

---

## CONCLUSIONES GENERALES. PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO.

El objeto de estudio propuesto es el funcionamiento de los reactores empleados en la hidrogenación catalítica selectiva de 1,3-butadieno y 1-butino en cortes de  $C_4$ 's a los fines de obtener corrientes de 1-buteno de alta pureza.

En esta Tesis se avanzó en los siguientes objetivos centrales de dicho estudio: el desarrollo de un modelo matemático de la unidad industrial de purificación de 1-buteno y la simulación computacional de la misma, Primera Parte, y en el estudio cinético del sistema reactivo involucrado, Segunda Parte. Ambos objetivos se originaron en la escasa información disponible en la literatura para el fin declarado.

Se considera que los resultados obtenidos constituyen un progreso en el conocimiento de este tipo de sistemas.

A continuación se expondrán las conclusiones más relevantes de cada una las Partes de esta Tesis y las perspectivas sobre la continuación de esta investigación.

### **SIMULACIÓN DE UNA UNIDAD INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.**

Se analizó el funcionamiento de un reactor industrial de hidrogenación selectiva de 1-butino y 1,3-butadieno en un corte de  $C_4$ 's rico en 1-buteno. El objetivo tecnológico consiste en disminuir el contenido de 1-butino y 1,3-butadieno a niveles de trazas, minimizando la pérdida de 1-buteno.

El análisis de la performance del reactor se centró en la selectividad del proceso, incluyéndose también otros aspectos operativos y de diseño.

A tal fin se desarrolló un modelo numérico del reactor industrial que consiste de un lecho catalítico fijo con flujo de líquido y vapor en cocorriente descendente. Esta tarea constituyó uno de los objetivos centrales, por cuanto no se dispone en la literatura de un modelo aplicado específicamente al sistema estudiado.

El modelo del reactor fue dotado de información cinética obtenida de ensayos de hidrogenación de 1,3-butadieno, en presencia de 1-buteno, en fase líquida, empleando tres catalizadores comerciales tipo “

cáscara de huevo ". Los parámetros cinéticos efectivos propios del 1-butino fueron evaluados a partir de ensayos de hidrogenación del mismo en fase líquida informados en bibliografía. La información cinética obtenida de la literatura y de datos experimentales propios reveló características esenciales de la selectividad y actividad del sistema reactivo, comunes a los tres catalizadores. Por un lado, el Pd adsorbe preferencialmente a los hidrocarburos insaturados siguiendo el orden: 1-butino, 1,3-butadieno, 1-buteno, resultando la relación de constantes de adsorción, en la misma secuencia,  $10^4 : 10^2 : 1$ . Se observó que el 1-butino reacciona en orden cero respecto de sí mismo hasta muy bajas concentraciones y con una velocidad mucho menor que el resto de los hidrocarburos insaturados. En consecuencia, su hidrogenación resulta completamente selectiva. Debido a la necesidad de convertir al 1,3-butadieno hasta contenidos del orden de decenas de ppm, y a la elevada concentración de 1-buteno en la mezcla reactiva, la hidrogenación de la diolefina no es satisfactoriamente selectiva.

Con base en datos operativos y de diseño de una unidad comercial actualmente en funcionamiento, se caracterizaron los aspectos fluidodinámicos del reactor. El sistema se representó mediante el patrón de flujo " trickle ". Se juzgó razonable emplear la hipótesis de Flujo Pistón para ambas fases fluidas y adoptar una eficiencia de mojado total.

Se concluyó que el sistema admite una aproximación pseudo-binaria ideal a la mezcla multicomponente, la cual consiste en considerar que los fluidos están compuestos por una mezcla de  $H_2$  y de un pseudo-componente formado por el conjunto de los  $C_4$ 's.

Esta aproximación permitió justificar la ausencia de gradientes de concentración en la película de vapor de la interfase líquido-vapor. Además, condujo a expresiones sencillas para calcular los flujos de materia en la película líquida de la interfase líquido-vapor, los cuales se computaron como el producto la respectiva fracción molar en el seno de la fase vapor por el flujo molar total. A partir de la inspección de las características del sistema, se concluyó que el cálculo de los flujos a través de la interfase líquido-sólido mediante expresiones del tipo de la Ley de Fick, es una aproximación razonablemente precisa.

