

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

Sección 1. **ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.**

En este Capítulo se reportarán los resultados de la simulación computacional de un reactor industrial “ trickle-bed ” para la hidrogenación selectiva de un corte de C₄'s rico en 1-buteno, los cuales fueron obtenidos mediante la resolución del modelo simplificado formulado en el Capítulo previo.

El enfoque adoptado para presentar y discutir los resultados consiste en comprender, en primer lugar, al sistema estudiado mediante la descripción general de su funcionamiento. Se presentará una explicación de la variación de la composición a lo largo del lecho catalítico, y se discutirá una característica importante del proceso: la extinción de la fase vapor.

A continuación se introducirán tres variables definidas de manera tal que resulten indicadores relevantes de la selectividad, diseño y operación del reactor industrial. El significado de estos índices concierne a la pérdida de 1-buteno, masa de catalizador y caudal de H₂, respectivamente.

Se presentará una evaluación cuantitativa del impacto del caudal y composición de la alimentación, grado de pureza deseado, y características cinéticas del catalizador, sobre dichos índices.

Mediante un conjunto de experiencias, descritas en I.3.2, se estimaron los parámetros cinéticos efectivos de tres catalizadores comerciales denominados: MEB, MDC y PLD. Los resultados del análisis de simulación fueron obtenidos empleando los parámetros del material MDC. La información obtenida de los otros dos catalizadores fue incorporada al análisis con fines comparativos.

En el análisis de la performance del reactor industrial se enfatizará particularmente sobre la selectividad del proceso, aunque no serán soslayados otros resultados operativos y de diseño, e.g. pérdida de carga, masa de catalizador y desactivación del mismo.

En este Capítulo, los procesos de transporte de materia en las interfases serán incorporados como elementos necesarios para la explicación de los resultados. El estudio cuantitativo de la incidencia de las limitaciones difusionales en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido sobre la selectividad será el objetivo central del próximo Capítulo.

III.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.

III.1.1 EXTINCIÓN DE LA FASE VAPOR.

A la temperatura y presión de operación — 50 °C y 10 atm — en ausencia de H₂ la mezcla de hidrocarburos se encontraría en fase líquida. Por lo tanto, el H₂ es el responsable de sustentar la presencia de la fase vapor.

La progresiva disminución del caudal de vapor se debe al consumo de H₂ en las reacciones de hidrogenación. Esta disminución de la cantidad de H₂ puede originar la desaparición de la fase vapor.

El caudal de vapor puede expresarse en forma aproximada suponiendo que existe equilibrio de fases entre las corrientes de líquido y vapor. Empleando la ecuación de reparto para el H₂, Ec. (II.43), las Ecs. (II.34a) que expresan la composición de equilibrio del H₂ en el sistema pseudobinario, y teniendo en cuenta la suposición $y_{H_2}^V = y_{H_2}^{(i)}$ y $x_{H_2}^{(i)} = x_{H_2}^L$, se obtiene

$$\frac{V}{F} = \frac{[K_{H_2} - K_{HC}]}{(1 - K_{HC})(K_{H_2} - 1)} (z_{H_2} - x_{H_2}^{(i)}); \quad (\text{III.1})$$

a partir de la cual puede derivarse la siguiente restricción para la existencia de la fase vapor:

$$z_{H_2} > x_{H_2}^{(i)}. \quad (\text{III.2})$$

Este tratamiento, ilustra los motivos de la extinción del caudal de vapor. No obstante, el modelo planteado incluye la existencia de gradientes en la película líquida. Como resultado, se verificó la existencia de caudal de vapor a valores de z_{H_2} menores que los impuestos por la condición (III.2).

En la Figura III.1 se ha graficado la variación del caudal molar de vapor en función de la relación $z_{H_2}/x_{H_2}^{(i)}$ a lo largo del reactor. Estos resultados fueron obtenidos mediante la aplicación del modelo desarrollado en el Capítulo II en las “ condiciones típicas ” de operación definidas en la Tabla I.1.

En la sección de entrada al lecho catalítico la abcisa de la Figura III.1 resulta $z_{H_2}/x_{H_2}^{(i)} = 5.149$. A

medida que la mezcla bifásica progresa a través del reactor el contenido global de H_2 , z_{H_2} , disminuye por el consumo de H_2 en las reacciones de hidrogenación mientras que $x_{H_2}^{(i)}$ permanece constante (*cfr.* II.2.1). Esta disminución de z_{H_2} origina la disminución del caudal molar global de vapor, Ec. (III.1).

Una vez extinguida la fase vapor, la resolución numérica del modelo se reinicializa teniendo en cuenta la presencia de la fase líquida como única fase fluida. En ausencia de la fase vapor, la formulación del modelo consiste en las Ecs. (II.9), (II.10), (II.51) y (II.52) de la *Tabla II.2*.

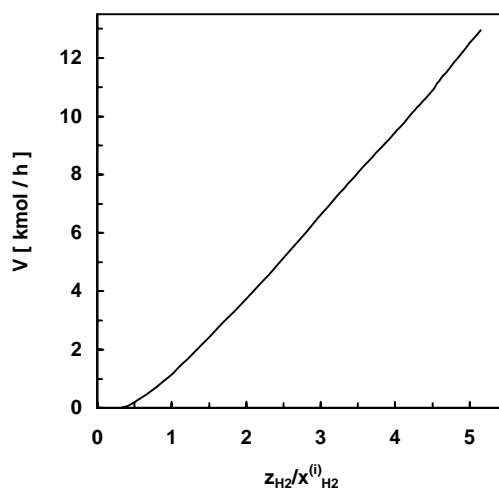


Figura III.1 Ilustración de la extinción de la fase vapor: variación del su caudal molar con el contenido global de H_2 .

III.1.2 PERFILES DE CONCENTRACIÓN.

Mediante la variación de las fracciones molares en el vapor y en el líquido a través del lecho se destacarán, de manera cualitativa, las características generales del sistema de hidrogenación selectiva.

En las *Figuras III.2a y III.2b* se ha graficado la evolución de los perfiles de composición de la fase vapor y líquida, respectivamente, en las “condiciones típicas” de operación de la *Tabla I.1*.

Los perfiles de composición resultantes permiten identificar tres zonas características de análisis.

