

FUNDAMENTOS DEL MODELO DE LA UNIDAD INDUSTRIAL
DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO

Sección 1. **FLUIDODINÁMICA.**

Sección 2. **TRANSPORTE DE MATERIA & TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.**

Sección 3. **INFORMACIÓN CINÉTICA.**

En este Capítulo se analizará la información fundamental a partir de la cual se elaborará el modelo de la unidad industrial de purificación de 1-buteno, la cual consiste en un reactor de lecho fijo con flujo bifásico de gas y líquido.

A tal fin, se tomarán como referencia un conjunto de valores de variables de diseño y operativas recabados del manual de operación de un proceso comercial actualmente en funcionamiento. El mismo se lleva a cabo de manera adiabática con ambas fases fluidas circulando en cocorriente descendente.

La lista de dichos valores se expone en la [Tabla I.1](#). En adelante, se hará referencia al conjunto de variables operativas detalladas en la [Tabla I.1](#) como “ condiciones típicas de operación ”, las cuales sirvieron de base para el análisis que se desarrolla en este Capítulo.

En la Sección 1 se caracterizará la fluidodinámica del reactor. Se justificará en primer lugar la adopción del patrón de flujo. A continuación, se presentarán las expresiones empleada para evaluar la caída de presión a través del lecho catalítico, la saturación líquida, la eficiencia de mojado, el área interfacial líquido-vapor y se definirá el modelo de flujo.

A partir de las conclusiones obtenidas sobre las características fluidodinámicas del sistema, en la

Sección 2 se realizará un análisis de las correlaciones empleadas para estimar los coeficientes de transporte de materia y transferencia de energía en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido.

La información cinética requerida para llevar a cabo el estudio de simulación propuesto en esta Tesis será reportada en la Sección 3. Ésta se inicia con una discusión del esquema global de reacciones adoptado para representar los cambios químicos que ocurren en el reactor de hidrogenación selectiva. A continuación, se propondrán un conjunto de expresiones cinéticas correspondientes a las reacciones del esquema adoptado. Finalmente, se detallará el procedimiento que condujo a la estimación de los parámetros cinéticos de las ecuaciones de velocidad de reacción. En particular, se destaca que los parámetros involucrados en las reacciones del 1-buteno y del 1,3-butadieno fueron evaluados con base en datos experimentales propios, detallándose el estudio cinético realizado para ello.

Tabla I.1. Variables de diseño y “ condiciones típicas ” de operación de la unidad industrial.

GEOMETRÍA DEL REACTOR Y RELLENO		
Diámetro del reactor, $d_r = 0.60$ m	Diámetro de pastilla, $d_p = 3.11 \cdot 10^{-3}$ m	
Porosidad del lecho, $\varepsilon_b = 0.4$	Densidad de pastilla, $\rho_p = 1327$ kg/m ³	
Densidad del lecho, $\rho_b = 796$ kg/m ³	Área específica de pastillas, $a_p = 1.2 \cdot 10^3$ m ⁻¹	
CONDICIONES OPERATIVAS		
Temperatura, $T = 323$ K (50 °C)	Presión, $P = 10^3$ kPa (10 atm)	
	FASE VAPOR	FASE LÍQUIDA
Flujo másico	$G^V = 4.08 \cdot 10^{-1}$ kg/(m ² s)	$G^L = 1.52 \cdot 10^1$ kg/(m ² s)
Caudal molar	$V = 1.30 \cdot 10^1$ kmol/h	$L = 2.74 \cdot 10^2$ kmol/h
Velocidad superficial	$v^V = 3.18 \cdot 10^{-2}$ m/s	$v^L = 2.97 \cdot 10^{-2}$ m/s
COMPOSICIÓN GLOBAL DE HIDROCARBUROS		
1,3-butadieno = 0.7 % molar	1-buteno = 21 % molar	
1-butino = 0.3 % molar	2-butenos = 49 % molar	
	n-butano = 29 % molar	

1.1 FLUIDODINÁMICA.

1.1.1 REGÍMENES DE FLUJO.

En los reactores de lecho fijo catalítico con flujo bifásico de gas y líquido en cocorriente descendente, se ha verificado que la circulación de las fases fluidas a través del lecho puede ocurrir,

dependiendo de los flujos de ambas fases y de la naturaleza de las sustancias y relleno, según diferentes regímenes fluidodinámicos caracterizados por el grado en que una fase se dispersa en la otra.

Sobre la base de evidencias experimentales se han identificado cuatro patrones básicos de flujo ([Sarooha & Nigam](#), 1996): “ trickle ”, pulsante, burbuja y “ spray ”, que serán brevemente caracterizados a continuación.

Según la descripción elaborada por [Sarooha & Nigam](#) (1996) el régimen “ trickle ” ocurre a bajos flujos de ambas fases fluidas. El líquido circula sobre las pastillas de relleno en forma de un film laminar, mientras que el gas es la fase continua que fluye a través de los espacios vacíos. El flujo en burbuja requiere de altas relaciones de caudal de líquido a vapor de manera tal que el líquido es la fase continua que ocupa enteramente el lecho, y el gas desciende en forma de burbujas. Si el caudal de gas es suficientemente elevado respecto del de líquido, éste último atravesará el reactor en forma de pequeñas gotas rodeadas por la fase vapor continua, situación característica del régimen “ spray ”. Incrementando proporcionalmente ambos flujos se encontrará un comportamiento descrito como flujo pulsante, caso en el cual pulsos de gas, no completamente vacíos de líquido, y pulsos de líquido, que contienen pequeñas burbujas de gas, circulan alternadamente.

El conocimiento de los patrones de flujo operativos es el punto de partida para el diseño de este tipo de reactores, pues resulta determinante de las correlaciones que deben emplearse para la estimación de los requerimientos energéticos y de las interacciones físicas y químicas: pérdida de carga, “ hold-up ”, coeficientes de transporte de materia y de transferencia de calor, área interfacial y grado de mojado de la fase sólida.

La información del patrón fluidodinámico que corresponde a determinadas condiciones operativas es provista en la literatura mediante mapas de regímenes de flujo correspondientes a una amplia variedad de sistemas y obtenidos mediante diferentes técnicas experimentales.

De la observación de un conjunto de ellos (*e.g.* [Tan & Smith](#), 1981; [Gianetto & Specchia](#), 1992; [Charpentier & Favier](#), 1975), se concluyó que no es posible identificar un único patrón de flujo para la mayoría de las condiciones operativas abarcadas en este trabajo, resultando posibles tres regímenes: “ trickle ”, pulsante y burbuja.

En la mayoría de las situaciones operativas el patrón de flujo se ubicó en los mapas en las zonas correspondientes al flujo “ trickle ”, pulsante o en la transición entre ambos; regímenes prevalecientes en la operación de unidades comerciales ([Sarooha & Nigam](#), 1996; [Satterfield](#), 1975; [Ramachandran & Chaudhari](#), 1983).

Respecto de la posibilidad de presentarse condiciones fluidodinámicas propias del flujo de gas en burbujas, cabe mencionar una característica importante del comportamiento del sistema bajo estudio: el agotamiento de la fase vapor a medida que la mezcla bifásica progresa a través del lecho catalítico (*cfr.* III.1.1). Para caudales de alimentación de H₂ adecuados, el caudal de la fase vapor disminuye gradualmente hacia la salida del reactor, trasladando el sistema a un régimen del tipo burbuja.

A los fines de la simulación numérica, se decidió emplear correlaciones correspondientes al flujo “ trickle ”. Para justificar esta decisión, se realizará en la Sección siguiente (*cfr.* I.2.1) un estudio comparativo de las predicciones de los coeficientes de transporte de materia obtenidas mediante

correlaciones correspondientes a los tres patrones de flujo. En adición, en el Capítulo IV se investigará la sensibilidad de la performance del proceso respecto de estos coeficientes.

Dado que la simulación será llevada a cabo asumiendo régimen “ trickle ”, sólo se formularán las correlaciones correspondientes a dicho patrón de flujo. En los casos que se considere necesario, se mencionarán las fuentes consultadas para obtener las correlaciones adecuadas para los otros dos regímenes posibles: pulsante y burbuja.

I.1.2 CAÍDA DE PRESIÓN A TRAVÉS DEL LECHO CATALÍTICO.

