-un singur strat, valorile optime fiind de 31,39 % pentru randament, respectiv 39,63 % pentru conversia etanolului.

O cale de creștere a randamentului în 1,3-BD, în reactorul multistrat cu încălzire directă, este creșterea temperaturii reactantului injectat între straturi. Aceasta trebuie efectuată cu precauție, spre a limita depășirea temperaturii maxime admise pe straturile catalitice. În linia a

treia a Tabelului 4.7 sunt prezentate rezultatele unor calcule de optimizare, în care temperatura amestecului injectat (693 K) este superioară temperaturii maxime admise în stratul catalitic. Temperatura evoluează în interiorul reactorului cu un vârf ce nu depășește temperatura amestecului alimentat (673 K), pe o porțiune de ~0,1 m. Cum este de așteptat, conversia etanolului (42,09 %) și randamentul în 1,3-BD (34,05 %) la ieșirea din reactor, sunt mai mari, comparativ cu cele obținute pentru cazul în care debitul injectat între straturi are temperatura de 673 K.

Tabelul 4.7. Rezultatele obținute în urma optimizării reactorului multistrat adiabat cu încălzire directă – optimizarea numărului și lungimilor straturilor catalitice (masa de catalizator și debitul de alimentare sunt date în Tabelul 4.1)

Z _i ,[m]	T _a ,[K]	f _b	η _{1,3-BD} , [%]	X, [%]	D _m [kg/h]	D _{1,3-BD} , [kg/h]
Z ₁ = 0,2 Z ₂ = 2,8	673	f _{b1} = 0,88 f _{b2} = 0,13	31,32	39,59	877	140
Z ₁ = 3	673	f _{b1} = 1	31,39	39,63	877	140
Z ₁ = 0,2 Z ₂ = 2,8	693	f _{b1} = 0,20 f _{b2} = 0,80	34,05	42,09	877	152,7

Z_i - lungimea stratului i; f_{bi}-fracția de debit alimentată între straturile i și i+1; X = conversia etanolului; η_{1,3-BD} = randamentul în 1,3-BD; T_a= Temperatura fracției de debit injectată între straturi; D_m=Debit masic total; D_{1,3-BD} = Debitul de Butadienă

ii) Reactorul adiabat cu încălzire indirectă

În Tabelul 4.9 sunt prezentate rezultatele obținute în urma optimizării reactorului cu încălzire indirectă. Ca și în cazul reactorului cu încălzire directă, au fost realizate simulări în care catalizatorul este repartizat în 2,3 sau 4 straturi. În acest caz, este mai avantajoasă distribuirea catalizatorului în 4 straturi, cu lungimi crescătoare spre ieșirea din reactor, deoarece o dată cu creșterea numărului de straturi, temperatura de reacție este menținută la valori mai mari, ceea ce face ca valorile obținute pentru randament și conversie să crească. În Figura 4.18 sunt prezentate rezultatele obținute în urma optimizării reactorului cu încălzire indirectă (valori ale conversiei, selectivității și randamentului.), corespunzătoare parametrilor optimi dați în Tabelul 4.9.

Rezultatele prezentate în ultima linie din Tabelul 4.9, pentru un reactor cu 4 straturi adiabate, sunt ușor superioare, ceea ce arată că este mai avantajos ca reacția să fie condusă într-un reactor împărțit în 4 straturi catalitice, valorile optime fiind de 61,32 % pentru randament, respectiv 70,12 % pentru conversia etanolului.

Tabelul 4.9. Rezultatele obținute în urma optimizării reactorului multistrat adiabat cu încălzire indirectă

Z, [m]	T _{in_str} , [K]	η _{1,3-BD} , [%]	X, [%]	D _m [kg/h]	D _{1,3-BD} , [kg/h]
Z ₁ = 1,37 Z ₂ = 1,63	T ₁ = 673 T ₂ = 673	47,31	56,14	877	211
Z ₁ = 0,768 Z ₂ = 0,951 Z ₃ = 1,281	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673	56,07	64,98	877	251
Z ₁ = 0,531 Z ₂ = 0,643 Z ₃ = 0,786 Z ₄ = 1,040	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673 T ₄ = 673	61,32	70,12	877	274

Z - lungimea stratului catalitic; T_{in_strat} - temperatura de intrare în stratul i; X = conversia etanolului; η_{1,3-BD} = randamentul în 1,3-BD; D_m=Debit masic total; D_{1,3-BD} = Debitul de Butadienă;