Mediante la aplicación de las observaciones mencionadas en el párrafo anterior se desarrolló una formulación simplificada, cuyos resultados fueron comparados con los obtenidos mediante un modelo, inicialmente desarrollado en el cual el transporte de materia multicomponente a través de las tres resistencias fue representado mediante la teoría de Maxwell-Stefan. Se concluyó que el modelo simplificado puede ser empleado sin pérdida apreciable de precisión. En adición, el modelo simplificado provee una mayor claridad conceptual y requiere un esfuerzo de cálculo apreciablemente menor.

Otros resultados importantes, inherentes a la tarea de modelado, son los siguientes. A partir de la magnitud del perfil de temperatura calculado mediante la resolución del balance de energía, se concluyó que la operación del reactor puede ser considerada isotérmica. En adición, es razonable suponer equilibrio térmico entre las fases presentes.

Los resultados recabados demuestran que para un reactor en funcionamiento el caudal de alimentación de  $H_2$  es la variable operativa de mayor relevancia a los fines de obtener la mayor pureza con niveles aceptables de selectividad. En condiciones adecuadas, el contenido de  $H_2$  a la salida del reactor debe ser del orden del contenido de impurezas en el efluente.

Un resultado característico de la operación de un reactor cuyo caudal de alimentación de  $H_2$  se encuentre en niveles adecuados, es el agotamiento de la fase vapor. A la temperatura y presión de operación los  $C_4$ 's se encuentran en fase líquida, siendo el  $H_2$  el responsable de sustentar la presencia de la fase vapor. En consecuencia, el consumo de  $H_2$  en las reacciones de hidrogenación a lo largo del reactor, puede ocasionar que el contenido global del mismo no sea suficiente para dar lugar a la existencia de fase vapor. En la mayoría de las situaciones de análisis planteadas, la especificación de pureza se alcanza en presencia de líquido como una única fase fluida.

La especificación de pureza afecta de manera relevante la selectividad del proceso. En una unidad adecuadamente diseñada, al disminuir la tolerancia desde **1000** hasta **10 ppm** la pérdida de 1-buteno aumentan desde un **10 %** hasta un **45 %**. Este severo aumento de las pérdidas de 1-buteno se debe a la disminución de la selectividad al exigir un menor contenido de 1,3-butadieno, ocasionada por la menor capacidad de la diolefina de inhibir las reacciones del 1-buteno.

El cambio del contenido de 1-butino y 1,3-butadieno en la alimentación provoca notables variaciones en la selectividad y masa de catalizador. Un aumento de la concentración de 1-butino, permaneciendo constante la alimentación de 1,3-butadieno, no deteriora la selectividad aunque exige un significativo incremento de la masa de catalizador. Este resultado se debe a que la hidrogenación de 1-butino es completamente selectiva aunque procede con velocidades de reacción muy bajas. Por el contrario, para una concentración de impurezas en la alimentación constante, un aumento del contenido de 1,3-butadieno relativo al de 1-butino de **0.1** a **4** implica elevar la pérdida de 1-buteno desde un **10 %** a un **30 %**.

En cuanto a la influencia de la selectividad del catalizador se concluye que, para los catalizadores examinados, ambas reacciones de consumo del 1-buteno, hidrogenación e hidro-isomerización, prestan contribuciones relevantes.

La incidencia sobre la selectividad de la presión, y de las limitaciones difusionales en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, resulta despreciable dentro de un amplio intervalo de velocidades superficiales. Este resultado permitió obtener expresiones analíticas sencillas para la predicción de la pérdida de 1-buteno y del caudal de alimentación de  $H_2$  frente a variaciones de la composición de la carga, especificación de pureza, y actividad del catalizador.

Se concluye que el modelo matemático presentado retiene los efectos de mayor relevancia que afectan el comportamiento de unidades industriales de hidrogenación selectiva de  $C_4$ 's.

No obstante, la disposición de una información cinética más confiable y de mejor calidad permitirá ampliar algunas conclusiones alcanzadas y profundizar el análisis realizado. En efecto, en primer lugar será necesario validar un modelo cinético sobre una base experimental que incluya todos los hidrocarburos presentes incorporando ensayos a diferentes temperaturas y variando la presión de  $H_2$ . A partir de los resultados de los ensayos de hidrogenación de 1-buteno en fase gaseosa, informados en la Segunda Parte de esta Tesis, se prevé que será necesario evaluar la incidencias de las resistencias difusionales internas, de manera tal de determinar los valores intrínsecos de los parámetros cinéticos. La incorporación de éstos al simulador permitirá establecer de una manera precisa la influencia de las

restricciones difusionales internas sobre la selectividad operativa en la unidad industrial. Contando con valores de energías de activación y entalpías de adsorción, se estará en condiciones de llevar a cabo una simulación no isotérmica para estudiar la repercusión de la variación de la temperatura de operación, específicamente sobre la masa de catalizador requerida.