En la [Tabla I.2](#) se listan los valores de las propiedades y parámetros adimensionales que caracterizan el sistema. Estos valores, correspondientes a las “ condiciones típicas ” de operación de la [Tabla I.1](#), serán empleados en los cálculos de este Capítulo.

La pérdida de carga del sistema bifásico, ΔP^{LV} , ha sido estimada empleando la correlación propuesta por [Larkins et al.](#) (1961) y recomendada por [Ramachandran & Chaudhari](#) (1983),

$$\log_{10} \frac{\Delta P^{LV}}{\Delta P^V + \Delta P^L} = \frac{0.416}{0.666 + \left[\log_{10} \left(\sqrt{\frac{\Delta P^L}{\Delta P^V}} \right) \right]^2}; \quad (I.1)$$

en la cual ΔP^V y ΔP^L son las pérdidas de carga correspondientes a la situación en la cual sólo una de las fases, vapor o líquido respectivamente, fluye a través del lecho. La caída de presión monofásica puede evaluarse mediante la ecuación de [Ergun](#) (1952):

$$\frac{\Delta P}{L_R} = \frac{150 (1 - \epsilon_b)^2}{\epsilon_b^3} \frac{\mu v}{d_p^2} + \frac{1.75 (1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b^3} \rho v^2. \quad (I.2)$$

Para los valores de las variables operativas y propiedades de las [Tablas I.1](#) y [I.2](#), respectivamente, ΔP^{LV} en la sección de entrada al reactor resulta **6 kPa/m (6 10⁻² atm/m)**. Considerando que la longitud de lecho necesaria para lograr la especificación de pureza en dichas condiciones es aproximadamente $L_R = 10 \text{ m}$, la pérdida de carga predicha es aceptablemente baja, **60 kPa (6 10⁻¹ atm)**; resultado que indica valores de velocidades superficiales de circulación adecuados.

I.1.3 SATURACIÓN LÍQUIDA.

La saturación líquida externa total, β , es el volumen de líquido contenido en el espacio vacío entre las pastillas catalíticas, por unidad de volumen de reactor. La misma es el resultado de dos contribuciones: la saturación estática y la saturación dinámica u operativa.

PROPIEDAD	FASE VAPOR	FASE LÍQUIDA
Densidad	$\rho^V = 12.85 \text{ kg/m}^3$	$\rho^L = 511.48 \text{ kg/m}^3$
Peso molecular	$PM^V = 32.161$	$PM^L = 56.409$
Capacidad calorífica	$Cp^V = 15.534 \text{ kcal/(kmol K)}$	$Cp^L = 34.228 \text{ kcal/(kmol K)}$
Viscosidad	$\mu^V = 9.235 \cdot 10^{-6} \text{ kg/(m s)}$	$\mu^L = 1.319 \cdot 10^{-4} \text{ kg/(m s)}$
Difusividad del H ₂	$D_{H_2}^V = 4.462 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_{H_2}^L = 2.101 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
Difusividad de los C ₄ 's	$D_{HC}^V = 5.638 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_{HC}^L = 9.161 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Conductividad térmica	$\lambda_{HC}^V = 18.57 \cdot 10^{-3} \text{ W/(m K)}$	$\lambda_{HC}^L = 10^{-1} \text{ W/(m K)}$
Tensión superficial		$\sigma = 10 \text{ N/m}$
PARÁMETRO ADIMENSIONAL	FASE VAPOR	FASE LÍQUIDA
Número de Reynolds	$Re_V = 137.5$	$Re_L = 358.3$
Número de Peclet	$Pe_P^V = 0.08$	$Pe_P^L = 0.5$
Número de Prandtl	$Pr_V = 1.00$	$Pr_L = 3.35$
Número de Schmidt de H ₂	$Sc_{H_2}^V = 1.61 \cdot 10^{-1}$	$Sc_{H_2}^L = 1.23 \cdot 10^1$
Número de Schmidt de los C ₄ 's	$Sc_{HC}^V = 1.28$	$Sc_{HC}^L = 2.82 \cdot 10^1$
Número de Weber		$We = 1.397 \cdot 10^{-4}$
Número de Froude		$Fr_L = 2.895 \cdot 10^{-2}$

La saturación estática, β_s , es la fracción de líquido que permanece en un lecho de pastillas no porosas luego de que éste ha sido drenado. La saturación dinámica, β_d , es la fracción de líquido colectada en el fondo de la columna cuándo ésta es drenada luego de que la entrada y la salida han sido cerradas en forma rápida y simultánea.

El valor de la saturación líquida fue predicho para cada patrón de flujo que eventualmente puede presentarse en el sistema estudiado: "trickle", pulsante y burbuja, empleando las correlaciones propuestas por [Specchia & Baldi \(1977\)](#), [Blok & Drinkenburg \(1982\)](#) y [Rao et al. \(1983\)](#), respectivamente. Estas correlaciones fueron empleadas por [Rao & Drinkenburg \(1985\)](#), fuente empleada en esta Tesis para la estimación de los coeficientes de transporte de materia en la interfase líquido-sólido, para la predicción de dichos coeficientes.

En particular, para el flujo "trickle" la expresión de [Specchia & Baldi \(1977\)](#) empleada para evaluar la contribución dinámica resulta

$$\beta_d = 3.86 \operatorname{Re}_L^{0.545} (\operatorname{Ga}^*)^{-0.42} \left[\frac{6(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \right]^{0.65}, \quad (\text{I.3})$$

y la saturación estática fue calculada mediante la relación propuesta por Mersmann recomendada por Hofmann (1978),

$$\beta_s = 3.7 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\rho^L g_c}{\sigma a_p^2} \right)^{-0.07}, \quad (\text{I.4})$$

Para las condiciones de operación de la Tabla I.1 y propiedades de la Tabla I.2, en la sección de entrada resulta $\beta = 0.40$, siendo los valores de las contribuciones dinámica y estática **0.34** y **0.06**, respectivamente. El valor obtenido de β se encuentra dentro del rango **0.12 – 0.5** usualmente encontrado en las unidades industriales de este tipo de reactores (Saroja & Nigam, 1996).

1.1.4 CONTACTO LÍQUIDO-SÓLIDO.

En los reactores con flujo bifásico la irrigación de lecho con fase líquida puede no ser uniforme y, en un caso extremo, dejar libre la superficie catalítica al acceso directo de la fase vapor.

La eventual existencia de un deficiente contacto líquido-sólido modificará las etapas de transporte de los reactivos hacia la superficie del catalizador, los fenómenos difusionales en el interior del mismo, la transferencia de calor entre fases, y puede conducir a la existencia de excesos o ausencias locales de reactivos. En síntesis, la eficiencia del contacto líquido-sólido tendrá una influencia crucial sobre las velocidades de reacción aparentes y, en consecuencia, afectará sensiblemente la selectividad y conversión del proceso (Gianetto & Specchia, 1992; Vergel *et al.*, 1995).

Un aspecto trascendente del contacto líquido-sólido para el caso específico de este trabajo se expondrá a continuación.

Los parámetros del modelo cinético empleados en la simulación de la unidad industrial han sido calculados con base en los datos experimentales obtenidos en un reactor tipo “slurry” (cfr. I.3.2.1); sistema en el cual puede asegurarse que la totalidad de la superficie catalítica está en contacto con la mezcla líquida. Debido a que los fenómenos difusionales internos no fueron explícitamente incluidos en el modelo de regresión, estos parámetros deben considerarse como valores efectivos de la pastilla correspondientes a velocidades de reacción observadas de un proceso con control mixto por reacción química y difusión en fase líquida (cfr. I.3.2.3). La velocidad de los procesos difusionales en fase vapor es $\cong 1000$ veces más rápida que en fase líquida. Por consiguiente, si en el lecho de la unidad industrial que será el objeto de la simulación numérica, los poros de las pastillas catalíticas no estuvieran completamente llenos de líquido, el uso de dichos parámetros cinéticos efectivos sería incorrecto.

El contacto líquido-sólido será analizado en dos niveles: al nivel del lecho catalítico, tomando como elemento de análisis la sección transversal del lecho relleno; y al nivel de la pastilla catalítica.

1.1.4.1 Distribución de las Fases Fluidas en la Sección Transversal del Lecho.

Los factores que atentan contra la distribución balanceada de ambas fases en dirección radial son: una distribución eventualmente inadecuada de los caudales de alimentación y la canalización de líquido por la pared de la columna (*Martínez et al.*, 1994).