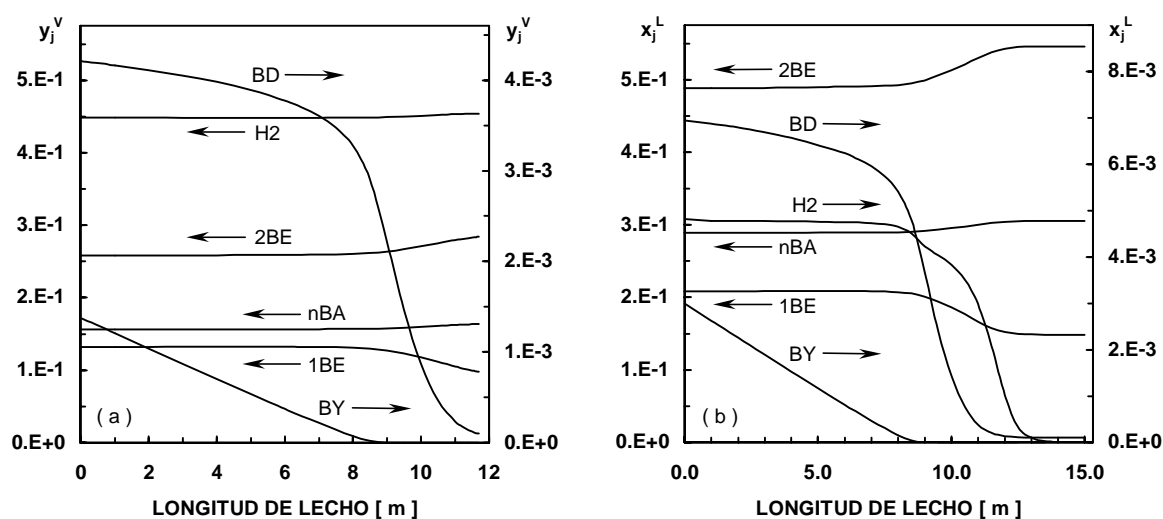
Dentro de una extensa *zona inicial*, que abarca aproximadamente los primeros **8 m** de lecho, la función exclusiva del reactor es la de hidrogenar el 1-butino.

La selectividad del Pd a adsorber el 1-butino origina una significativa inhibición de la hidrogenación de 1,3-butadieno. La superficie catalítica, saturada con 1-butino, tampoco adsorbe a los n-butenos de manera tal que el 1-buteno formado es desplazado de la fase metálica contribuyendo a incrementar levemente su contenido.

Debido a su fuerte adsorción, el 1-butino reacciona en orden cero y con una velocidad un orden de magnitud menor que la velocidad a la cual reaccionará posteriormente el 1,3-butadieno. La razón de las velocidades de consumo entre el 1,3-butadieno y el 1-butino en orden cero puede evaluarse según:

$$\frac{(k_2 + k_3)}{\frac{K_{BD}^{ad}}{k_1} \frac{K_{BY}^{ad}}{K_{BD}^{ad}}} \cong 14, \quad (\text{III.3})$$

resultado obtenido con los valores de los parámetros cinéticos de la [Tabla I.7](#).



Figuras III.2. Perfiles de composición a lo largo del reactor: (a) fase vapor, (b) fase líquida.

En esta *zona inicial*, el H_2 se consume a una velocidad suficientemente baja como para que la significación relativa de las limitaciones difusionales resulte irrelevante y, por lo tanto, el perfil axial de $x_{H_2}^L$ resulta prácticamente constante. La composición de H_2 en el seno de las fases fluidas corresponde aproximadamente a la definida por el equilibrio de fases: $y_{H_2}^V = 4.5 \cdot 10^{-1}$ y $x_{H_2}^L = 4.8 \cdot 10^{-3}$.

La presencia de esta *zona inicial*, dentro de la cual la única consecuencia significativa es el consumo total de 1-butino, no afectará la performance de la unidad desde el punto de vista de la selectividad. Resulta claro que mientras exista 1-butino en el sistema el proceso evoluciona con una leve producción neta de 1-buteno.

Si bien esta *zona inicial* no incide en la selectividad, tiene una influencia fundamental en el diseño, puesto que se extiende una fracción mayor que la mitad del lecho. En consecuencia, la masa de catalizador necesaria para lograr una determinada conversión de 1,3-butadieno dependerá severamente de la concentración de 1-butino en la corriente de alimentación al reactor.

Luego que el 1-buteno alcanza una conversión cercana al **100 %**, el 1,3-butadieno dispone de superficie catalítica para adsorberse y reaccionar. De acuerdo a esta descripción, cuando se establece la especificación de pureza de la corriente de salida de la unidad, ésta se estará refiriendo en la práctica al contenido final de 1,3-butadieno.

Una *segunda zona* del reactor puede definirse a partir de la sección en la cual se alcanza la conversión total de 1-buteno hasta la sección en la cual se extingue la fase vapor, correspondiente al segmento comprendido entre los **8 m** y los **12 m** de lecho.

En esta *segunda zona* procede la casi total eliminación de 1,3-butadieno, alcanzándose conversiones próximas al **95%** de la diolefina.

En acuerdo con la aproximación pseudobinaria al equilibrio de fases, la fracción molar de H_2 en la fase vapor y en la interfase permanecen prácticamente constantes en sus valores de equilibrio. La caída abrupta de la fracción molar de hidrógeno en el seno del líquido se atribuye al efecto de las limitaciones difusionales en la película líquida frente a la alta velocidad de hidrogenación del 1,3-butadieno.

A concentraciones suficientemente bajas de 1,3-butadieno el proceso de purificación procede con pérdidas de 1-buteno. A pesar de la selectividad que presenta el Pd a adsorber la diolefina, su concentración es muy baja para desplazar del catalizador al 1-buteno, que se consume produciendo 2-butenos y n-butano. La existencia de gradientes de concentración de 1,3-butadieno en la interfase líquido-sólido agravan esta pérdida de selectividad.

En la *tercer zona*, correspondiente a una longitud de lecho mayor que **12 m**, la fase vapor desaparece y la cantidad total de H_2 contenida en el sistema será la absorbida en el líquido.

El proceso de purificación procede mediante el consumo de este contenido residual de H_2 . La progresiva disminución de $x_{H_2}^L$ provoca que la velocidad de hidrogenación de 1,3-butadieno también disminuya. En consecuencia, esta *tercer zona*, en la cual la especificación de pureza deseada se obtiene en presencia de una única fase líquida, puede requerir una masa de catalizador significativa.