Maximizarea debitului de butadienă în reactorul multistrat adiabat

Având în vedere rezultatele anterioare, reactorul multistrat cu încălzire directă nu mai este luat în considerare, problema de optimizare fiind rezolvată doar pentru cazul reactorului cu încălzire indirectă. Intervalele variabilelor de decizie luate în considerare în studiul realizat sunt:

- Temperatura de alimentare pe straturi: $473 \leq T_i \leq 673$, K
- Lungimea straturilor catalitice: $0.2 \leq Z_i \leq 3$, (m)
- Debitul de amestec alimentat: $870 \leq D_m \leq 7355$, kg/h

În Tabelul 4.10 sunt prezentate rezultatele obținute în urma optimizării reactorului adiabat pentru funcția obiectiv F_{OB1} (debitul de butadienă) comparativ cu rezultatele obținute în urma maximizării randamentului în 1,3-BD (F_{OB}).

După cum se poate observa, atunci când debitul de amestec este considerat ca variabila de decizie și se dorește maximizarea randamentului în 1,3-BD, optimul corespunde unui debit mic de amestec, pentru asigurarea unui timp mare de reacție, ce asigură obținerea unor valori mari pentru randament (61,31 %).

Tabelul 4.10. Rezultatele obținute în urma optimizării reactorului cu strat fix de tip adiabat cu încălzire indirectă – debitul total de amestec de reacție este variabila de decizie

	Z _i [m]	T _{in_strat} , [K]	η _{1,3-BD} , [%]	X, [%]	D _m [kg/h]	D _{1,3-BD} , [kg/h]
F _{OB} = η _{BD}	Z ₁ = 0,531 Z ₂ = 0,643 Z ₃ = 0,786 Z ₄ = 1,040	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673 T ₄ = 673	61,32	70,12	877	274
F _{OB1} =D _{BD}	Z ₁ = 0,649 Z ₂ = 0,668 Z ₃ = 0,756 Z ₄ = 0,927	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673 T ₄ = 673	24,01	28,05	4896	599

Z_i- lungimea stratului catalitic i; T_{in_strat} - temperatura de intrare în stratul i; X - conversia etanolului; η_{1,3-BD} - randamentul în 1,3-BD ; D_m=Debit masic total; D_{1,3-BD} = Debitul de Butadienă;

Dezavantajul în acest caz este obținerea unui debit mic de 1,3-BD (274 kg/h). Pe de altă parte, maximizarea debitului de 1,3-BD (funcția obiectiv F_{OB1}) presupune alimentarea unui debit de amestec de 5 ori mai mare pentru obținerea unui debit de 1,3-BD doar de 2 ori mai mare față de cel obținut în cazul maximizării randamentului. Aceasta întrucât randamentul în 1,3-BD este mult inferior (~24 %, la o conversie a etanolului de 28 %). Acest rezultat conduce la un debit mare de etanol netransformat, care în mod normal se separă și se recirculă, împreună cu inertul. De subliniat de asemenea, că debitele mari de amestec reactant presupun implicit debite mari de inert, ce se separă și recirculă.

Studiu de optimizare având ca funcție obiectiv o funcție de natură economică

Și în acest caz problema de optimizare a fost rezolvată doar pentru cazul reactorului multistrat adiabat cu încălzire indirectă.

Intervalele variabilelor de decizie luate în considerare în studiul realizat sunt:

- Temperatura de alimentare pe straturi: $473 \leq T \leq 673$, K
- Lungimea straturilor catalitice: $0.2 \leq Z_i \leq 3$, m
- Debitul de amestec alimentat: $870 \leq D_m \leq 7355$, kg/h.

În tabelul 4.11 sunt prezentate rezultatele obținute în urma optimizării reactorului adiabatic pentru funcția obiectiv de natura economică (F_{OB2}) pentru diferite valori ale raportului dintre costul

separării și prețul de vânzare al 1,3-BD. ($0,05 \leq \frac{C_{Sep}}{P_{But}} \leq 0,375$). Pentru raportul $\frac{C_{Sep}}{P_{But}} = 0,375$, se

obține valoarea optimă a conversiei de 66,39%, respectiv a randamentului în 1,3 BD de 57,99 %, pentru un debit de alimentare în strat de 1016 kg/h.