Por lo tanto, para alcanzar una irrigación líquida radial uniforme, en primer lugar debe equiparse el reactor con un adecuado distribuidor de líquido y disponer de un sector relleno con material inerte previo al ingreso de la mezcla al lecho catalítico.

Se supondrá en adelante que el diseño del distribuidor y la longitud de la zona de entrada aseguran una distribución uniforme de líquido en la sección transversal de entrada al lecho catalítico.

El segundo aspecto atañe a la mayor velocidad de circulación de líquido en la región anular contigua a la pared de la columna, debida a la mayor porosidad del lecho en dicha zona. *Herskowitz & Smith* (1983) consideran que para valores de la relación $d_T/d_P > 20 - 25$ la incidencia de los efectos de pared puede ser despreciada. Dado que la relación d_T/d_P del sistema planteado resulta igual a **193**, ver *Tabla I.1*, se juzga acertado considerar nulo el gradiente radial de velocidad de circulación de líquido.

1.1.4.2 Eficiencia de Mojado.

A pesar de la condición de uniformidad radial de flujos, previamente aceptada, el contacto líquido-sólido puede ser imperfecto al nivel de la pastilla catalítica. Al nivel de la pastilla de catalizador, puede establecerse una diferencia entre eficiencia de mojado interno y externo.

Se define como eficiencia de mojado externo a la fracción de la superficie externa de las pastillas del lecho catalítico efectivamente mojada, *i.e.* en contacto con elementos de volumen continuamente renovados por la circulación de la fase líquida. Por ejemplo, si el caudal de líquido es bajo, no se dispondrá de líquido suficiente para cubrir con un film la superficie de todas las pastillas en forma permanente. En el sentido de un promedio temporal, es posible que el mojado externo sea parcial.

La evaluación del grado de mojado externo fue realizado mediante la correlación propuesta por *Mills & Dudukovic* (1981),

$$\eta = 1 - \exp \left[-2.6 \text{Re}_L^{0.395} \text{Fr}_L^{0.316} \text{We}^{-0.317} \left(\frac{a_p d_p}{\epsilon_b} \right)^{-0.11} \right], \quad (1.5)$$

obteniéndose una eficiencia de $\cong 100 \%$ en la sección de entrada al reactor para las condiciones operativas de la *Tabla I.1*.

Inspeccionando la ecuación utilizada se concluye que esta condición es el resultado del elevado flujo másico del líquido. En adición, la baja tensión superficial de la mezcla líquida contribuye a facilitar el mojado externo del sólido.

Debido a la mencionada disminución de caudal de vapor a lo largo del lecho, la relación entre el flujo de líquido respecto del de vapor se incrementará progresivamente, favoreciendo la eficiencia externa de mojado.

La eficiencia de mojado interno consiste en la fracción de los poros del catalizador cubierta con líquido. Se supondrá una eficiencia interna del **100 %**, como consecuencia de la acción del fenómeno de

capilaridad y del hecho que el calor liberado por la hidrogenación de las pequeñas cantidades de impurezas — 1-butino y 1,3-butadieno — no resulta suficiente para originar una vaporización significativa en los poros de las pastillas de catalizador.

I.1.5 ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-VAPOR.

El área de la interfase líquido-vapor, a_{VL} , cuantifica la extensión de la superficie disponible para el transporte de materia entre ambas fases fluidas. Las correlaciones adoptan como definición el área interfacial específica, *i.e.* el área disponible por unidad de volumen de lecho.

El área interfacial específica del equipo correspondiente a cada patrón de flujo que eventualmente puede presentarse en el ejercicio de simulación, fue evaluada mediante las expresiones publicadas por [Fukushima & Kusaka](#) (1977a), recomendadas por [Ramachandran & Chaudhari](#) (1983).

En particular, para el régimen de flujo “ trickle ” y pastillas esféricas, los autores proponen la siguiente ecuación:

$$\frac{a_{VL} d_p}{1-\beta} = \frac{3.4 \cdot 10^{-1}}{\pi} Re_L^{0.4}. \quad (I.6)$$

En las condiciones operativas de la [Tabla I.1](#), a la entrada del reactor, resulta $a_{VL} = 220 \text{ m}^{-1}$. Valores típicos del área interfacial líquido-vapor abarcan el intervalo **200 – 900 m^{-1}** ([Saroja & Nigam](#), 1996).

I.1.6 MODELO DE FLUJO.

Numerosos modelos han sido formulados para representar la estructura de flujo de las fases fluidas en reactores trifásicos ([Zhukova et al.](#), 1990). El modelo desarrollado en esta Tesis se formuló adoptando la hipótesis de Flujo Pistón para ambas fases fluidas; suposición que se juzgó acertada con base en el análisis que se expone a continuación.

Habiendo supuesto la existencia de un distribuidor adecuado de caudales y de una zona de relleno inerte a la entrada del reactor, y teniendo en cuenta la elevada relación d_T/d_P , se consideró razonable representar la distribución radial de velocidades mediante un perfil uniforme.

Por otra parte, debido al bajo contenido de impurezas a hidrogenar, los efectos térmicos originados por las reacciones químicas son moderados. Esta situación conduce a que el modo habitual de operación sea adiabático ([Saroja & Nigam](#), 1996), no dando origen a la presencia de gradientes radiales de temperatura.

Con base en estas condiciones, gradientes radiales de velocidad y temperatura nulos, se concluye que la composición de ambas fases es uniforme en cualquier sección transversal del lecho.

A los fines de evaluar si el mecanismo de mezclado en sentido longitudinal es significativo, se diagnosticarán las desviaciones al Flujo Pistón mediante el Modelo de la Dispersión Axial.

Una revisión actualizada de las correlaciones disponibles para el cálculo de los número de Peclet intrínsecos de las fases líquida y vapor, Pe_p^L y Pe_p^V , ha sido realizada en el trabajo de Zhukova *et al.* (1990). A partir de la comparación de los modelos revisados, estos autores concluyen que las ecuaciones propuestas por Sater & Levenspiel (1966) para ambas fases producen la mayor desviación respecto del Flujo Pistón y por consiguiente son recomendadas para un diagnóstico conservativo;

$$Pe_p^V = 5.85 \cdot 10^{-2} (a_p d_p)^{2.58} Re_V^{-0.184} 10^{2.59 \cdot 10^{-3} Re_L}, \quad (I.7)$$

$$Pe_p^L = 7.5 \cdot 10^{-3} Re_L^{0.703}. \quad (I.8)$$

Los valores de Pe_p^L y Pe_p^V , calculados en función de los números de Reynolds del líquido y del vapor presentados en la Tabla I.2, resultan $\cong 0.5$ y 0.08 , respectivamente.

En cualquiera de las situaciones de análisis relevadas en la simulación, la relación L_R/d_p resultó mayor que $3 \cdot 10^3$. Multiplicando los valores de Pe_p obtenidos para cada fase por $L_R/d_p = 3 \cdot 10^3$, se obtienen los siguientes valores mínimos de números de Peclet característicos del reactor: $Pe^L = 1500$, fase líquida, y $Pe^V = 240$ para la fase vapor.

En vista de los elevados valores de Pe^L y Pe^V estimados, se concluye que la contribución de un mecanismo dispersivo al transporte axial de materia es despreciable frente al transporte convectivo.

A partir de las conclusiones alcanzadas: perfiles radiales de velocidad, temperatura y concentración uniformes, y mezclado axial despreciable, se juzga razonable adoptar el modelo de **Flujo Pistón** para representar la estructura de flujo de ambas fases.

I.2 TRANSPORTE DE MATERIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.

I.2.1 TRANSPORTE DE MATERIA EXTERNO.

El acceso de los reactivos líquidos — *viz.* hidrocarburos insaturados —, y del reactivo gaseoso H_2 a la pastilla catalítica requiere del transporte de materia de los mismos a través de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido.

A continuación se presentarán las correlaciones empleadas para el cálculo de los coeficientes de transporte de materia en la película de vapor, κ^V , y en las películas líquidas de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, κ^L y κ^{LS} respectivamente.

A los fines prácticos, resultará suficiente considerar sólo dos coeficientes binarios: un coeficiente de transporte de H_2 en la mezcla C_4 's, y un único coeficiente para todos los hidrocarburos en la mezcla

líquida (*cfr.* II.1.3).

