

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
----------------------	---

PARTE I

SIMULACIÓN DE UNA UNIDAD INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO

Capítulo I. FUNDAMENTOS DEL MODELO DE LA UNIDAD INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	13
<i>I.1. FLUIDODINÁMICA</i>	14
I.1.1 REGÍMENES DE FLUJO	14
I.1.2 CAÍDA DE PRESIÓN A TRAVÉS DEL LECHO CATALÍTICO	16
I.1.3 SATURACIÓN LÍQUIDA	16
I.1.4 CONTACTO LÍQUIDO-SÓLIDO	18
I.1.4.1 <i>Distribución de las Fases Fluidas en la Sección Transversal del Lecho</i>	19
I.1.4.2 <i>Eficiencia de Mojado</i>	19
I.1.5 ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-VAPOR	20
I.1.6 MODELO DE FLUJO	20
<i>I.2. TRANSPORTE DE MATERIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGÍA</i>	21
I.2.1 TRANSPORTE DE MATERIA EXTERNO	21
I.2.1.1 <i>Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película de Vapor</i>	22
I.2.1.2 <i>Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película Líquida</i>	22
I.2.1.3 <i>Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Sólido</i>	23
I.2.2 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LAS INTERFACES LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-SÓLIDO	23
I.2.3 PROCESOS DE TRANSFERENCIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA	24
<i>I.3. INFORMACIÓN CINÉTICA</i>	24
I.3.1 MODELO CINÉTICO	25
I.3.1.1 <i>Esquema Global de Reacciones</i>	25
I.3.1.2 <i>Expresiones Cinéticas</i>	26
I.3.2 EXPERIENCIAS DE HIDROGENACIÓN DE 1,3-BUTADIENO EN PRESENCIA DE 1-BUTENO EN FASE LÍQUIDA	27
I.3.2.1 <i>Parte Experimental</i>	27
I.3.2.2 <i>Resultados Experimentales</i>	28
I.3.2.3 <i>Análisis de Regresión de los Datos Experimentales</i>	29

I.3.3 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EMPLEADOS EN EL MODELO DEL REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	32
I.3.3.1 <i>Cálculo del Coeficiente Cinético de Hidrogenación del 1-Butino y de las Constantes de Adsorción del 1-Butino y del Hidrógeno</i>	32
I.3.3.2 <i>Conjunto de Parámetros Cinéticos Empleados en el Modelo del Reactor Industrial</i>	33
CONCLUSIONES	34
Capítulo <b>II</b> . MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR INDUSTRIAL	37
II.1. PLANTEO DEL MODELO DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	38
II.1.1 MODELO CINÉTICO	38
II.1.2 BALANCES DE MATERIA	40
II.1.3 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR	41
II.1.4 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-SÓLIDO	44
II.1.5 BALANCE DE ENERGÍA	45
II.1.6 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LAS INTERFACES LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-SÓLIDO	46
II.1.7 RESOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO	46
II.1.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS PRELIMINARES	47
I.1.8.1 <i>Representación Pseudobinaria de la Mezcla Multicomponente</i>	47
I.1.8.2 <i>Transporte de Materia a través de la Interfase Líquido-Vapor</i>	48
II.2. FORMULACIÓN DE UN MODELO SIMPLIFICADO	50
II.2.1 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-SÓLIDO. OBTENCIÓN DE UNA EXPRESIÓN APROXIMADA PARA LOS FLUJOS MOLARES INTERFACIALES	51
II.2.2 RESOLUCIÓN DEL MODELO SIMPLIFICADO	52
CONCLUSIONES	54
Capítulo <b>III</b> . RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN	57
III.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL	58
III.1.1 EXTINCIÓN DE FASE VAPOR	58
III.1.2 PERFILES DE CONCENTRACIÓN	59
III.1.3 DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES EMPLEADAS PARA ANALIZAR EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR INDUSTRIAL	61
III.1.3.1 <i>Alimentación de Hidrógeno</i>	61
III.1.3.2 <i>Masa de Catalizador</i>	62
III.1.3.3 <i>Medida de la Selectividad</i>	63
III.1.4 PLANO DE OPERACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	63
III.1.5 VARIACIÓN DE LA SELECTIVIDAD CON EL CAUDAL DE HIDRÓGENO	66
III.1.6 INFLUENCIA DEL GRADO DE PUREZA DESEADO	67

III.1.7 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE 1,3-BUTADIENO Y 1-BUTENO EN LA ALIMENTACIÓN	68
III.1.8 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES	70
<b>CONCLUSIONES</b>	72
Capítulo <b>IV</b> . EXPRESIONES EXPLÍCITAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA PERFORMANCE DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO Y ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES	75
<i>IV.1. DERIVACIÓN DE LAS EXPRESIONES APROXIMADAS</i>	76
IV.1.1 SUPOSICIONES DE LAS EXPRESIONES APROXIMADAS	76
IV.1.2 DESARROLLO DE LAS EXPRESIONES PARA EL CÁLCULO DE $R_{asint}^{(e)}$ Y $\Delta_{1BE}$	76
<i>IV.2. ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES</i>	79
IV.2.1 VARIACIÓN DEL ÁREA DE LA SECCIÓN DE FLUJO	80
IV.2.2 EFECTO DE LA PRESIÓN	82
IV.2.3 INFLUENCIA DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR	83
<b>CONCLUSIONES</b>	83
<b>NOMENCLATURA DE LA PRIMERA PARTE</b>	85