Tabelul 4.11. Rezultatele obținute în urma optimizării reactorului multistrat adiabatic cu încălzire indirectă – funcție obiectiv de natura economică

$\frac{C_{Sep}}{P_{But}}$	Z, [m]	T _{in_str} , [K]	$\eta_{1,3-BD}$, [%]	X, [%]	D _m [kg/h]	D _{1,3-BD} , [kg/h]
0,05	Z ₁ = 0,687 Z ₂ = 0,697 Z ₃ = 0,746 Z ₄ = 0,868	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673 T ₄ = 673	31,63	37,35	3323	535
0,125	Z ₁ = 0,658 Z ₂ = 0,697 Z ₃ = 0,757 Z ₄ = 0,888	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673 T ₄ = 673	40,74	47,40	2146	445
0,25	Z ₁ = 0,633 Z ₂ = 0,683 Z ₃ = 0,768 Z ₄ = 0,916	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673 T ₄ = 673	51,29	59,07	1337	350
0,375	Z ₁ = 0,579 Z ₂ = 0,664 Z ₃ = 0,779 Z ₄ = 0,978	T ₁ = 673 T ₂ = 673 T ₃ = 673 T ₄ = 673	57,99	66,39	1016	301

Z= lungimea stratului catalitic; T_i - temperatura de intrare în stratul i; X = conversia etanolului; $\eta_{1,3-BD}$ = randamentul în 1,3-BD ; D_m =Debit masic total; $D_{1,3-BD}$ = Debitul de Butadienă;

Pe de altă parte, o valoare a raportului $\frac{C_{Sep}}{P_{But}} = 0,05$ (cost mic al separării butadienei) conduce la o

conversie optimă de 31,63 % și un randament de 37,37 %, corespunzătoare unui debit mai mare de amestec alimentat (3323 kg/h) și unui debit superior de butadienă la ieșirea din reactor. Astfel, odată cu scăderea costului separării (energii consumate pentru separare), debitul de 1,3-BD obținut crește, urmare a unui debit de alimentare mai mare și, în consecință, obținerea unei conversii a etanolului, respectiv unui randament în 1,3-BD mai mici.

4.4.2.Studiu de optimizare a reactorului multitubular

Intervalele variabilelor de decizie luate în considerare în studiul realizat sunt:

- Temperatura agentului termic: $473 \leq T_a \leq 673$ K;
- Debitul de amestec alimentat: $877 \leq D_m \leq 7307$ kg/h.

Au fost luate în considerare două variante constructive ale spațiului intertubular: spațiu continuu și respectiv zonat (4 zone). în segmente cu circulație separată a agentului termic Dowtherm lichid.

Tabelul 4.12. Rezultatele obținute în urma optimizării reactorul multitubular cu spațiu extratubular nezonat, respectiv zonat

	T_{ag} , [K]	$\eta_{1,3-BD}$, [%]	X, [%]	D_m [kg/h]	$D_{1,3-BD}$, [kg/h]
Reactor multitubular nezonat					
$F_{OB} = \eta_{1,3-BD}$	673	74	83	906	343
Reactor multitubular zonat (4 zone)					
$F_{OB} = \eta_{1,3-BD}$	673	75	84	906	346
$F_{OB1} = D_{1,3BD}$	673	20	25	7278	737
$F_{OB2} = C_{sep}/p_{BD} = 0,05$	673	32	38	4137	667
$F_{OB2} = C_{sep}/p_{BD} = 0,375$	673	66	75	1262	423

În Tabelul 4.12 sunt prezentate rezultatele obținute în urma optimizării reactorului multistrat cu spațiu intertubular nezonat, respectiv zonat. Comparând rezultatele obținute pentru maximizarea randamentului se poate observa că în cazul reactorului cu spațiul intertubular zonat se obțin valori mai mari ale conversiei și randamentului în 1,3-BD însă diferențele nu sunt foarte semnificative. Diferența se datorează încălzirii pe zone a agentului termic care menține temperatura de reacție la valori mai mari (figurile 4.20-A și 4.20-B). În cazul reactorului cu spațiu extratubular zonat, se poate observa că pe primul strat are loc o scăderea mai mică de temperatură comparativ cu celelalte straturi. Acesta se datorează exotermicității reacției de formare a DEE care este predominantă pe prima lungime de strat catalitic.