También se incluirá el análisis que condujo a adoptar únicamente correlaciones propuestas para régimen “ trickle ”, a pesar del hecho que, tal como fuera adelantado en I.1.1, la situación fluidodinámica es variable y tres patrones de flujo son posibles: “ trickle ”, pulsante y burbuja.

1.2.1.1 Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película de Vapor.

Es generalmente aceptado en la literatura que la caída de concentración en la película de vapor puede ser ignorada debido a la baja solubilidad del reactivo gaseoso, H₂, en la fase líquida (Hoffman, 1978; Sie & Krishna, 1998).

Dicha suposición será verificada de manera cuantitativa en el Capítulo II, en el cual se desarrollará el modelo empleado en la simulación. Su mención en este punto tiene por objeto explicar el motivo por el cual no se compararán las predicciones de κ^V para los distintos regímenes fluidodinámicos. En efecto, los resultados numéricos de la simulación fueron obtenidos considerando gradientes de concentración nulos en la película de vapor, y la estimación de κ^V fue realizada al sólo efecto de comprobar que las limitaciones difusionales en el vapor son irrelevantes.

El coeficiente de transporte κ^V se estimó mediante la correlación de [Dhingra et al.](#) (1984)

$$\text{Sh}^V = 4 \left(1 + 0.7 \text{Re}_V^{0.2} \sqrt[3]{\text{Sc}^V} \right) + 0.6 \text{Re}_V^{0.7} \sqrt[3]{\text{Sc}^V} . \quad (\text{I.9})$$

Los coeficientes de transporte, estimados para las condiciones operativas de la [Tabla I.1](#) y propiedades de la [Tabla I.2](#), resultaron: $\kappa_{\text{H}_2}^V = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ y $\kappa_{\text{HC}}^V = 5.9 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$.

1.2.1.2 Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película Líquida.

[Fukushima & Kusaka](#) (1977b) proponen una única expresión para la estimación del coeficiente de transporte de materia κ^L , válida para los tres patrones de flujo posibles en el sistema: “ trickle ”, pulsante y burbuja. Dado que el parámetro de interés es el coeficiente volumétrico, ($\kappa^L a_{VL}$), el empleo de dicha correlación adjudicará la diferencia entre las velocidades de transporte de materia correspondientes a cada patrón de flujo al área interfacial líquido-vapor, a_{VL} , estimada también con las expresiones de [Fukushima & Kusaka](#) (1977a).

Las estimaciones del área interfacial, calculadas con las correlaciones propuestas para los regímenes pulsante y “ trickle ”, se compararán situando al sistema en condiciones correspondientes al patrón de flujo pulsante. Para ello, se estableció el caudal molar de alimentación de H₂ en un valor elevado, $\cong 3$ veces el valor de la [Tabla I.1](#). En esta situación, el área interfacial obtenida para régimen pulsante resultó un **23 %** mayor que la predicha con la expresión para régimen “ trickle ”.

Por otro lado, los valores de a_{VL} fueron estimados mediante las ecuaciones correspondientes a los flujos tipo “ trickle ” y burbuja en condiciones de bajos caudales de vapor, en las cuales se establece el régimen burbuja. En este caso las estimaciones de a_{VL} presentaron una diferencia del **30 %**, resultando mayor la estimación correspondiente al flujo “ trickle ”.

A partir de estos resultados, se juzgó razonable emplear una única correlación para el cálculo del área interfacial, adoptando la correspondiente al régimen “ trickle ” cuyos valores son intermedios en todo el rango de análisis abarcado.

En consecuencia, empleando las correlaciones seleccionadas para el cálculo de a_{VL} , Fukushima & Kusaka (1977a) correspondiente al patrón de flujo “ trickle ”, y para el cálculo de κ^L , Fukushima & Kusaka (1977b), aplicadas a pastillas esféricas, resulta:

$$\frac{(\kappa^L a_{VL}) d_p^2}{D^L} = 2.5 (1-\beta) Re_L^{0.73} Re_V^{1/5} \sqrt{Sc^L} \left(\frac{d_p}{d_T}\right)^{0.2} \quad (I.10)$$

Los valores de los coeficientes volumétricos binarios, calculados con los datos de las Tablas I.1 y I.2, resultaron $\kappa_{H_2}^L a_{VL} = 7.8 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\kappa_{HC}^L a_{VL} = 5.2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el H₂ y los C₄'s, respectivamente.

1.2.1.3 Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Sólido.

Los coeficientes de transporte de materia líquido-sólido correspondientes a los regímenes pulsante, “ trickle ” y burbuja fueron calculados mediante las correlaciones propuestas en el trabajo de Rao & Drinkenburg (1985).

En el caso específico de régimen “ trickle ” la ecuación predictiva resulta:

$$Sh^{LS} = 0.24 (Re_L^*)^{0.75} \sqrt[3]{Sc^L} \quad (I.11)$$

En este caso, se compararon las estimaciones de κ^{LS} , obtenidas con las correlaciones indicadas para cada patrón de flujo, en todo el rango de caudales empleado en este estudio. La máxima diferencia calculada resultó del 20 %; valor que avala el empleo de la correlación perteneciente al régimen “ trickle ” como única ecuación para la predicción de κ^{LS} .

Los valores de κ^{LS} , estimados en las “ condiciones típicas ” de la Tabla I.1, resultaron $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ y $7.0 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ para el H₂ y los hidrocarburos respectivamente.

Teniendo en cuenta la condición de eficiencia de mojado externa completa, el área para el transporte de materia en la interfase líquido-sólido por unidad de volumen de lecho es directamente $a_p = 1.2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$.

1.2.2 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LAS INTERFACES LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-SÓLIDO.

En la literatura sobre procesos en reactores trifásicos existe un completo acuerdo en considerar que la magnitud de los gradientes de temperatura en las interfaces son irrelevantes y, por lo tanto, los modelos se formulan considerando equilibrio térmico entre las fases (Saroha & Nigam, 1996).

El modelo de la unidad de purificación que se desarrollará en el próximo Capítulo permite verificar cuantitativamente dicha hipótesis.

A tal fin, es necesario disponer de correlaciones para evaluar los coeficientes de transferencia de calor en las películas de vapor y líquido de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, h_V h_{LS} respectivamente (*cf.* II.1.6).

Dado que no se encuentran disponibles en la bibliografía correlaciones para estimar h_{LS} en un reactor “ trickle ”, dicho coeficiente de transferencia será aproximado mediante la correlación propuesta por [Dhingra et al.](#) (1984):

$$Nu = 4 (1 + 0.7 Re^{0.2} Pr^{1/3}) + 0.6 Re^{0.7} Pr^{1/3}, \quad (\text{I.12})$$

en la cual los números de Nusselt, Nu, Reynolds, Re, y Prandtl, Pr, deben calcularse con las propiedades de las fases líquida o vapor según corresponda.

Los coeficientes de transferencia de energía, estimados para las condiciones operativas de la [Tabla I.1](#), resultaron $h_V = 175 \text{ W / (m}^2 \text{ K)}$ y $h_{LS} = 2229 \text{ W / (m}^2 \text{ K)}$. Ambos valores fueron obtenidos empleando la conductividad térmica de los hidrocarburos en cada fase informada en la [Tabla I.2](#).

I.2.3 PROCESOS DE TRANSFERENCIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA.

Los valores de los parámetros cinéticos empleados en la simulación corresponden a valores efectivos de velocidad de reacción en la pastilla obtenidos a partir de la regresión de los datos experimentales de la hidrogenación de 1,3-butadieno y 1-buteno (*cf.* I.3.2.3).

Por tal motivo, las resistencias en el interior de la pastilla catalítica, inherentes a los procesos de transporte de materia y transferencia de energía, no fueron incluidas explícitamente en el modelo empleado en la simulación.

I.3 INFORMACIÓN CINÉTICA.

El desarrollo de un modelo para el análisis de la performance de una unidad industrial de purificación de 1-buteno requiere disponer de un conjunto de expresiones cinéticas, y de los valores de sus parámetros. Respecto de los valores de los parámetros cinéticos, es necesario remarcar que aunque la literatura abierta sobre hidrogenación de C_4 's insaturados es abundante, no se dispone de los valores requeridos del conjunto de parámetros correspondientes a las reacciones del esquema global.

