

Título de la Tesis: “Estudio de reactores de membrana para la distribución controlada de reactivos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez, María Laura

Director: Dr. Daniel Borio

Resumen

En la presente Tesis se analizan varios diseños de reactor alternativos para llevar a cabo dos procesos catalíticos de interés comercial: la producción de etileno a través de la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) y la producción de H₂ y gas de síntesis por medio del reformado autotérmico de metano (ATR).

En el caso de ODH, se simula la operación de un reactor multitubular de membrana inerte. En él, el O₂ es alimentado desde la carcasa hacia el interior del lecho por medio de membranas tubulares porosas debidamente montadas, dentro de las que se empaca el catalizador (óxidos mixtos de Ni-Nb). Se evalúa el efecto de este ingreso distribuido de la alimentación de O₂ y se compara la performance del reactor de membrana con la de un reactor multitubular convencional, refrigerado con sales fundidas. Por medio de modelos matemáticos 1D, se estudia la influencia de algunas variables operativas y de diseño sobre los perfiles de temperatura, la selectividad y la velocidad de producción de etileno.

El reactor de membrana es además analizado por medio de un modelo 2D, de modo de cuantificar los importantes gradientes de composición y temperatura en la dirección transversal al flujo, y sus efectos sobre la velocidad de generación de calor y el adecuado control de la temperatura de reacción. Se comprueba el efecto beneficioso de la distribución de la alimentación de O₂ sobre la selectividad. Se detectan posibles problemas de funcionamiento del reactor de membrana, derivados de la conversión no completa del O₂ permeado, y se discuten algunas alternativas para mejorar el diseño de la zona de intercambio calórico con el medio refrigerante.

Un diseño análogo de reactor multitubular de membrana es propuesto para ATR, para evaluar su factibilidad y comparar su desempeño con respecto al de reactores de lecho fijo compactos convencionales. Por medio de un modelo de reducción variable, que toma en consideración la influencia del estado de reducción del catalizador de Ni-MgO sobre las velocidades de reacción, se contabiliza la existencia simultánea de reacciones de combustión, reformado de metano con vapor y *Water Gas Shift*. El comportamiento del reactor de membrana y del reactor convencional se compara a través de simulaciones realizadas con modelos 1D. En los lechos fijos compactos y adiabáticos, se calculan fuertes puntos calientes cercanos a la entrada, en línea con los reportados en la literatura.

En cambio, cuando se distribuye axialmente la alimentación de O₂, es posible operar

Título de la Tesis: “Estudio de reactores de membrana para la distribución controlada de reactivos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez, María Laura

Director: Dr. Daniel Borio

con un catalizador con un grado de reducción compatible con el desarrollo simultáneo de las reacciones de combustión y de reformado. Este efecto sinérgico de las reacciones exo- y endotérmicas conduce a perfiles de temperatura mucho más suaves, y a reducciones importantes en los puntos calientes sin pérdidas significativas de producción. Estos resultados podrían derivar en ventajas en cuanto a la estabilidad del catalizador y a la duración de los materiales. Por último el reactor de membrana para ATR es estudiado con un modelo 2D, observándose una distribución del estado de oxidación del catalizador en la dirección radial. Debido al agotamiento del O_2 permeado cerca la membrana, se detecta la existencia de una zona externa del tubo en donde estaría predominando la combustión, y una zona en torno al eje axial con ocurrencia casi excluyente del reformado.

Título de la Tesis: “Estudio de reactores de membrana para la distribución controlada de reactivos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez, María Laura

Director: Dr. Daniel Borio

Abstract

This thesis analyses several alternative reactor designs to carry out two catalytic processes of commercial interest: the production of ethylene by means of Oxidative Dehydrogenation of ethane (ODH) and the production of H_2 and syngas through AutoThermal Reforming of methane (ATR).

In the case of ODH, the operation of a multitubular membrane reactor is simulated. The O_2 is fed into it from the shell to the fixed bed by means of porous tubular membranes inside which the catalyst (mixed oxides of Ni-Nb) is packed. The effect of this distributed O_2 feeding is evaluated and the performance of the membrane reactor is compared with that of a conventional multitubular reactor, cooled with molten salts. The influence of some key operating and design variables on the temperature, selectivity and ethylene production rate is studied using 1D mathematical models. The membrane reactor is also analysed by means of a 2D model in order to consider the important composition and temperature gradients in the radial direction, and their effect on the heat generation rate and the temperature control. The positive influence of the O_2 feed distribution on the ethylene selectivity is confirmed. Possible operative problems derived from O_2 slips, are detected for the membrane reactor. Some design alternatives to improve the heat transfer rate to the cooling medium are discussed.

An analogous multitubular membrane reactor design is proposed to carry out ATR of methane; its feasibility is evaluated and its performance is compared with that of conventional compact fixed beds. The degree of reduction of the Ni-MgO catalyst is assessed and the simultaneous occurrence of combustion, steam reforming and water gas shift reactions is accounted for by means of a Variable Degree of Reduction Model. The behaviour of the membrane and conventional reactors is compared using pseudohomogeneous 1D models. Sharp hot spots located close to the reactor inlet are calculated for the conventional adiabatic fixed beds, in agreement with literature.

Conversely, when the O_2 feeding is axially distributed, it is possible to operate the catalyst with a degree of reduction compatible with the simultaneous evolution of the combustion and reforming reactions. This synergic effect between exothermic and endothermic reactions leads to flatter temperature profiles and important reductions in the values of the hot spots, without significant losses in H_2 production. These advantages

Título de la Tesis: “Estudio de reactores de membrana para la distribución controlada de reactivos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Rodríguez, María Laura

Director: Dr. Daniel Borio

could improve the catalyst stability and lengthen the life of the materials. Finally, when the membrane reactor for ATR is simulated by means of a 2D model, important differences in the catalyst degree of reduction along the radial position are observed. Due to the O₂ depletion close to the membrane, an external annular section of the tube with predominance of the combustion reaction is detected, together with an internal zone close to the tube axis, where the reforming reactions can occur.