En este *tercer zona*, la concentración de 1,3-butadieno es menor que **150 ppm** y pierde por completo su capacidad para inhibir la adsorción y reacción de 1-buteno. En efecto, una vez que la fase vapor se ha extinguido, la relación entre la concentración de 1-buteno respecto de la de 1,3-butadieno es $\cong 10^3$. Entonces, el principal hidrocarburo adsorbido es el 1-buteno que compite efectivamente con la diolefina por el H_2 disponible, aunque sin un perjuicio relevante para la selectividad debido a que la cantidad de H_2 remanente es muy pequeña.

III.1.3 DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES EMPLEADAS PARA ANALIZAR EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR INDUSTRIAL.

III.1.3.1 Alimentación de Hidrógeno.

Una situación primaria de análisis puede definirse a partir de un reactor instalado, relleno con un material catalítico particular, que procesa un corte de C_4 's de determinado caudal y composición, y opera

en niveles de presión y temperatura definidos.

Sujeto a estas restricciones, la posibilidad de conducir apropiadamente la operación queda limitada al caudal de H_2 que se alimenta al reactor.

En la posición ideal, la velocidad de carga de H_2 debería ser igual a la cantidad estequiométrica estrictamente necesaria para disminuir el contenido de 1-buteno y 1,3-butadieno hasta un grado deseado de pureza. Sin embargo, la selectividad del proceso no es total (ver Figuras III.2) y por lo tanto el caudal de H_2 requerido para purificar el corte será mayor que el definido por la estequiometría.

En el sentido de esta explicación, se definirá como variable significativa para la selectividad del proceso a la siguiente relación:

$$R_{\min}^{(e)} = \frac{F_{H_2, \min}^{(e)}}{(F_{BD}^{(e)} + F_{BY}^{(e)})}, \quad (\text{III.4})$$

en la cual $F_{H_2, \min}^{(e)}$ es el menor caudal de H_2 necesario para alcanzar un grado deseado de pureza.

Por ejemplo, un valor de $R_{\min}^{(e)} = 1.5$ significa que el exceso de H_2 que se requeriría, respecto del requisito estequiométrico para hidrogenar completamente las impurezas, es del **50%**. Este exceso será consumido por la reacción de hidrogenación de 1-buteno, con el consiguiente perjuicio para la selectividad del proceso.

El índice $R_{\min}^{(e)}$ no es el único indicador de la pérdida de 1-buteno, puesto que sus reacciones de hidro-isomerización, que sólo ocurren en presencia de H_2 aunque sin consumirlo, también contribuyen a deteriorar la selectividad.

III.1.3.2 Masa de Catalizador.

Se empleará una medida adimensional de la masa de catalizador definida como:

$$\tau = \frac{M_C}{\frac{F_{BY}^{(e)}}{r_{BY}} + \frac{F_{BD}^{(e)}}{r_{BD}}}; \quad (\text{III.5})$$

siendo:

$$r_{BY} = \frac{k_1 x_{BY}^{(e)} x_{H_2}^{(e)}}{(K_{BY}^{ad} x_{BY}^{(e)} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE}^{(e)}) (1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^{(e)})}, \quad (\text{III.6})$$

y

$$r_{BD} = \frac{(k_2 + k_3) x_{BD}^{(e)} x_{H_2}^{(e)}}{(K_{BD}^{ad} x_{BD}^{(e)} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE}^{(e)}) (1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^{(e)})}. \quad (\text{III.7})$$

Las velocidades de referencia r_{BY} y r_{BD} son máximas velocidades de reacción del 1-buteno y del 1,3-butadieno, pues están evaluadas en las siguientes condiciones: las fracciones molares son correspondientes a la composición de la alimentación, y se desprecia en el término de inhibición de cada uno de ellos la presencia de la otra impureza.

El significado de τ es el de un incremento de la masa de catalizador respecto de la que sería necesaria para hidrogenar completamente al 1-butino y al 1,3-butadieno cuando las velocidades de reacción son las correspondientes a las Ecs. (III.6) y (III.7). Según su definición, la conversión total de 1-butino y 1,3-butadieno en un proceso concreto implica valores de $\tau > 1$, pues las velocidades de reacción operativas en un proceso real serán menores que las adoptadas como referencia.

III.1.3.3 Medida de la Selectividad.

Se adoptará como indicador de selectividad a la pérdida de 1-buteno relativa a su contenido en la alimentación:

$$\Delta_{1BE} = \frac{F_{1BE}^{(e)} - F_{1BE}^{(s)}}{F_{1BE}^{(e)}} \quad (III.8)$$

Mientras que $R_{min}^{(e)}$ es un indicador de la pérdida de 1-buteno por su hidrogenación, Δ_{1BE} incluye también su consumo por isomerización a 2-butenos.

III.1.4 PLANO DE OPERACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.

Mediante la resolución del modelo del reactor se calculó $R_{min}^{(e)}$, Ec. (III.4), estableciendo en valores determinados la masa de catalizador contenida en el lecho y la conversión de impurezas.

En la Figura III.3 se muestran los valores de $R_{min}^{(e)}$ obtenidos para distintas longitudes de lecho y para una tolerancia del contenido de impurezas en el efluente de **100 ppm** de 1,3-butadieno. El resto de los valores de los datos operativos son los correspondientes a la Tabla I.1.

Se ha incluido en la Figura III.3 los valores resultantes de

$$R^{(s)} = \frac{F_{H_2}^{(s)}}{(F_{BD}^{(e)} + F_{BY}^{(e)})} \quad (III.9)$$

en la cual $F_{H_2}^{(s)}$ corresponde al caudal de H_2 en la corriente efluente del reactor.

La curva está limitada por valores asintóticos de τ y $R_{min}^{(e)}$ indicados con $\tau_{lim} = 1.136$ y $R_{asint}^{(e)} = 2.547$. Para valores de τ comprendidos entre τ_{lim} y $\tau = 1.230$, la conversión deseada se alcanza en presencia de ambas fases fluidas, mientras que para $\tau > 1.230$ la especificación se alcanza con el H_2 remanente disuelto en la mezcla líquida.

Se iniciará la explicación de la curva de $R_{min}^{(e)}$ enfocando la atención en el intervalo comprendido entre $\tau_{lim} = 1.136 < \tau < 1.230$.

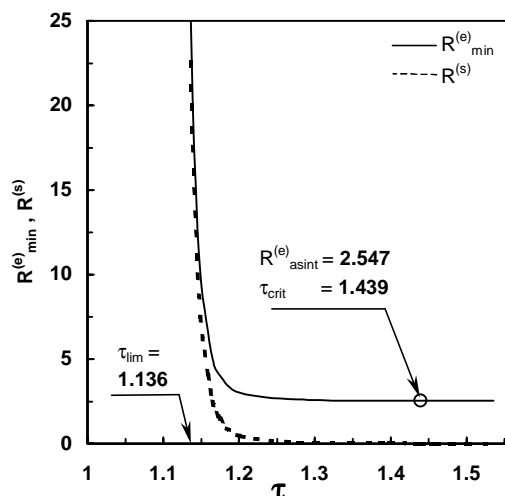


Figura III.3. Plano de operación del reactor industrial de purificación de 1-buteno.