Por tal motivo, para determinar los parámetros cinéticos propios del 1,3-butadieno y de los n-butenos, se llevaron a cabo un conjunto de experiencias. El resto de los parámetros, correspondientes al 1-buteno y al H_2 , fueron calculados mediante datos cinéticos reportados en la bibliografía. La obtención de los parámetros cinéticos reunidos de esta manera será fundamentada a continuación.

El objetivo del análisis de simulación es estudiar la influencia de las variables operativas sobre la performance del proceso, atendiendo con particular énfasis a la selectividad del mismo. Dado que la selectividad de la operación es significativamente sensible a las características cinéticas de las reacciones del 1,3-butadieno y del 1-buteno, los parámetros de dichas reacciones fueron estimados mediante la regresión de datos experimentales propios.

En lo atinente a los parámetros cinéticos del 1-buteno, cabe adelantar que éstos tienen una incidencia importante sobre la masa de catalizador, aunque resultan prácticamente irrelevantes para la selectividad del proceso. Por consiguiente, se juzgó satisfactorio a los fines declarados de la simulación, calcular sus valores mediante datos experimentales recopilados de la literatura.

1.3.1 MODELO CINÉTICO.

1.3.1.1 Esquema Global de Reacciones.

El esquema global de reacciones empleado en la simulación fue adoptado de la literatura. Este esquema, representado en la [Figura I.1](#), resulta de las consideraciones que se discutirán a continuación.

En primer lugar, es necesario aclarar que ambos 2-butenos, cis y trans, son considerados conjuntamente a los fines de contabilizar su formación a partir tanto de 1,3-butadieno como de 1-buteno. Dado que las isomerizaciones del 1-buteno fueron consideradas irreversibles, característica que se justificará a continuación, y siendo la evaluación de las pérdidas de 1-buteno el objetivo central de la simulación, no se requiere la identificación de cada uno de los 2-butenos. A su vez, tampoco será necesario distinguir entre los isómeros cis y trans para calcular la conversión total de la impureza 1,3-butadieno.

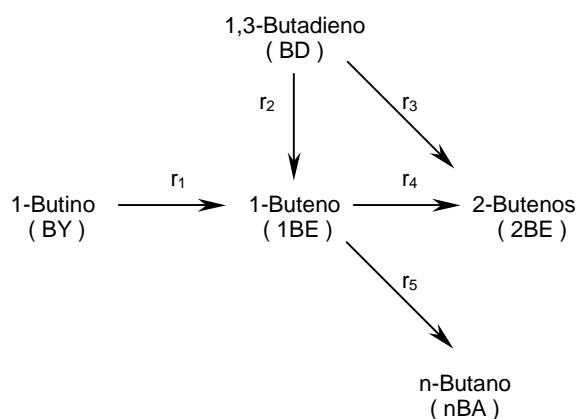


Figura I.1. Esquema global de reacciones empleado en la simulación del reactor industrial de purificación de 1-buteno.

Resultados experimentales de la hidrogenación de 1-butino sobre Pd en fase vapor ([Hub et al.](#), 1998) y en fase líquida ([Boitiaux et al.](#), 1983), ponen en evidencia que el producto inicial de reacción es sólo el 1-buteno. Por consiguiente, una única reacción de hidrogenación a 1-buteno fue postulada para representar el consumo de 1-butino; la cual fue considerada irreversible como consecuencia de que la formación de 1-buteno se encuentra termodinámicamente favorecida.

Datos cinéticos de la hidrogenación de 1,3-butadieno empleando catalizadores de Pd/Al₂O₃ informados en la literatura (e.g. [Bond & Wells](#), 1963; [Boitiaux et al.](#) 1985b), exhiben una completa selectividad inicial a n-butenos con una formación de n-butano despreciable; observación verificada en las experiencias de esta Tesis. En consecuencia, en el esquema cinético de la [Figura I.1](#) la hidrogenación de la diolefina produce sólo 1-buteno y 2-butenos en paralelo. Estas reacciones fueron consideradas

irreversibles dado que la producción de los n-butenos a partir de 1,3-butadieno se encuentra termodinámicamente favorecida.

Los tres n-butenos proceden mediante su hidrogenación a formar n-butano. Sin embargo, ha sido observado por diversos investigadores ([Boitiaux et al.](#), 1985b; [Derrien](#), 1986) que el 1-buteno inhibe la reacción de los 2-butenos, los cuales comienzan a hidrogenarse recién cuando la relación entre la concentración del 1-buteno respecto de la de los 2-butenos es suficientemente baja. Este hecho fue verificado en nuestras experiencias, en las cuales no se observa un consumo neto de los 2-butenos para valores de dicha relación mayores que **0.20**, ver [Figura I.2](#). Dado que en la totalidad de las situaciones planteadas en el análisis numérico del reactor comercial de purificación de 1-buteno, la relación entre la concentración de 1-buteno a 2-butenos resultó mayor que **0.25**, se juzgó acertado considerar que sólo el 1-buteno contribuye, irreversiblemente, a la generación de n-butano.

Las reacciones de migración de la doble ligadura favorecen termodinámicamente la producción de los 2-butenos. Las relaciones de equilibrio entre 1-buteno : cis 2-buteno : trans 2-buteno en fase líquida a la temperatura de operación de los sistemas industriales es aproximadamente **1 : 10 : 30**. Por tal motivo, la isomerización de 1-buteno a 2-butenos, ha sido considerada irreversible; en acuerdo con los esquemas de reacción propuestos por otros autores ([Goetz et al.](#), 1997; [Boitiaux et al.](#), 1985b).

1.3.1.2 Expresiones Cinéticas.

De acuerdo a las características de las reacciones globales del esquema de la [Figura I.1](#), se propusieron expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood para llevar a cabo la simulación, ver [Tabla I.3](#). Estas expresiones fueron adoptadas del trabajo de [Boitiaux et al.](#) (1985b) y empleadas en otros trabajos de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en fase líquida ([Vergel et al.](#), 1995).

Mediante la observación de las ecuaciones de velocidad de reacción de la [Tabla I.3](#) puede anotarse que si la concentración de un hidrocarburo insaturado es suficientemente alta, sus reacciones procederán en orden cero respecto de su propia concentración.

La función de inhibición de la expresiones cinéticas implica la adsorción no competitiva entre el H₂ y los hidrocarburos saturados ([Boitiaux et al.](#), 1987a; [Kripylo et al.](#), 1975).

La formulación del término de inhibición de los hidrocarburos se basa en la suposición de que los hidrocarburos insaturados cubren completamente la superficie activa del catalizador. Esta hipótesis es normalmente aceptada en fase líquida, a presiones sobre la atmosférica y conversiones moderadas de las sustancias insaturadas ([Boitiaux et al.](#), 1985b).

La funcionalidad de las expresiones cinéticas respecto del H₂ es la misma para todas las reacciones del esquema global. Por consiguiente, eventuales modificaciones en el contenido de H₂ disuelto no producirán cambios relativos de velocidad entre las reacciones postuladas.

Tabla I.3. Expresiones cinéticas correspondientes al esquema global de la [Figura I.1](#).

$$\begin{array}{ll}
 r_1 = \frac{k_1 X_{BY} X_{H_2}}{DEN} & r_4 = \frac{k_4 X_{1BE} X_{H_2}}{DEN} \\
 r_2 = \frac{k_2 X_{BD} X_{H_2}}{DEN} & r_5 = \frac{k_5 X_{1BE} X_{H_2}}{DEN} \\
 r_3 = \frac{k_3 X_{BD} X_{H_2}}{DEN} & DEN = \left(K_{BY}^{ad} X_{BY} + K_{BD}^{ad} X_{BD} + K_{1BE}^{ad} X_{1BE} \right) \left(1 + K_{H_2}^{ad} X_{H_2} \right)
 \end{array}$$

I.3.2 EXPERIENCIAS DE HIDROGENACIÓN DE 1,3-BUTADIENO EN PRESENCIA DE 1-BUTENO EN FASE LÍQUIDA.

I.3.2.1 Parte Experimental.

Se emplearon tres catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃ cuyas características se informan en la [Tabla I.4](#). En estos catalizadores, sólo una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla es impregnada con Pd — catalizador tipo “ cáscara de huevo ” —.