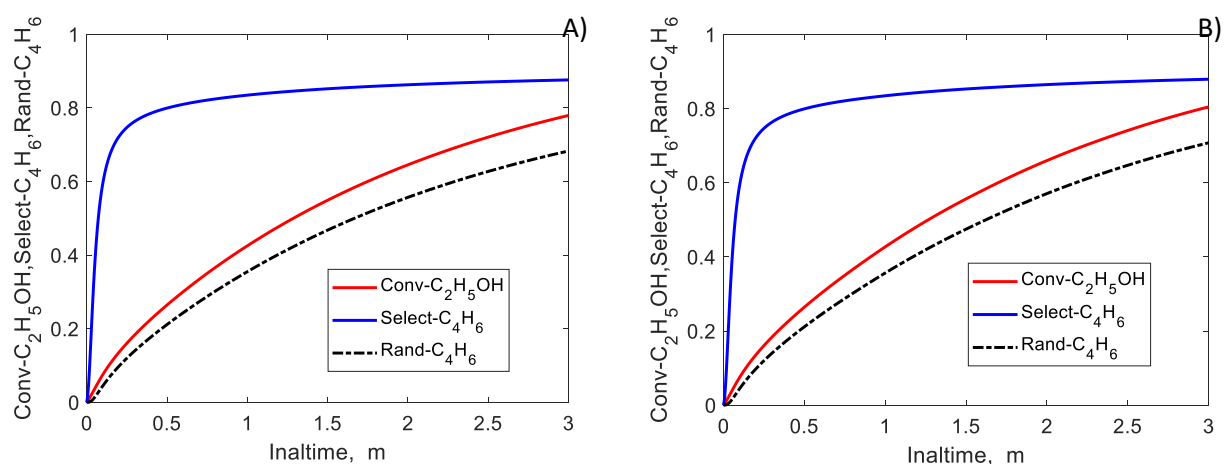


Figura 4.19. Maximizarea randamentului în 1,3-BD. Variația conversiei etanolului, randamentului în 1,3-BD și a selectivității 1,3-BD în reactorul multistrat cu spațiul intertubular nezonat A) respectiv zonat B)

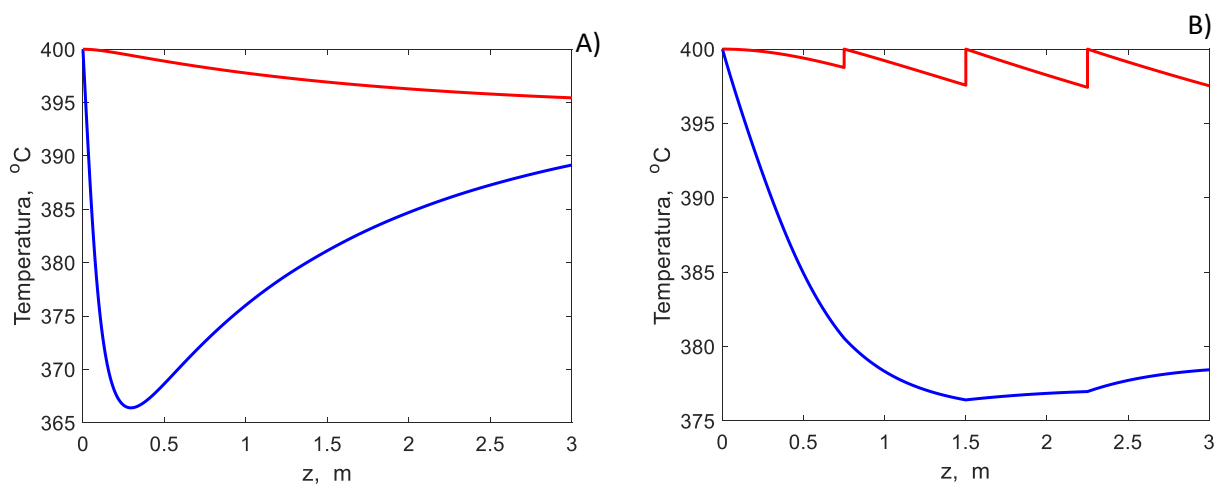


Figura 4.20. Variația temperaturii de reacție și a temperaturii agentului termic în reactorul multistrat cu spațiul intertubular nezonat A) respectiv zonat B).