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN E HIDRO-ISOMERIZACIÓN DE 1-BUTENO.

En una primera etapa de la investigación del esquema global de reacciones ocurrientes en un sistema de hidrotratamiento selectivo de cortes de  $C_4$ 's, se estudió la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno sobre un catalizador comercial, tipo " cáscara de huevo ", de  $Pd/Al_2O_3$  en fase gaseosa a presión atmosférica.

Empleando un reactor integral, se investigó el sistema en un amplio rango de composición de la alimentación, tiempo espacial y temperatura.

El equipo y procedimiento experimental diseñados resultaron adecuados a los fines propuestos. En virtud del amplio intervalo de condiciones operativas investigadas, se logró llevar a cabo exitosamente un trabajo de discriminación entre dos modelos cinéticos propuestos, y poner de manifiesto la mayoría de sus parámetros.

Se compararon dos modelos cinéticos derivados de sendos mecanismos catalíticos propuestos, basados en la hipótesis de adsorción asociativa y disociativa de  $H_2$ . El modelo que postula la adsorción disociativa de  $H_2$  predice estimaciones más precisas de la composición experimental, particularmente para bajos contenidos de  $H_2$ .

El mecanismo elegido es relativamente sencillo por cuanto permite explicar el desarrollo de todas las reacciones a partir de sólo dos radicales alquílicos. Otras características del mismo son la adsorción no competitiva entre el  $H_2$  y los hidrocarburos y la proposición de dos rutas independientes para la hidrogenación de 1-buteno.

El modelo seleccionado reprodujo con satisfactoria precisión el comportamiento experimental. Las estimaciones óptimas de sus parámetros cinéticos intrínsecos evidencian una buena confiabilidad estadística. Se remarcarán a continuación las principales características cuantitativas del sistema estudiado.

Las velocidades de hidrogenación del 1-buteno, cis y trans 2-buteno, en la condición cinética de primer orden respecto de sus propias concentraciones, guardan entre sí las siguientes proporciones aproximadas: **15 : 2.5 : 1**, respectivamente. Las velocidades de hidrogenación e hidro-isomerización del 1-buteno son similares. La fuerza de adsorción de los reactivos, a **-8 °C**, evidenció el siguiente orden  $K_{IBE}^{ad} > K_{2BE}^{ad} > K_{H_2}^{ad} \cong \mathbf{250 : 15 : 1}$ . Las energías de activación de la hidrogenación e hidro-isomerización de los tres n-butenos exhiben valores moderados y similares entre sí en el rango, ( **8 – 10** )  $\mathbf{10^3}$  cal/mol.

Se verificó el desarrollo de importantes gradientes de concentración en el interior del catalizador. Por tal motivo, a los fines de computar los valores intrínsecos de los parámetros cinéticos, se incluyó el

tratamiento de las limitaciones difusionales internas en el modelo de regresión.

A partir de los resultados obtenidos, se estima que esta contribución presenta un claro avance sobre las investigaciones del tema informadas en la literatura.

Se prevé seguir avanzando en el conocimiento cinético del sistema de reacciones involucrado en la hidrogenación selectiva de C<sub>4</sub>'s.

A tal fin, la principal tarea pendiente es la de incluir el 1-butino y el 1,3-butadieno de manera tal de completar el esquema de reacciones del sistema de hidrogenación selectiva.

Será necesario llevar a cabo experiencias partiendo de 2-butenos puros de manera tal de estimar sus constantes de adsorción y el coeficiente cinético de isomerización cis-trans, así como también sus correspondientes entalpías de adsorción y energías de activación. La exploración de un rango más amplio de temperatura permitiría estimar la entalpía de adsorción del H<sub>2</sub>.

Debe tenerse en cuenta la posibilidad de proseguir el estudio cinético en condiciones operativas más cercanas a las propias de una unidad comercial, es decir trabajar con los hidrocarburos en fase líquida, presiones en el orden de **10 atm**, y extender el rango de temperatura a valores mayores que los alcanzados en esta Tesis,  $\cong$  **60 – 70 °C**.