Tabla I.4. Características de los catalizadores comerciales empleados en las experiencias.

CATALIZADOR	CONTENIDO DE Pd	FORMA	DIÁMETRO
MEB ^[£]	0.3 % en peso	esférica	3.2 mm
MDC ^[£]	0.3 % en peso	esférica	3.2 mm
PLD	0.2 % en peso	esférica	2.5 mm

[£] Los catalizadores MEB y MDC fueron provistos por el mismo fabricante sin especificar la diferencia entre ellos.

Los reactivos gaseosos 1,3-butadieno (Alpagaz **99.0 %**) y 1-buteno (Alpagaz **99.0 %**), y el n-hexano (Carlo Erba HPLC **97 %**) utilizado como solvente, fueron puestos en contacto con Tamiz Molecular 4A UOP previo a su empleo en las experiencias. H₂ (AGA **99.999 %**) y N₂ (AGA **99.999 %**) circularon a través de un circuito de purificación consistente en un lecho de sacrificio relleno con catalizador, una trampa de O₂ Alltech y Tamiz Molecular 4A UOP.

Los experimentos fueron llevados a cabo en condiciones típicas de la operación industrial: fase líquida, a **40 °C** para el catalizador MEB y **50 °C** para los catalizadores MDC y PLD, **10 atm** de presión total, presión parcial de H₂ igual a **9.2 atm**, fracción molar de 1,3-butadieno y 1-buteno en fase líquida iguales a **10 %** y **1 %**.

En las experiencias se alcanzaron niveles altos de conversión de 1,3-butadieno, normalmente no explorados en la mayoría de los estudios cinéticos. El comportamiento del sistema en presencia de trazas de la diolefina resultan de esencial interés, pues, las reacciones consecutivas del 1-buteno que producen la pérdida de selectividad, son predominantes a altas conversiones de 1,3-butadieno.

Las mediciones cinéticas fueron realizadas en un reactor discontinuo del tipo “ slurry ”, agitado mecánicamente y que permite un intenso burbujeo de la fase vapor en la mezcla líquida; esquema empleado usualmente en el laboratorio (Mills *et al.*, 1992).

El volumen de mezcla líquida contenida en el reactor resultó de **87 ml** y los ensayos se realizaron con una velocidad de agitación de **800 rpm**. Se empleó una masa de catalizador de **200 mg** con un diámetro medio de pastilla molida de **750 μm** .

Durante la experiencia, el H_2 es alimentado al sistema mediante un regulador que mantiene constante la presión total de operación, de manera tal que se lleva a cabo una reposición continua de H_2 al sistema a medida que se consume por reacción. La fracción molar de H_2 disuelta se calculó a partir de la composición de la fase vapor, determinada por cromatografía, suponiendo la existencia de equilibrio líquido-vapor. A tal fin se empleó la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave modificada por Graboski & Daubert (1979) para mezclas que contienen H_2 . En las condiciones de experimentación previamente detalladas, la fracción molar de H_2 disuelta en la mezcla líquida resultó igual a **0.805 %**.

Cada ensayo se inició con la reducción en fase gaseosa del catalizador molido alojado en el reactor. Para ello se empleó una corriente de N_2 (**78 %**)- H_2 (**22 %**) a **54 °C** durante **9** horas.

A continuación, se carga n-hexano y se hace circular sucesivamente 1,3-butadieno y 1-buteno hasta disolver las cantidades deseadas.

Finalmente se enciende el dispositivo de agitación, se establece la temperatura de operación en su valor deseado, se abre la admisión de H_2 y se inicia la reacción.

El contenido de hidrocarburos de las muestras líquidas: 1,3-butadieno, 1-buteno, cis y trans 2-buteno, n-butano y n-hexano, fue determinado en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con detector FID, equipado con una columna de 7” de largo y 2 mm de diámetro rellena con ácido pícrico al **0.19 %** sobre Graphpac **80 – 100** mesh. La temperatura del inyector se fijó en **150 °C**. La separación de los C_4 's se obtuvo a temperatura ambiente. Para evacuar rápidamente el n-hexano, una vez separados los C_4 's se invirtió el flujo en la columna cromatográfica y se aplicó una rampa de **32 °C/min** hasta alcanzar **90 °C**.

1.3.2.2 Resultados Experimentales.

En la **Figura I.2** se muestran los resultados de los ensayos correspondientes a cada catalizador, pudiendo observarse las siguientes características comunes a los tres catalizadores.

Para un contenido inicial de 1,3-butadieno y de 1-buteno de aproximadamente **1 %** y **10 %** molar respectivamente, se observa un consumo neto de ambos reactivos iniciales.

Para los menores contenidos de 1-buteno no se observa un consumo neto de los 2-butenos, resultado que justifica no haber incorporado la hidrogenación de estos últimos en el modelo cinético.

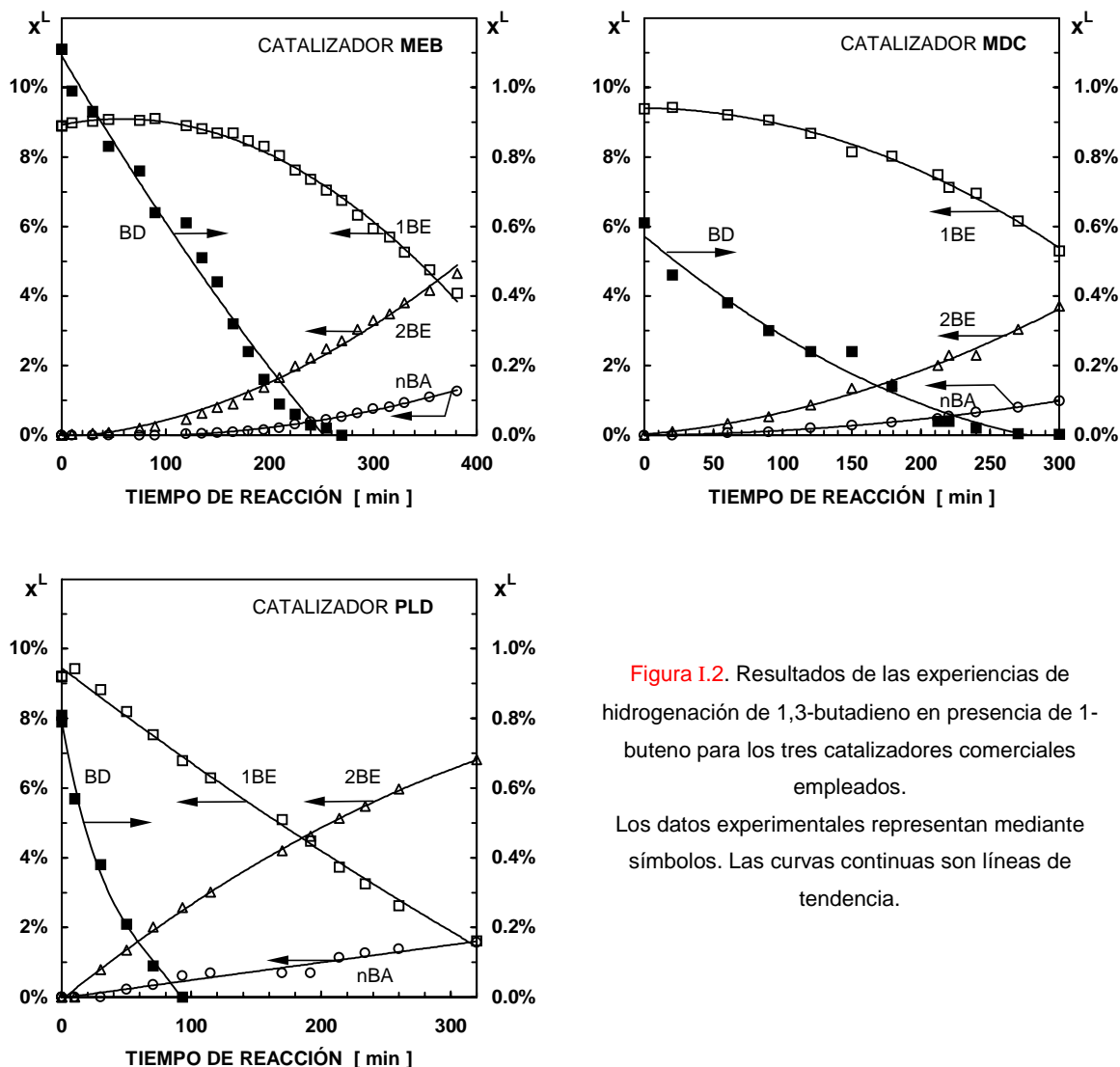


Figura I.2. Resultados de las experiencias de hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno para los tres catalizadores comerciales empleados. Los datos experimentales representan mediante símbolos. Las curvas continuas son líneas de tendencia.