Para $\tau = 1.230$ la presencia de ambas fases fluidas en todo el lecho garantiza un valor constante de la fracción molar de H_2 en la interfase líquido-vapor. Sin embargo, las resistencias al transporte de materia desde dicha interfase a la superficie del catalizador provocan que $x_{\text{H}_2}^{\text{C}} < x_{\text{H}_2}^{(i)}$. En adición, $x_{\text{H}_2}^{\text{C}}$ disminuye progresivamente a lo largo del lecho.

Un aumento del caudal de H_2 no modificará $x_{\text{H}_2}^{(i)}$ pero favorece el transporte de materia a través de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido. De esta manera, aumentan los valores de $x_{\text{H}_2}^{\text{L}}$ y $x_{\text{H}_2}^{\text{C}}$ conduciendo a un incremento en la velocidad de las reacciones. En consecuencia, disminuye la masa de catalizador requerida para alcanzar la especificación, lo que se manifiesta en la disminución de τ .

La disminución de τ como consecuencia de la disminución de las resistencias al transporte de materia, continúa hasta que $x_{\text{H}_2}^{\text{C}} = x_{\text{H}_2}^{(i)}$ en todo el reactor, condición en la cual el aumento del caudal de H_2 condujo a eliminar los gradientes de concentración en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido. En esta situación el valor de $\tau = \tau_{\text{lim}}$ corresponde a la mínima masa de catalizador necesaria para alcanzar la conversión deseada de impurezas en las condiciones especificadas de presión y temperatura.

En el intervalo $\tau > 1.230$ $R_{\min}^{(e)}$ tiende a un valor límite a medida que τ aumenta. En este extremo de la curva, un aumento de la masa de catalizador permite alcanzar la especificación disminuyendo el caudal de alimentación de H_2 hasta que el contenido del mismo prácticamente se agota, $R^{(s)} \cong 0$, situación en la cual incrementos adicionales de τ resultan inútiles.

A continuación se analizará el significado de la curva $R_{\min}^{(e)}$ en términos de nuestra variable de especial interés: la selectividad del proceso.

Puntos de operación ($R_{\min}^{(e)}, \tau$) por encima de la curva aseguran el logro de la especificación de pureza pero con baja selectividad. Este hecho es debido a que el exceso de H_2 es empleado en la

hidrogenación e isomerización de 1-buteno, provocando pérdidas innecesarias del mismo. Por ejemplo: dado el valor de $\tau = 1.560$ llevar a cabo la operación con un caudal de H_2 superior en un **20%** al de $R_{\min}^{(e)}$ incrementaría Δ_{1BE} de **30%** a **40%**. Este resultado enfatiza la necesidad de un cuidadoso ajuste del caudal operativo de H_2 para reducir las pérdidas de 1-buteno al mínimo posible.

La región inferior a la curva $R_{\min}^{(e)}$ corresponde a caudales de H_2 o masas de catalizador insuficientes para lograr la especificación.

Se concluye que la operación debería ser llevada a cabo respetando las condiciones operativas determinadas por $R_{\min}^{(e)}$. Resta por juzgar la diferencia entre trabajar con bajos o altos valores de τ .

Desde el punto de vista de la selectividad serán convenientes los menores valores de τ pues las pérdidas de 1-buteno sobre la curva aumentan desde $\Delta_{1BE} = 27\%$ hasta **30%** al pasar de $\tau = \tau_{lim}$ a $\tau = 1.560$. Esta leve variación en la selectividad se debe a que al aumentar el caudal de vapor, como consecuencia del aumento del caudal de H_2 , disminuyen las resistencias al transporte de los hidrocarburos a través de las interfaces.

Sin embargo, practicar la operación con masas de catalizador correspondientes a $\tau = \tau_{lim}$ no será operativamente conveniente por los siguientes motivos.

En primer lugar, debido a la extrema sensibilidad de $R_{\min}^{(e)}$ en esta zona, variaciones en el caudal de la corriente de hidrocarburos o composición de la misma, requerirán grandes cambios en el caudal de H_2 para lograr la especificación con la longitud de lecho disponible.

Por otra parte, para $\tau = \tau_{lim}$, luego de un cierto tiempo del catalizador en servicio, su desactivación usual haría impracticable la operación.

Finalmente, los elevados caudales de H_2 requeridos incrementarán significativamente la pérdida de carga. Por ejemplo, para $\tau = \tau_{lim}$ y $\tau = 1.560$ corresponden longitudes de lecho de **11.0 m** y **13.9 m**, resultando la pérdida de carga unitaria computada de **$3.50 \cdot 10^{-1}$** y **$6.25 \cdot 10^{-2}$ atm/m**, respectivamente.

Con base en los elementos de análisis expuestos, será conveniente llevar a cabo la operación en la zona de bajos caudales de H_2 , a expensas de un ligero incremento en la pérdida de 1-buteno. Cabe destacar que, en consecuencia, la especificación de pureza se alcanzará en la situación de existencia de una única fase fluida líquida a la salida del reactor.

Debido al comportamiento asintótico de $R_{\min}^{(e)}$ en la zona de operación seleccionada, será conveniente definir un valor característico de τ relevante como índice de diseño.

En la **Figura III.3** se ha señalado como valor característico del módulo τ , que se denominará "crítico", al valor $\tau_{crit} = 1.439$. La definición de τ_{crit} se adoptó fijando la concentración de H_2 a la salida del reactor igual al contenido final permitido de 1-buteno y 1,3-butadieno, *i.e.* **100 ppm** en el caso de la **Figura III.3**. Para la cantidad de catalizador asociada a τ_{crit} se calculó $R_{\min}^{(e)} = 2.547$.

Dicho valor de $R_{\min}^{(e)}$ resulta prácticamente igual al valor asintótico de la ordenada, $R_{asint}^{(e)}$, y en lo

que sigue se considerará $R_{\min}^{(e)} (\tau > \tau_{\text{crit}}) = R_{\text{asint}}^{(e)}$.