5. CONCLUZII GENERALE

Datorită importanței economice a 1,3-BD, studiul sintezei acesteia din etanol a fost reluat în ultimele decenii, eforturile fiind orientate în special în domeniul dezvoltării de noi catalizatori, cu performanțe îmbunătățite. Așa după cum s-a subliniat în primul capitol al tezei, în acest domeniu s-au făcut progrese importante, fiind descoperite materiale catalitice cu activitate și selectivitate mult mai ridicate, comparativ cu cei utilizați în primele tehnologii, exploatate industrial până în anii 1960. Însă, cvasitotalitatea studiilor publicate în ultimele decenii sunt limitate la condiții de lucru la scară de laborator, lipsind investigațiile referitoare la comportarea noilor catalizatori în condiții de lucru industriale, precum și aspectele referitoare la costurile de fabricație. Un număr mult mai mic de studii publicate se referă la aspectele de inginerie a procesului ETB (cinetica procesului pe diferiți catalizatori, dezactivarea și regenerarea catalizatorilor în condiții industriale, proiectarea integrată a reactoarelor catalitice și a instalațiilor de separare, studii de optimizare etc.).

Obiectivul prezentei teze de doctorat l-a constituit analiza procesului de transformare a etanolului în 1,3-BD, într-o singură treaptă (Procedeul Ledev), în scopul dezvoltării unei proceduri de proiectare a reactoarelor catalitice utilizabile pentru acest proces. În continuare, se enumeră cercetările efectuate în cadrul tezei, asupra acestui proces catalitic, rezultatele obținute și principalele concluzii.

1. A fost efectuată o analiză termodinamică riguroasă a procesului de transformare a etanolului în 1,3-BD, pe baza speciilor chimice ce intervin în această transformare, identificate în studii experimentale publicate, date fizico-chimice și relații de calcul specifice, existente în literatură. Principalele rezultate ale acestei analize sunt următoarele :

(a) analiza spontaneității transformării ETB, pe baza reacției globale ce o caracterizează stoichiometric, a evidențiat că regulile convenționale de apreciere a acesteia, conform cărora intervalul de spontaneitate corespunde valorilor negative ale variației de entalpie standard (sau valori supraunitare ale constantei de echilibru, K_a), conduce la o subevaluare a intervalului de temperatură pe care transformarea este spontană. Valori semnificative ale conversiei etanolului la echilibru (peste 70 %) se obțin la temperaturi pentru care constanta de echilibru a reacției globale, $K_a=K_p$, este subunitară.

(b) au fost efectuate calcule riguroase ale compoziției la echilibru, utilizând atât metoda constantelor de echilibru (pe baza unor scheme de reacție propuse în studii publicate ale mecanismului transformării) cât și metoda Gibbs. Rezultatele acestor calcule evidențiază conversii practic totale ale etanolului la starea de echilibru și randamente foarte mici în 1,3-BD (mult inferioare celor care se obțin în mod curent pe cale experimentală). Aceasta demonstrează că transformările de importanță practică sunt controlate cinetic (decurg la stări îndepărtate față de cea de echilibru chimic), principalul factor care influențează randamentele practice fiind activitatea și selectivitatea catalizatorului.

2. S-a dezvoltat un model cinetic al procesului ETB, într-o treaptă, pentru un catalizator pe baza de MgO-SiO₂ modificat, utilizând date experimentale publicate de către Da Ros et al. (2017-b). Expresiile vitezelor de reacție sunt de tip „produs de puteri” ale presiunilor parțiale și includ termeni ce exprimă reversibilitatea, pentru reacțiile la care constantele de echilibru pe intervalul de lucru au valori relativ mici ($K_p < 30$). Estimarea parametrilor modelului cinetic s-a efectuat cu un program de calcul propriu, dezvoltat în limbajul Matlab.

3. Modelul cinetic dezvoltat în cadrul lucrării a fost utilizat în formularea unor modele matematice ale procesului ETB pentru catalizatorul MgO-SiO₂ modificat, la nivelul granulei de catalizator și respectiv al stratului fix de granule catalitice. Pentru descrierea procesului la nivelul stratului catalitic s-a utilizat un model matematic de tip eterogen, ce include etapele de transfer de căldură și de masă între fazele gazoasă și solidă, respectiv etapele de difuziune-reacție în granula catalitică. Simularea procesului catalitic la cele două nivele (ale granulei și respectiv stratului) s-a realizat cu programe de calcul elaborate în cadrul stagiului de doctorat, utilizând de asemenea limbajul de calcul științific Matlab.