Puede observarse que para los mayores tiempos de reacción, *i.e.* menores concentraciones de 1-buteno, la velocidad de consumo del 1-buteno es aproximadamente constante, indicando una velocidad de reacción de orden cero respecto del mismo. Por consiguiente, es válido suponer que la superficie activa ha estado saturada con los hidrocarburos insaturados durante toda la experiencia.

1.3.2.3 Análisis de Regresión de los Datos Experimentales.

El modelo empleado en el análisis de regresión no incluyó las resistencias internas al transporte de materia. Los parámetros cinéticos efectivos así determinados pueden ser usados directamente en el análisis numérico de la unidad industrial, dado que en el modelo del reactor industrial tampoco se ha incluido la eventual presencia de gradientes de concentración en el interior del catalizador.

A los fines de emplear con validez los parámetros efectivos en la simulación, debe asegurarse que

la magnitud de las limitaciones difusionales internas en la pastilla original, que servirá de relleno en el reactor industrial, serán las mismas que las presentes en las pastillas molidas del sistema experimental. Por ello, se destaca que el tamaño de las pastillas molidas del reactor “ slurry ”, **600 μm – 900 μm** , es considerablemente mayor que el espesor de capa activa, \cong **100 μm** , de la pastilla original de los catalizadores empleados. De esta manera, la pastilla molida ha preservado la longitud de difusión a través de la cual se desarrollan los gradientes de concentración en la pastilla de catalizador entera.

El enfoque previamente descrito no puede ser aplicado al tratamiento de las resistencias difusionales externas pues la fluidodinámica del reactor experimental, sistema “ slurry ”, es totalmente diferente de la correspondiente al régimen “ trickle ” del reactor comercial. Por consiguiente, las limitaciones externas al transporte de materia de los tres reactivos iniciales — *viz.* H_2 , 1,3-butadieno y 1-buteno — fueron incluidas en el modelo cinético empleado en el análisis de regresión.

Los coeficientes de transporte de materia en la película líquido-sólido fueron evaluados mediante la correlación de [Levins & Glastonbury \(1972 \)](#), recomendada por [Ramachandran & Chaudhari \(1983 \)](#) para sistemas “ slurry ” agitados mecánicamente en los cuales existe un importante efecto de mezclado por la dispersión de burbujas en el líquido. Los resultados de la regresión confirmaron la presencia de relevantes gradientes de concentración líquido-sólido. Por ejemplo, para el H_2 se computaron caídas de concentración en la película líquida que rodea las pastillas molidas de un **40 %** respecto del valor en el seno del líquido.

El análisis de regresión fue llevado a cabo mediante el empleo del conjunto de programas GREPAK ([Stewart *et al.*, 1992](#)) para la regresión de sistemas de datos multirespuesta (*cf.* VIII.1.1).

Dado que en las expresiones cinéticas de la [Tabla I.3](#) se ha supuesto que la superficie catalítica se encuentra saturada con los hidrocarburos insaturados sólo es posible determinar las relaciones entre las constantes de adsorción del 1,3-butadieno y del 1-buteno. Por ello, los numeradores de las ecuaciones de velocidad de reacción y la función de inhibición de los hidrocarburos se dividieron por K_{1BE}^{ad} , evitando incluir a ésta como un parámetro adicional. En consecuencia, la constante de adsorción del 1,3-butadieno que se determinó debe ser considerada como un valor relativo a la del 1-buteno.

En la [Tabla I.5](#) se listan los valores de los parámetros cinéticos correspondientes al catalizador MDC; material catalítico con base en el cual se obtuvieron la mayoría de los resultados del análisis del funcionamiento del reactor industrial.

La inclusión de las limitaciones difusionales externas permitieron calcular la velocidad de reacción con la composición correspondiente a la superficie del catalizador. Por tal motivo, las fracciones molares de H_2 que intervienen en la [Tabla I.5](#) corresponden al valor computado en la superficies de las pastillas catalíticas.

Dado que las experiencias fueron realizadas manteniendo constante la presión de H_2 , no fue posible determinar la constante de adsorción del mismo. Por ello, los coeficientes cinéticos calculados incluyen la función de inhibición del H_2 como un factor constante. En el título siguiente se estimará $K_{\text{H}_2}^{ad}$ a partir de datos experimentales de bibliografía. Este dato, junto con los valores $x_{\text{H}_2}^C$ calculados para los

ensayos realizados, permitieron discriminar la función de inhibición del H₂ en las expresiones cinéticas.

Tabla I.5. Valores modales de los parámetros cinéticos correspondientes al catalizador MDC.

$\frac{k_2}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 5.603 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$\frac{k_4}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 1.806 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$
$\frac{k_3}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 2.290 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$\frac{k_5}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 5.571 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{kg s})$
$K_{BD}^{ad} = 8.863 \cdot 10^1$	$K_{1BE}^{ad} = 1 \text{ (fijo)}$

En la Figura I.3 se comparan los datos experimentales, correspondientes al material MDC, con los valores estimados por el modelo, verificándose un buen acuerdo entre ambos.

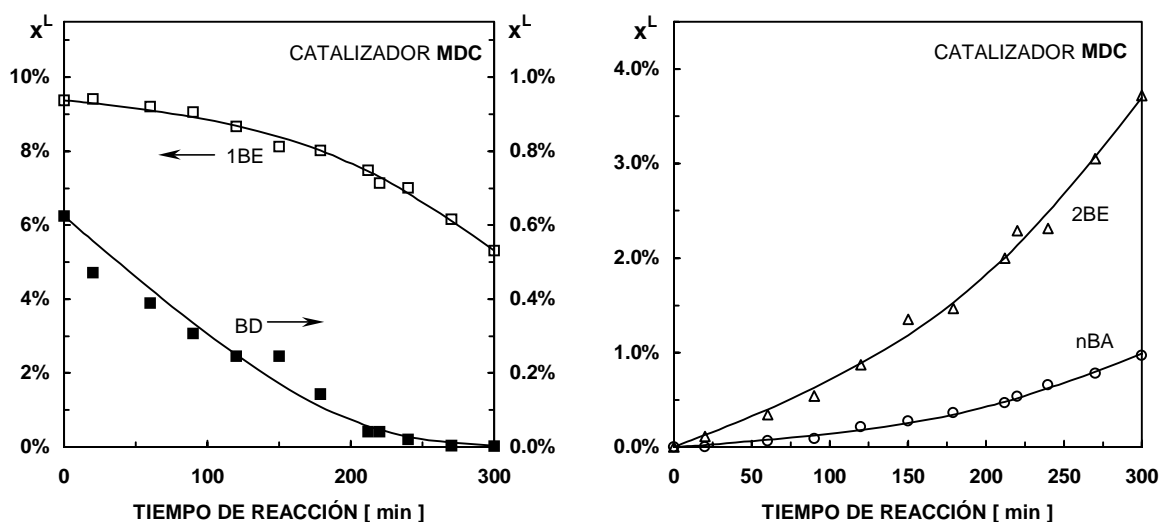


Figura I.3. Comparación entre los datos experimentales correspondientes al catalizador MDC, identificados mediante símbolos, y sus estimaciones, representadas por curvas continuas.

Un análisis similar permitió evaluar los parámetros cinéticos de los otros dos catalizadores. En la Tabla I.6 se han ordenado los tres catalizadores de acuerdo a sus selectividades, definidas como la relación entre los coeficientes cinéticos de la isomerización e hidrogenación de 1-buteno respecto de los de la hidrogenación de 1,3-butadieno: $[k_4 / (k_2 + k_3)]$ y $[k_5 / (k_2 + k_3)]$, respectivamente. Se observa que el material MEB ofrece una selectividad sustancialmente mejor en lo que respecta a la hidrogenación y a la isomerización de 1-buteno, y el catalizador MDC es superior al PLD respecto al consumo de 1-buteno por isomerización.