El empleo de una cantidad de catalizador que asegure valores de τ mayores que τ_{crit} durante todo el período operativo antes de la regeneración o cambio del mismo, permitirá una operación caracterizada por bajas pérdidas de carga y leves modificaciones en el caudal de H_2 ante eventuales perturbaciones en los caudales de hidrocarburos.

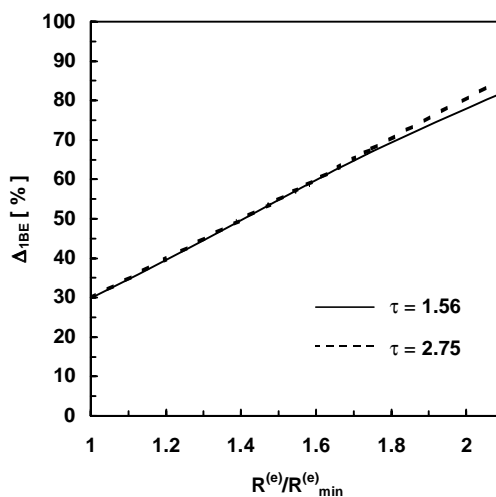
Dada la relevancia de τ_{crit} como parámetro de diseño, de $R_{\text{asint}}^{(e)}$ como variable operativa, y de Δ_{1BE} como indicador de la selectividad del proceso, los mismos serán empleadas a continuación para el análisis de performance en función de: el grado de pureza especificado, el contenido de 1-butino y 1,3-butadieno en la alimentación, y las características cinéticas del catalizador.

III.1.5 VARIACIÓN DE LA SELECTIVIDAD CON EL CAUDAL DE HIDRÓGENO.

Para cuantificar el deterioro de la selectividad cuando $R^{(e)}$ se incrementa por sobre $R_{\min}^{(e)}$ se realizó la simulación del proceso computando los valores de Δ_{1BE} en función de $R^{(e)}$ para un valores fijos de τ .

Los resultados graficados en la [Figura III.4](#) fueron obtenidos empleando el caudal y composición de la corriente de hidrocarburos “ típicos ” de la [Tabla I.1](#).

Tal como fuera previamente analizado es aconsejable diseñar la unidad empleando valores de τ mayores que τ_{crit} . En las condiciones de la [Figura III.4](#) $\tau_{\text{crit}} = 1.439$ y los datos fueron calculados para dos valores de τ : **1.560** y **2.750**. Para cada uno de ellos se incrementó $R^{(e)}$ por sobre el valor definido por $R_{\text{asint}}^{(e)}$, lo cual equivale a una trayectoria vertical en la [Figura III.3](#).



[Figura III.4](#). Pérdidas de 1-buteno en función del caudal molar global de H_2 .

El perjuicio de trabajar con valores de $R^{(e)} > R_{\min}^{(e)}$ queda claramente expuesto. Al operar con valores de $R^{(e)}$ un **60 %** mayores que el mínimo requerido para alcanzar la especificación, Δ_{1BE} se incrementó al **doblo** en un nivel de pérdidas muy importante. La conversión especificada de 1,3-butadieno se superó ampliamente, pero el exceso de H_2 , en una mezcla que contiene trazas de la diolefina, será consumido por la hidrogenación de 1-buteno.

Para valores de $R^{(e)}/R_{\min}^{(e)}$ inferiores a **1.8** el H_2 prácticamente se agota antes de alcanzar el fin del lecho, para ambos valores empleados de τ . En consecuencia, las pérdidas de 1-buteno coinciden. La diferencia entre las pérdidas correspondientes a valores de $\tau = 1.560$ y **2.750** sólo resulta notoria para relaciones $R^{(e)}/R_{\min}^{(e)}$ superiores a **1.8**, cuando el H_2 no se alcanza a agotar para $\tau = 1.560$, pero sí para la mayor masa de catalizador correspondiente a $\tau = 2.750$, ocasionando un deterioro adicional de la selectividad.

III.1.6 INFLUENCIA DEL GRADO DE PUREZA DESEADO.

En la **Figura III.5** se ha representado la variación de τ_{crit} , $R_{\text{asint}}^{(e)}$ y Δ_{1BE} en función de la tolerancia en el contenido de impurezas. Estos resultados fueron obtenidos con base en los datos de la **Tabla I.1**.

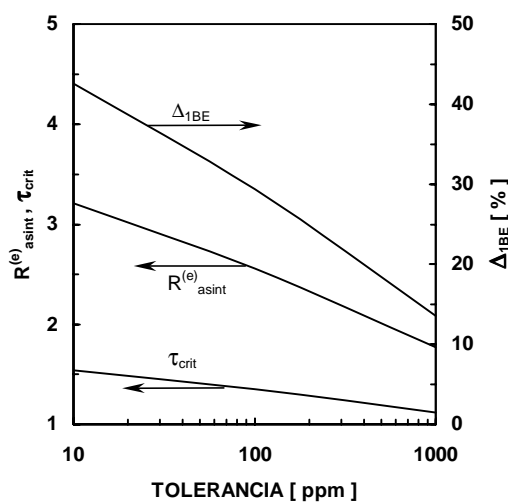


Figura III.5. Variación de los indicadores $R_{\text{asint}}^{(e)}$, τ_{crit} y Δ_{1BE} en función de la tolerancia de impurezas.

El aumento de $R_{\text{asint}}^{(e)}$ al disminuir la tolerancia es consecuencia del consumo de H_2 en las reacciones de hidrogenación de 1-buteno en la sección final del reactor donde la concentración de 1,3-butadieno no es suficiente para saturar la superficie catalítica.

A los fines de disminuir el contenido de impurezas de **100 ppm** a **10 ppm** sólo sería necesario un leve incremento de $\cong 1 \%$ del caudal de H_2 si el catalizador fuera idealmente selectivo. El aumento de $R_{asint}^{(e)}$ del **26 %** indica que en la fracción final del lecho, en la cual la concentración de 1,3-butadieno decrece entre **100** y **10 ppm**, tiene lugar una extensa hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno responsable del mayor consumo de H_2 .

Es evidente que para requisitos de pureza exigentes, resultaría necesario un catalizador de mayor selectividad para evitar significativas pérdidas de 1-buteno.

La variación de τ_{crit} es consecuencia de la necesidad de incrementar la masa de catalizador cuando se exige una mayor conversión de impurezas. Es de notar que a pesar del amplio rango de tolerancias graficado, τ_{crit} cambia sólo un **14 %** entre los extremos. Debe guardarse cuidado en la interpretación de este resultado.