4. Simularea procesului ETB la nivelul granulei de catalizator a pus în evidență particularități interesante ale desfășurării acestuia, determinate de complexitatea reacțiilor chimice care definesc transformarea și de interacția între cinetica chimică și cinetica transportului difuzional în structura poroasă a granulei. Dintre acestea, se menționează:

(a) apariția unor evoluții radiale în granula sferică, ale vitezelor de consumare a etanolului și respectiv de formare a 1,3-BD, dependente de poziția granulei în stratul catalitic (curbe cu maxim în granulele din zona învecinată intrării în strat și respectiv continuu crescătoare/descrescătoare pentru granulele plasate în restul stratului).

(b) valorile medii pe volumul granulei, ale vitezelor de consumare a etanolului și respectiv de formare a 1,3-BD, precum și selectivitatea transformării în 1,3-BD, sunt dependente de dimensiunea granulei. În condițiile de lucru uzuale, dependențele celor două viteze prezintă un maxim în raport cu diametrul granulei, în timp ce selectivitatea în 1,3-BD crește continuu cu dimensiunea granulei. Cunoașterea acestor dependențe este importantă în selectarea dimensiunii granulei, precum și în eventuale calcule de optimizare a distribuției dimensiunii granulelor în lungul stratului catalitic.

(c) Etapa de difuziune a etanolului și a produșilor de reacție influențează în mod semnificativ cinetica procesului, cu un efect negativ (de limitare) pentru reacțiile de transformare a etanolului (în acetaldehidă și respectiv produși secundari) și un efect pozitiv, pentru reacțiile la care participă produșii intermediari. Aceste efecte sunt exprimate cantitativ prin intermediul factorilor de eficacitate interni ai reacțiilor chimice.

5. Simularea procesului ETB la nivelul stratului fix de catalizator, a condus la următoarele rezultate:

(a) Gradientii de temperatura și concentrație a etanolului externi particulei de catalizator au valori neglijabile în lungul stratului catalitic, ceea ce evidențiază o influență nesemnificativă a transferului de căldura gaz-particulă, respectiv a transferului masic al etanolului dinspre zona convectivă a gazului înspre suprafața externă a particulei. Așadar, singura etapă fizică ce influențează în mod semnificativ cinetica globală a procesului este difuziunea internă.

(b) Influența difuziunii interne pentru reacțiile de consumare a etanolului (R1, R2 și R3 din Tabelul 3.10) este importantă pe toată lungimea stratului catalitic, în timp ce pentru reacțiile R4-R7 este limitată la zona vecină intrării în strat (primii 0,5 m de strat).

(c) Au fost dezvoltate corelații empirice ale factorilor de eficacitate pentru reacțiile R1, R2 și R3, funcție de temperatura de reacție, ce asigură o precizie bună a calculului acestor factori de eficacitate. Corelațiile sunt utile pentru simplificarea calculului de simulare a reactorului catalitic, nemaifiind necesară integrarea ecuațiilor de bilanț la nivelul granulei. Simularea reactorului catalitic cu modelul matematic simplificat, ce include factorii de eficacitate, a condus la rezultate practic identice cu cele obținute incluzând în modelul reactorului, ecuațiile de bilanț la nivelul granulei. Se subliniază că acest test a fost efectuat pentru reactorul multitubular, în timp ce datele utilizate în corelarea factorilor de eficacitate au fost obținute din simularea reactorului adiabat.

(d) S-a efectuat un studiu de sensibilitate parametrică a randamentului în 1,3-BD obținut în reactorul multitubular, care a arătat că parametrii de operare la care acesta este cel mai sensibil sunt temperatura agentului termic și respectiv debitul amestecului reactant.

(e) S-au comparat, prin simulare numerică, performanțele reactoarelor cu strat fix de tip multistrat adiabat și respectiv de tip multitubular, operate în condiții identice. Rezultatele au arătat că reactorul multistrat adiabat cu încălzire între straturi prin injecție de reactant fierbinte, este cel mai puțin performant din punct de vedere al randamentului în 1,3-BD și al conversiei etanolului. Rezultatul se explică prin reducerea timpului de reacție, urmare a ocolirii unor straturi catalitice de către reactantul fierbinte injectat pentru încălzirea amestecului. Reactorul multistrat adiabat cu încălzire între straturi folosind schimbătoare de căldură asigură performanțe ușor inferioare reactorului multitubular, dacă numărul de straturi este limitat (maximum 5). La un număr de 6 straturi catalitice, acest reactor asigură aceleași performanțe ale transformării cu cele ale reactorului multitubular. Rezultatul se explică prin creșterea nivelului mediu al temperaturii în reactor, odată cu creșterea numărului de straturi.