Tabla I.6. Indicadores de selectividad de los catalizadores empleados en las experiencias.

DENOMINACIÓN	$k_4 / (k_2 + k_3)$	$k_5 / (k_2 + k_3)$
MEB	$1.638 \cdot 10^{-2}$	$5.154 \cdot 10^{-3}$
MDC	$6.334 \cdot 10^{-2}$	$1.954 \cdot 10^{-2}$
PLD	$9.204 \cdot 10^{-2}$	$1.917 \cdot 10^{-2}$

I.3.3 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EMPLEADOS EN EL MODELO DEL REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.

I.3.3.1 Cálculo del Coeficiente Cinético de Hidrogenación del 1-Butino y de las Constantes de Adsorción del 1-Butino y del Hidrógeno.

Vasudevan (1982) reportó un extenso conjunto de datos de hidrogenación de 1-butino, 1,3-butadieno y 1-buteno en fase líquida sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃. Estas ensayos fueron llevados a cabo en un sistema discontinuo midiendo el consumo de H₂ en función del tiempo de reacción.

Mediante un conjunto de estos resultados experimentales, se calculó la constante de adsorción de H₂ correspondiente a las expresiones cinéticas de la Tabla I.3, resultando igual a $K_{H_2}^{ad} = 77$.

Los parámetros cinéticos del 1-butino fueron estimados a partir de los datos experimentales, informados en la fuente mencionada, correspondientes a ensayos de hidrogenación de 1-butino y 1,3-butadieno en los cuales se empleó un catalizador con un contenido de Pd de **0.33 %** en peso.

Comparando las expresiones de la velocidad de hidrogenación del 1-butino respecto del 1,3-butadieno resulta (ver Tabla I.3)

$$\frac{r_1}{r_2 + r_3} = \frac{k_1 x_{BY}^L}{(k_2 + k_3) x_{BD}^L}; \quad (I.13)$$

en la cual se ha considerado que las eventuales limitaciones difusionales externas afectan de manera similar al 1-butino y al 1,3-butadieno, de manera tal que la relación entre la concentración de ambos compuestos en la fase líquida y sobre la superficie del catalizador es aproximadamente la misma.

Teniendo en cuenta que las experiencias realizadas por Vasudevan (1982) fueron llevadas a cabo en un sistema discontinuo, la Ec. (I.13) corresponde a la relación entre el balance de materia del 1-butino respecto del balance del 1,3-butadieno,

$$\frac{dx_{BY}^L}{dx_{BD}^L} = \frac{k_1 x_{BY}^L}{(k_2 + k_3) x_{BD}^L}. \quad (I.14)$$

La Ec. (I.14) puede ser directamente integrada para dar

$$\ln \left[\frac{x_{BY}^L(t)}{x_{BY}^L(t=0)} \right] = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} \ln \left[\frac{x_{BD}^L(t)}{x_{BD}^L(t=0)} \right]. \quad (I.15)$$

La Ec. (I.15) fue empleada para obtener $k_1/(k_1 + k_2)$ mediante la regresión lineal del conjunto de datos experimentales seleccionados, resultando

$$\frac{k_1}{(k_2 + k_3)} = 12. \tag{ I.16 }$$

Vasudevan (1982) informa el siguiente valor para la relación

$$\frac{\frac{k_1}{K_{BY}^{ad}}}{\frac{k_2 + k_3}{K_{BD}^{ad}}} = \frac{1}{13.75} . \tag{ I.17 }$$

A partir de las Ecs. (I.16) y (I.17) pueden obtenerse las siguientes relaciones entre los parámetros cinéticos del 1-butino y del 1,3-butadieno:

$$K_{BY}^{ad} = 165 K_{BD}^{ad}, \tag{ I.18 }$$

y

$$k_1 = 12 (k_2 + k_3); \tag{ I.19 }$$

en las cuales la constante de adsorción del 1,3-butadieno y los coeficientes cinéticos k_2 y k_3 son los obtenidos mediante los ensayos propios de hidrogenación de 1,3-butadieno y 1-buteno.

1.3.3.2 Conjunto de Parámetros Cinéticos Empleados en el Modelo del Reactor Industrial.

Los valores finales de los parámetros cinéticos correspondientes al catalizador MDC se informan en la **Tabla I.7.**

Tabla I.7. Conjunto de parámetros empleados en la simulación del reactor industrial.

$k_1 = 5.451 \cdot 10^{-1} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$k_2 = 8.929 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$k_3 = 3.650 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{kg s})$
$k_4 = 2.878 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$k_5 = 8.878 \cdot 10^{-4} \text{ kmol} / (\text{kg s})$	$K_{BY}^{ad} = 1.462 \cdot 10^4$
$K_{BD}^{ad} = 8.863 \cdot 10^1$	$K_{1BE}^{ad} = 1$	$K_{H_2}^{ad} = 7.7 \cdot 10^1$

Con base en los valores informados en la **Tabla I.7** se concluye que el sistema está caracterizado por amplias diferencias en las constantes de adsorción. Esta observación pone en evidencia la elevada selectividad termodinámica de la fase activa a adsorber los hidrocarburos insaturados en el siguiente orden: 1-butino, 1,3-butadieno y 1-buteno; resultado que presenta un completo acuerdo con la información recabada en la bibliografía ([Hub et al.](#), 1998).

De acuerdo a esa característica, el 1,3-butadieno comenzará a reaccionar una vez que el 1-butino haya alcanzado una alta conversión, y, a su turno, el 1-buteno requerirá de una transformación casi completa de la diolefina para iniciar su propia hidrogenación e hidro-isomerización.

CONCLUSIONES.

Con base en datos de diseño y variables operativas propias de una unidad comercial, se alcanzó la caracterización fluidodinámica del reactor objeto de la simulación.

Se estimó que resulta posible la existencia de tres regímenes fluidodinámicos: “ trickle ”, burbuja y pulsante. Sin embargo, se adoptó el patrón “ trickle ” como régimen imperante para la selección de las herramientas predictivas. Esta decisión se juzgó razonable debido a que las estimaciones de las propiedades de mayor interés, en particular los coeficientes de transporte de materia, no presentan diferencias significativas entre los valores correspondientes a los tres regímenes mencionados.

Los valores estimados de pérdida de carga, saturación líquida y área interfacial líquido-vapor se encuentran dentro de los rangos usualmente empleados en las unidades comerciales, indicando que los valores de las variables de diseño y operativas empleados resultan adecuados.

Se concluyó que es posible asumir una eficiencia de mojado interna y externa completa, y que es razonable adoptar el modelo de Flujo Pistón para ambas fases fluidas.

A continuación se discutió la información cinética que es necesario incorporar al modelo del reactor.

Con base en el análisis de la bibliografía disponible se adoptó un esquema global de reacciones que contempla: la hidrogenación de 1-butino a 1-buteno, la hidrogenación de 1,3-butadieno a 1-buteno y 2-butenos, y la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno a n-butano y 2-butenos, respectivamente. Todas estas reacciones fueron consideradas irreversibles.

La estimación de los parámetros cinéticos correspondientes a las reacciones de consumo del 1,3-butadieno y 1-buteno fueron realizadas con base en la regresión de datos experimentales propios obtenidos en condiciones próximas a las operativas en reactores industriales, empleando tres catalizadores comerciales. El resto de los parámetros cinéticos fueron calculados a partir de información experimental reportada en la literatura.

Es necesario aclarar que no se considera que las experiencias realizadas constituyan una investigación cinética. La base experimental es limitada y en consecuencia sólo se manifestaron las tendencias de mayor relevancia cuantitativa. Sin embargo, estos ensayos permitieron obtener la información buscada de manera satisfactoria para los objetivos de la simulación.

Respecto del modelo cinético presentado, pueden resaltarse dos aspectos importantes a tener en cuenta en los capítulos siguientes.

Por un lado, el modelo empleado en la obtención de los parámetros cinéticos no incluyó las resistencias difusionales internas. Por tal motivo, los parámetros así obtenidos corresponden a valores efectivos o promedio en la pastilla catalítica.

En segundo lugar, cabe destacar que la característica de selectividad del proceso de hidrogenación selectiva de 1-butino y 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno, reside en una significativa diferencia en las capacidad de adsorción de dichos compuestos sobre Pd.