La fracción del lecho en la cual el 1-buteno alcanza una conversión total se mantiene prácticamente constante e igual a **9.60 m** en todo el intervalo de tolerancias de la **Figura III.5**. Sin embargo, las longitudes totales de lecho computadas para las tolerancias de **10** y **100 ppm** son **14.8** y **12.9 m**, de los cuales los últimos **5.2** y **3.3 m**, respectivamente, son empleados en alcanzar la conversión especificada de 1,3-butadieno. Es decir, que si bien la longitud total del lecho sufrió una moderada variación del **14 %**, la fracción de la masa de catalizador en la cual se produce la casi totalidad de la conversión requerida de 1,3-butadieno aumentó un **60 %**.

El aumento de la longitud del lecho al disminuir la tolerancia es un resultado de importancia práctica frente a un mercado demandante de productos con mayor exigencia de pureza.

III.1.7 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE 1,3-BUTADIENO Y 1-BUTENO EN LA ALIMENTACIÓN.

En la **Figura III.6** se muestra el efecto de la modificación en el contenido relativo de 1-buteno y 1,3-butadieno en una alimentación cuya concentración de impurezas es constante: $z_{BD}^{(e)} + z_{BY}^{(e)} = 10^{-2}$. Los datos de Δ_{1BE} graficados corresponden a los valores de $R_{asint}^{(e)}$ y τ_{crit} computados para una tolerancia de **100 ppm**, siendo los valores de temperatura y presión los listados en la **Tabla I.1**.

Las variaciones en $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} causadas por un cambio en la composición de las impurezas son notorias. Éstas se deben a que la hidrogenación de 1-buteno es significativamente más selectiva y lenta que la hidrogenación de 1,3-butadieno (ver **Figura III.2b**).

Los resultados de la **Figura III.6** han sido computados con un conjunto de constantes de adsorción cuya relación es (ver **Tabla I.7**)

$$K_{BY}^{ad} : K_{BD}^{ad} : K_{1BE}^{ad} \cong 10^4 : 10^2 : 1.$$

En el extremo $z_{BD}^{(e)} = 0$ el valor asintótico $R_{asint}^{(e)} = 1.16$ indica que es necesario un exceso de sólo **16 %** de H_2 por sobre el requisito estequiométrico, debido a la hidrogenación de 1-buteno. Sin embargo, el

consumo de 1-buteno, por hidrogenación e isomerización, es compensado por su formación a partir del 1-butino, lográndose una producción neta $\Delta_{1BE} = -1.44 \%$.

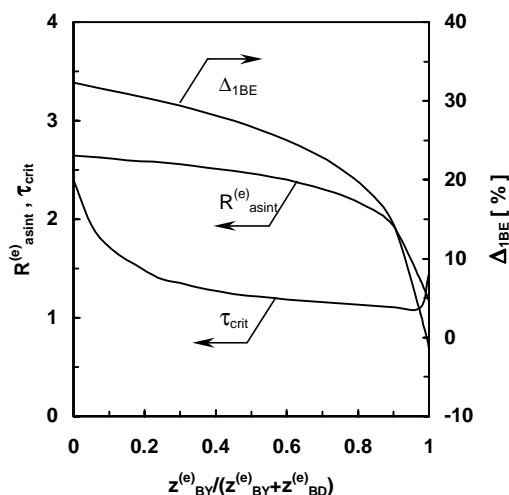


Figura III.6. Variación de los indicadores $R_{asint}^{(e)}$, τ_{crit} y Δ_{1BE} en función de la composición de impurezas en la alimentación.

A medida que aumenta $z_{BD}^{(e)}$, y disminuye $z_{BY}^{(e)}$, será necesario incorporar una mayor caudal de H_2 a los fines de compensar su consumo en la hidrogenación de 1-buteno, como consecuencia de la menor capacidad de inhibición del 1,3-butadieno respecto de la del 1-butino. El mayor caudal de H_2 y la pérdida de 1-buteno explican el aumento de $R_{asint}^{(e)}$ y de Δ_{1BE} .

El valor de τ_{crit} disminuye aproximadamente a la **mitad** al aumentar el contenido de 1-butino desde $z_{BY}^{(e)} / (z_{BY}^{(e)} + z_{BD}^{(e)}) = 0$ hasta valores cercanos a la unidad. Esta característica se debe a que el 1-butino se consume, prácticamente hasta su extinción, en orden cero y con muy bajas resistencias difusionales, debido a la ya mencionada lentitud de su reacción de hidrogenación. Por lo tanto su velocidad de consumo resulta prácticamente uniforme e igual al valor de referencia adoptado en la definición de τ , Ecs. III.6 – III.7. Esta descripción explica el valor de $\tau_{crit} = 1.11$ de la Figura III.6 cuando el contenido de impurezas está formado por un **97.5 %** de 1-butino. Al continuar disminuyendo el contenido de 1,3-butadieno hasta un valor nulo en la alimentación, se observa un leve aumento de τ_{crit} . Este hecho se debe a la abrupta caída de $R_{asint}^{(e)}$ al aproximarse a $z_{BY}^{(e)} / (z_{BY}^{(e)} + z_{BD}^{(e)}) = 1$. El bajo caudal de H_2 origina que un **65 %** del lecho opere en fase líquida, de manera tal que la hidrogenación de 1-butino procede con una continua disminución de $x_{H_2}^I$ a través de una extensa fracción de lecho.

En el extremo $z_{BY}^{(e)} = 0$ resulta $\tau_{crit} = 2.40$. Este elevado valor se debe a que la hidrogenación de

1,3-butadieno no es tan selectiva como la del 1-buteno, de manera tal que a bajas concentraciones de 1,3-butadieno el 1-buteno reacciona compitiendo efectivamente con la diolefina. También contribuirán al aumento de τ_{crit} los gradientes de concentración que resultan más importantes que para el caso de la reacción del 1-buteno.

Con el fin de analizar la masa de catalizador necesaria que acompaña a las variaciones de la composición de impurezas, es necesario remarcar que el módulo τ depende de la composición de la alimentación, motivo por el cual la masa de catalizador no puede inferirse como proporcional a τ_{crit} en las condiciones de la **Figura III.6**. En efecto, mientras que τ_{crit} disminuye hasta aproximadamente la mitad al aumentar la relación $z_{BY}^{(e)} / (z_{BY}^{(e)} + z_{BD}^{(e)})$, la longitud de reactor se incrementa desde **5.7 m** hasta **39.1 m**, correspondiendo a un aumento de aproximadamente **7** veces de la masa de catalizador.