(f) S-a efectuat un studiu de optimizare a operării reactoarelor multistrat adiabat și respectiv multitubular, care a urmărit determinarea parametrilor de lucru ce maximizează trei funcții obiectiv: randamentul transformării în 1,3-BD, debitul de 1,3-BD și respectiv o expresie simplificată a eficienței economice a operării reactorului. Rezultatele calculelor de optimizare au evidențiat posibilități de orientare a operării în sensul realizării unuia din aceste trei obiective.

6. LISTA SELECTIVA A REFERINȚELOR BIBLIOGRAFICE

Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijninx C.A., Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals, *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 6 (2013), 1595-1614.

Banu I., Brosteanu A. V., Bumbac G., Bozga G., Ethanol Conversion to Butadiene: A Thermodynamic Analysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021), 13071–13083.

Bhattacharyya S. K., Sanyal S.K., Kinetic study on the mechanism of the catalytic conversion of ethanol to butadiene, *Journal of Catalysis*, 7 (1967), 152-158.

Bruijninx, P.C.A.; Weckhuysen, B.M., *Shale Gas Revolution: An Opportunity for the Production of Biobased Chemicals*, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013), 11980–11987.

Cheong J.L., Shao Y., Tan S., Li X, Zhang Y., and Lee S., Highly active and selective Zr/MCF catalyst for production of 1,3-butadiene from ethanol in a dual fixed bed reactor system, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, 4 (9) (2016), 4887-4894.

Corson B.B, Jones H.E, Welling C.E, Hinckley J. A., Stahly E., Butadiene from ethyl alcohol, catalysis in the one- and two-step processes, *Industrial and engineering Chemistry*, 42 (1950), 359-373.

Da Ros S., Jones M.D., Mattia D., Schwaab M., Barbosa-Coutinho E., Rabelo-Neto R.C., Noronha F.B., Pinto J.C., Microkinetic analysis of ethanol to 1,3-butadiene reactions over MgO-SiO₂ catalysts based on characterization of experimental fluctuations, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017-a), 988-1000.

Da Ros S., Jones M.D., Mattia D., Schwaab M., Barbosa-Coutinho E., Pinto J.C., Modelling the effects of reaction temperature and flow rate on the conversion of ethanol to 1,3-butadiene, *Applied Catalysis A:General*, 530 (2017-b), 37-47.

Dussol D., Cadranet N., Laloue N., Renaudot L., Schweitzer J-M., New insights of butadiene production from ethanol: Elucidation of concurrent reaction pathways and kinetic study, *Chemical Engineering Journal*, 391 (2020) 1235.

Dussol, D., Étude expérimentale et modélisation cinétique de la transformation d'éthanol en butadiène. Ph.D. Thesis, Université de Lyon, 2019.

Huang X., Men Y., Wang J., An W., Wang Y., Highly active and selective binary MgO-SiO₂ catalysts for the production of 1,3-butadiene from ethanol. *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017), 168-180. DOI

Ivanova I. I., Sushkevich V. L., Ordonskiy V. V., One-step method for butadiene production, WO Patent 2012015340-A1, (2012).

Jones H.E., Stahly E.E., Corson B.B., Butadiene from alcohol. Reaction mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, 71 (1949) 1822-1828.

Jones M.D, Catalytic transformation of ethanol into 1,3-butadiene, *Chemistry Central Journal*, 53 (2014), 8-53.

Kvisle S., Agüero A., Sneed R.P.A, Transformation of Ethanol into 1,3-Butadiene over Magnesium Oxide/Silica Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 43 (1988), 117-131.

Kyriienko P. I., Larina O.V., Soloviev S. O. Orlyk S.M, Dzwigaj S., High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde mixture, *Catalysis Communications*, 77 (2016-b), 123-126.

Makshina E., Dusselier M., Pierre J., Sels B.F, Review of Old Chemistry and New Catalytic Advances in the On-Purpose Synthesis of Butadiene, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014), 7917-7953.

Natta G., Rigamonti R., Sintesi del butadiene da alcool etilico., Considerazioni termodinamiche e comportamento specifico dei catalizzatori, *La Chimica e l'Industria*, 29 (1947-a), 195-200.

Niiyama H., Morii S., Echigoya E., Butadiene Formation from Ethanol over Silica_magnesia Catalysts, *Bulletin of the chemical Society of Japan*, 45 (1972), 655-659.