## PARTE II

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

Capítulo <b>V</b> . PARTE EXPERIMENTAL	91
<i>V.1. DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR</i>	92
V.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA	92
V.1.2 ESTRUCTURA GEOMÉTRICA	92
V.1.3 MORFOLOGÍA DEL MEDIO POROSO	93
V.1.3.1 <i>Determinación del Área de la Superficie de Poros</i>	93
V.1.3.2 <i>Estimación de la Forma de Poro</i>	94
V.1.3.3 <i>Distribución de Tamaños de Poro</i>	94
V.1.3.4 <i>Densidad Aparente y Porosidad</i>	94
V.1.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA METÁLICA	94
V.1.5 RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR	95
<i>V.2 ENSAYOS EXPLORATORIOS. ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA EXPERIMENTAL INICIAL</i>	96
V.2.1 EXPERIENCIAS INICIALES	96
V.2.1.1 <i>Ensayos en Blanco y Estabilidad del Catalizador</i>	96
V.2.1.2 <i>Grado de Dilución del Catalizador</i>	97
V.2.2 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL USO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL INICIAL	99

V.2.2.1 <i>Estimación de las Diferencias de Concentración y Temperatura en la Película Gaseosa</i>	99
V.2.2.2 <i>Balance de Energía en el Reactor</i>	101
V.2.2.3 <i>Efecto de la Dilución del Catalizador</i>	102
V.2.2.4 <i>Conclusiones del Análisis del Funcionamiento del Equipo Experimental Inicial</i>	103
<b>V.3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO Y DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL</b>	104
V.3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO	104
V.3.1.1 <i>Reactor y Lecho Relleno</i>	104
V.3.1.2 <i>Alimentación de Gases Reactivos y N<sub>2</sub></i>	106
V.3.1.3 <i>Sistema de Purificación de Gases</i>	106
V.3.1.4 <i>Sistema de Intercambio Térmico</i>	106
V.3.1.5 <i>Análisis Cromatográfico de la Mezcla Gaseosa</i>	107
V.3.2 OPERACIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL	107
<b>CONCLUSIONES</b>	108
Capítulo <b>VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	111
<b>VI.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	112
VI.1.1 SISTEMA DE REACCIONES GLOBALES	112
VI.1.2 TEST DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL	113
VI.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS REALIZADOS A -8 °C	114
VI.1.3.1 <i>Discusión de Resultados</i>	114
VI.1.3.2 <i>Estimación de la Existencia de Gradientes Internos de Concentración</i>	117
VII.1.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA: ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS EN EL INTERVALO	118
<b>CONCLUSIONES</b>	122
Capítulo <b>VII. MODELO EMPLEADO EN LA REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES</b>	125
<b>VII.1. MODELO CINÉTICO</b>	127
VII.1.1 MECANISMOS DE REACCIÓN	127
VII.1.1.1 <i>Estados de Adsorción, Intermediarios y Reacciones Elementales de los Hidrocarburos</i>	127
VII.1.1.2 <i>Estados de Adsorción y Especies Donantes de Hidrógeno</i>	129
VII.1.3.3 <i>Resumen de las Características de las Etapas Elementales e Intermediarios de Reacción de los Mecanismos Postulados</i>	131
VII.1.2 EXPRESIONES CINÉTICAS	133
VII.1.2.1 <i>Procedimiento para la Obtención de las Expresiones Cinéticas</i>	134
VII.1.2.2 <i>Análisis de las Características de las Expresiones Cinéticas. Comparación de Modelos</i>	135
<b>VII.2 VELOCIDADES DE REACCIÓN OBSERVADAS EN LA PASTILLA DE CATALIZADOR</b>	139
VII.2.1 NORMALIZACIÓN DE LA FORMA DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR	139
VII.2.2 MODELO DE TRANSPORTE DE MATERIA EN EL MEDIO POROSO	142

VII.2.3 RESOLUCIÓN DE LOS BALANCES DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR	145
VII.3. BALANCES DE MATERIA EN EL REACTOR EXPERIMENTAL	146
CONCLUSIONES	147
APÉNDICE	149
Capítulo VIII. ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	157
VIII.1 REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	158
VIII.1.1 MÉTODO DE REGRESIÓN	158
VIII.1.2 ANÁLISIS DE DISCRIMINACIÓN DE MODELOS	159
VIII.1.2.1 Comparación de las Estimaciones Óptimas de los Parámetros Cinéticos	160
VIII.1.2.2 Medidas de los Errores de Estimación	162
VIII.1.2.3 Análisis de la Distribución de los Errores de Estimación de los Datos Experimentales	164
VIII.1.2.4 Conclusiones del Análisis de Discriminación de Modelos	168
VIII.1.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL MODELO " D " A -8 °C.	168
VIII.1.4 ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL INTERVALO DE TEMPERATURA -8 – 30 °C	174
VIII.1.4.1 Ratificación de la Validez del Resultado de la Discriminación de Modelos	174
VIII.1.4.1 Resultados de la Regresión Empleando el Modelo Cinético Seleccionado	175
VIII.1.5 EFECTOS DIFUSIONALES EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA	179
VIII.1.6 COMPARACIÓN CON RESULTADOS PUBLICADOS EN LA LITERATURA	181
CONCLUSIONES	183
NOMENCLATURA DE LA SEGUNDA PARTE	185
CONCLUSIONES GENERALES. PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO	187
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	193