El importante aumento de la cantidad de catalizador con $z_{BY}^{(e)}$ se debe a que la velocidad de reacción del 1-buteno es mucho menor que la del 1,3-butadieno, aproximadamente **10** veces para el orden cero de ambos reactivos.

III.1.8 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES.

En los títulos anteriores se investigó el comportamiento de los tres indicadores de performance: $R_{asint}^{(e)}$, τ_{crit} y Δ_{1BE} , empleando los parámetros cinéticos del catalizador denominado MDC (ver **Tabla I.7**).

En base a la información cinética obtenida con los otros dos catalizadores empleados en este trabajo, se verifica que las características cualitativas observadas para el material MDC pueden ser extendidas a los catalizadores MEB y PLD.

Sin embargo, resultará de utilidad presentar las variaciones de los indicadores de performance en función de la aptitud selectiva de los materiales catalíticos comerciales empleados.

La selectividad del catalizador será caracterizada mediante las siguientes relaciones:

$$S_{iso} = \frac{k_4}{k_2 + k_3}, \quad (\text{III.10})$$

y

$$S_{hidro} = \frac{k_5}{k_2 + k_3}; \quad (\text{III.11})$$

De acuerdo al esquema de reacciones presentado en la **Figura I.1**, el primer cociente, S_{iso} , expresa la relación entre la velocidad de consumo de 1-buteno por isomerización a 2-butenos respecto de la velocidad de hidrogenación de 1,3-butadieno. El índice S_{hidro} mide la relación entre las velocidades de hidrogenación del 1-buteno y de la diolefina. Resulta claro que un catalizador que exhiba características de selectividad deseables, deberá poseer bajos valores de S_{iso} y S_{hidro} .

A los fines de mejorar la selectividad, catalizadores con un amplio rango de valores de S_{iso} y S_{hidro} son obtenidos en la práctica por la adición de un segundo metal a la fase activa básica Pd ([Hightower et al., 1993](#); [Miura et al., 1993](#)).

En este estudio se realizó la caracterización cinética de tres catalizadores comerciales del tipo “ cáscara de huevo ” cuyos valores de S_{iso} y S_{hidro} fueron informados en la [Tabla I.6](#). Para mayor comodidad, en la [Tabla III.1](#) se reiteran los valores S_{iso} y S_{hidro} .

El efecto de los valores de S_{iso} y S_{hidro} se puede visualizar en las [Figuras III.7a](#) y [III.7b](#). Estos resultados fueron computados para una tolerancia de **100 ppm** y los valores de Δ_{1BE} son los obtenidos para una longitud de reactor y caudal de H_2 correspondientes a τ_{crit} y $R_{asint}^{(e)}$. El resto de las condiciones operativas corresponden al caso “ típico ” de la [Tabla I.1](#).

Tabla III.1. Selectividad característica de tres catalizadores comerciales.

| DENOMINACIÓN | S_{iso} | S_{hidro} |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| MEB | $1.638 \cdot 10^{-2}$ | $5.154 \cdot 10^{-4}$ |
| MDC | $6.334 \cdot 10^{-2}$ | $1.954 \cdot 10^{-2}$ |
| PLD | $9.204 \cdot 10^{-2}$ | $1.917 \cdot 10^{-2}$ |

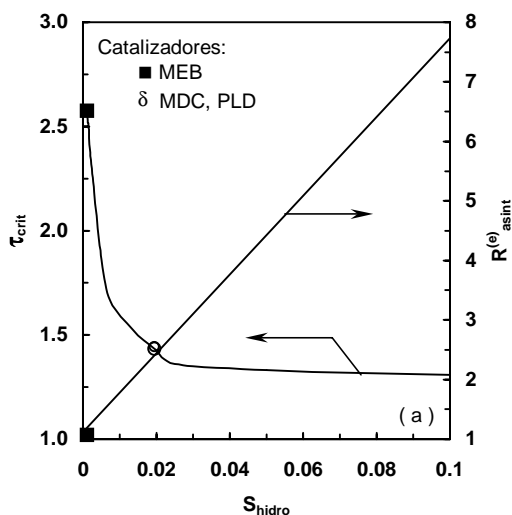


Figura III.7a. Variación de τ_{crit} y $R_{a\,asint}^{(e)}$ en función del parámetro de selectividad S_{hidro} ($S_{iso} = 6.334 \cdot 10^{-2}$). Comparación de los tres catalizadores comerciales empleados.

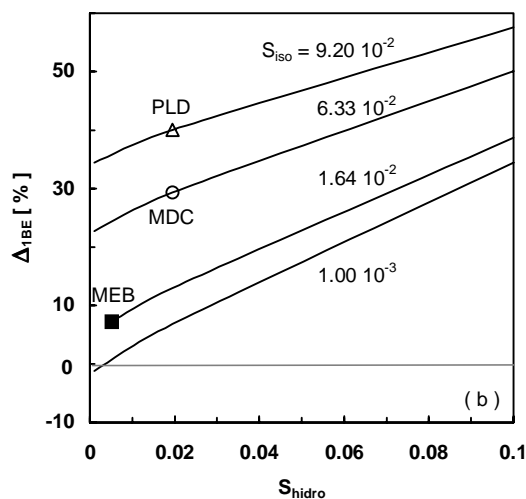


Figura III.7b. Variación de Δ_{1BE} en función de S_{hidro} empleando S_{iso} como parámetro. Comparación de los tres catalizadores comerciales empleados.

Los coeficientes cinéticos de la hidrogenación del 1,3-butadieno, k_2 y k_3 , participan en la definición de τ . Para una mayor claridad de análisis, se supuso que la variación de S_{iso} y S_{hidro} es debida a k_4 y k_5 dejando k_2 y k_3 fijos. De esta manera, la variación de τ_{crit} reflejará directamente la variación de la masa de catalizador.

Dado que las reacciones de isomerización de 1-buteno no consumen H_2 , los valores de S_{iso} no afectarán de manera relevante a $R_{asint}^{(e)}$ ni a τ_{crit} . Por tal motivo, en la **Figura III.7a** sólo se tuvo en cuenta el efecto de S_{hidro} . Se ubican en esta figura las posiciones correspondiente a los catalizadores ensayados experimentalmente (ver **Tabla III.1**).

Como es de esperar, $R_{asint}^{(e)}$ aumenta con S_{hidro} , debido a que mayores cantidades de H_2 serán consumidas en la reacción de hidrogenación de 1-buteno.