Ohnishi R., Akimoto T., Tanabe K., Pronounced Catalytic Activity and Selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for Synthesis of Buta-1,3-diene from Ethanol, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1985), 1613-1614.

Patil P.T, Liu D., Liu Y, Chang J, Borgna A., Improving 1,3-butadiene yield by Cs promotion in ethanol conversion, *Elsevier*, 543 (2017), 67-74.

Pomalaza G., Arango Ponton P., Capron M., Dumeignil F., Ethanol-to-butadiene: the reaction and its catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 10 (2020), 4860-4911

Taifan W.E., Bucko T., Baltrusaitis J., Catalytic conversion of ethanol to 1,3-butadiene on MgO: A comprehensive mechanism elucidation using DFT calculations, *Journal of Catalysis*, 346 (2017), 78-91.

Thomas, C. L.; Egloff, G.; Morrell, J. C. Thermodynamics in Hydrocarbon Research., Industrial & Engineering Chemistry Research, 29 (1937), 1260–1267.

Xu Y., Liu Z., Han Z., and Zhang M., Ethanol/acetaldehyde conversion into butadiene over sol–gel ZrO₂–SiO₂ catalysts doped with ZnO, RSC Advances - The Royal Society of Chemistry., 7 (2017), 7140-7150.

Zhu, Q.; Wang, B.; Tan, T. Conversion of Ethanol and Acetaldehyde to Butadiene over MgO–SiO₂ Catalysts: Effect of Reaction Parameters and Interaction between MgO and SiO₂ on Catalytic Performance, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5 (2017), 722–733.

7. LISTA LUCRARILOR PUBLICATE

Banu I., Brosteanu A. V., Bumbac G., Bozga G., Ethanol Conversion to Butadiene: A Thermodynamic Analysis, Industrial & Engineering Chemistry Research., 60 (2021), 13071–13083, (Factor impact 4,2).

Brosteanu A.V., Bozga G., Banu I, A kinetic model for the direct conversion of ethanol to 1,3-butadiene, Scientific Bulletin-University Politehnica of Bucharest., Series B, Vol. 84, Iss. 4, (2022), 111-122

Brosteanu A. V., Banu I., Bozga G., An Analysis of Fixed-Bed Catalytic Reactors Performances for One-Stage Butadiene Synthesis from Ethanol, Catalysts, 14 (2024), 83-97, (Factor impact 3,9).

Bozga G. , Brosteanu A. V., Banu I, Dimian A. C., One stage butadiene synthesis from ethanol. A design study for a multitubular fixed bed reactor, Chemical Engineering Research and Design, 203 (2024) 608-618,accepted for publication (Factor impact 4,29).

Bozga G. , Brosteanu A. V., Dimian A. C., Synthesis of 1,3 butadiene from ethanol. Comparative performances of classical catalytic reactors, Conferinta Academiei Tehnice din Romania (Zilele ASTR), Octombrie 2023, Brasov.

PROPUNERI DE CONTINUARE A CERCETRIILOR

Luând în considerație atât studiile publicate, cât și rezultatele obținute în cadrul prezentului stagiu de doctorat, se propun următoarele dezvoltări posibile ale cercetărilor :

- Cercetări experimentale ale cineticii procesului ETB pe catalizatori performanți, în scopul elaborării unor modele cinetice de acuratețe ridicată ale acestui proces.

- Continuarea studiilor teoretice ale performanțelor comparative ale altor tipuri de reactoare, în realizarea transformării etanolului în butadienă (reactoare cu strat fluidizat operate în diferite regimuri hidrodinamice; reactoare cu strat circulant, reactoare de tip monolitic).
- Analiza, prin modelare-simulare, a reactoarelor integrate în instalația industrială, cu luarea în considerație a interacțiunii reactor- instalație de separare.
- Analiza desfășurării procesului ETB în granule având alte geometrii (cilindri, inele etc.), în scopul selectării celei mai avantajoase forme geometrice și dimensiuni ale acesteia.
- Studii ale cineticii dezactivării catalizatorilor în condiții specifice operării industriale și dezvoltarea unor ecuații ce caracterizează dependența activității de condițiile de lucru și timp. Astfel de ecuații sunt necesare în calcule mai complete de simulare și optimizare, urmărind comportarea catalizatorului și evoluția procesului pe toată durata de operare între două regenerări succesive.