La variación observada de τ_{crit} no es obvia. Por ejemplo, no resulta evidente porqué el catalizador MDC con $S_{hidro} = 1.954 \cdot 10^{-2}$ requiere un valor $\tau_{crit} = 1.439$, mientras que el catalizador MEB más selectivo, $S_{hidro} = 5.154 \cdot 10^{-4}$, requiere $\tau_{crit} = 2.655$. Estos valores corresponden a longitudes de lecho de **13.9 m** y **25.9 m** respectivamente, representando una cantidad de catalizador MEB de casi **50 %** en exceso respecto a la del catalizador MDC.

La razón del incremento de τ_{crit} para el catalizador más selectivo se debe a que el mismo requiere una menor cantidad de H_2 . Ello hace que la fase vapor se extinga cuando aún permanece una alta concentración de 1,3-butadieno: **2500 ppm**. A partir de esta condición, el 1,3 butadieno se consume hasta alcanzar la tolerancia de **100 ppm** con una concentración de H_2 disuelto en permanente disminución. En cambio, para el catalizador MDC la extinción de la fase vapor recién ocurre cuando la concentración de 1,3-butadieno se ha reducido hasta aproximadamente **150 ppm**, quedando sólo una pequeña cantidad para reaccionar con concentración de H_2 disuelto en disminución.

En la **Figura III.7b** se pone de manifiesto el perjuicio que ocasionan sobre la selectividad ambas reacciones del 1-buteno: su hidrogenación e hidro-isomerización.

Para una misma capacidad de hidrogenación del 1-buteno, los catalizadores con mayor capacidad para hidro-isomerizar resultan menos selectivos. Por ejemplo, los materiales MDC y PLD presentan valores similares de $S_{hidro} \cong 1.9 \cdot 10^{-2}$. Sin embargo, el mayor valor de S_{iso} del catalizador PLD incrementa un **30 %** la pérdida de 1-buteno respecto de la observada para el MDC. Desde el punto de vista de la selectividad, el catalizador MEB se ve favorecido por los bajos valores de S_{hidro} y S_{iso} , conduciendo a valores de pérdidas de 1-buteno **200 %** menores que las correspondientes al material MDC.

CONCLUSIONES.

En este Capítulo se han informado los resultados del análisis del funcionamiento de una unidad industrial de hidrogenación selectiva para la obtención de 1-buteno de alta pureza, obtenidos mediante la

resolución numérica del modelo simplificado desarrollado en el Capítulo II.

Mediante el análisis de los *perfiles de composición* y de la *variación de la distribución de fases* a través del lecho se distinguieron en el mismo tres zonas características.

En la primer zona el único cambio significativo es la conversión total del 1-butino de manera completamente selectiva. Esta primera fracción del lecho no generará consecuencias prácticas sobre la selectividad, aunque es de fundamental importancia para evaluar la masa de catalizador necesaria. En la segunda zona procede la mayor parte de la conversión de 1,3-butadieno con un extenso consumo de 1-buteno. En la tercer zona, se alcanza la especificación en presencia sólo de la fase la líquida. Esta zona también contribuye a deteriorar la selectividad.

La complejidad del proceso fue analizada mediante tres índices relacionados con el menor caudal operativo de H_2 necesario para obtener un determinado grado de pureza, $R_{\min}^{(e)}$, con la masa de catalizador, τ , y con la pérdida de 1-buteno, Δ_{1BE} .

Se elaboró un *plano de operación* del reactor en el cual se identificaron dos regiones: la de caudales de H_2 mayores que los determinados por la relación $R_{\min}^{(e)}(\tau)$ en la cual se alcanza la especificación aunque con pérdidas innecesarias de 1-buteno, y la correspondiente al empleo de caudales menores, que harán imposible lograr la conversión deseada de impurezas. Se concluyó que es recomendable llevar a cabo la operación sobre la curva $R_{\min}^{(e)}(\tau)$ a fin de obtener bajas pérdidas de 1-buteno. Sobre esta curva, es conveniente ubicar la operación en la zona de las mayores masas de catalizador, $\tau > \tau_{\text{crit}}$, y menores caudales de H_2 . De esta manera, resultarán menores pérdidas de carga y una menor sensibilidad de la conversión de impurezas con el caudal de H_2 frente a eventuales cambios de la composición de la alimentación, y frente a un cierto grado de desactivación del catalizador.

La conclusión más significativa es que una vez instalado el reactor y para un catalizador disponible, la variable operativa de mayor relevancia para llevar a cabo el proceso en forma eficiente es el caudal de alimentación de H_2 . El *caudal operativo de H_2* es una variable crucial del proceso y debe ser estrictamente controlado a los fines de alcanzar la conversión deseada de 1-butino y 1,3-butadieno minimizando las pérdidas de 1-buteno.

La exigencia de un mayor *grado de pureza* tendrá una influencia relevante sobre las pérdidas de 1-buteno. Al disminuir la tolerancia de impurezas se requiere aumentar $R_{\min}^{(e)}$ debido al consumo de H_2 en las reacciones de hidrogenación de 1-buteno en la sección final del reactor, donde la concentración de 1,3-butadieno no es suficiente para saturar la superficie catalítica.

La variación de las *cantidades relativas de 1-butino a 1,3-butadieno en la alimentación* afectará significativamente la masa de catalizador, el caudal de alimentación de H_2 y la selectividad. Debido a la baja velocidad y elevada selectividad de la hidrogenación de 1-butino, un incremento de la concentración del mismo en el corte de C_4 's — manteniendo el caudal de alimentación de impurezas constante — requerirá de una mayor masa de catalizador para alcanzar la especificación de pureza, aunque permitirá trabajar con alta selectividad y bajos caudales de H_2 .

El comportamiento cualitativo del reactor y la incidencia de las variables analizadas no dependen del *catalizador utilizado*, sin embargo la magnitud de los índices analizados sí depende de las características del material catalítico.

Finalmente, se concluye que el modelo desarrollado puede ser empleado como guía de diseño mediante la estimación de τ_{crit} , como una herramienta para la operación eficiente de una unidad industrial, pues pone a disposición los valores de $R_{asint}^{(e)}$, y para la selección del catalizador.

La explicación de los resultados informados requirió, oportunamente, la discusión de los efectos de los gradientes de concentración en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, aunque sin recurrir a un estudio sistemático de la influencia de dichos gradientes. En el siguiente Capítulo, se alcanzará una ponderación cuantitativa de la incidencia de las restricciones difusionales en las películas líquidas de ambas interfaces. A partir de estas conclusiones, se desarrollarán expresiones que permitirán el cálculo analítico de $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} .