



CINDECA
FACULTAD DE CIENCIAS
EXACTAS

PROIRQ
FACULTAD DE INGENIERÍA

UNLP - CONICET

HIDROGENACION CATALITICA

DE

HIDROCARBUROS INSATURADOS

EN FASE LIQUIDA

NESTOR OSCAR ARDIACA

OPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

- UNLP -

Director: Guillermo Fernando Barreto
Codirector: Osvaldo Miguel Martínez

Inventarlo Biblioteca:

Signatura Topográfica:

La Plata, 27 Diciembre de 2002

Esta Tesis ha sido desarrollada en el marco de las Actividades de Mayor Dedicación que desempeñé en el Departamento de Fisicomatemáticas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata. Su realización fue llevada a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA).

Los Profesores Dr. Guillermo Fernando Barreto e Ing. Osvaldo Miguel Martínez han sido los directores de esta Tesis Doctoral, quienes me han cobijado con su rigurosa enseñanza e invaluable relación personal. Su distinguida dirección no podrá ser compensada en buena medida, además debo reconocer que durante estos años sus consejos y formación de la vida han enriquecido mi personalidad destacadamente por lo cual les debo un agradecimiento para siempre.

Agradezco además la colaboración y apoyo brindado por los compañeros Dr. Sergio Patricio Bressa y por el Ing. Javier Alberto Alves del grupo GIRQ.

Las siguientes Instituciones han contribuido a la realización de esta Tesis: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y Universidad Nacional de La Plata.

INTRODUCCION GENERAL	1
PARTE I	
<i>HIDROGENACION TOTAL DE INSATURADOS EN UN CORTE C₃-C₄:</i>	
<i>ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE UN REACTOR INDUSTRIAL</i>	
I ESTUDIO CINETICO Y DESARROLLO DEL MODELO DE REACTOR	1
1. INTRODUCCION	1
2. ESTUDIO CINETICO	3
2.1. Parte experimental	3
2.1.1. Equipo experimental y condiciones operativas	3
2.1.2. Catalizador y materiales empleados	4
2.2. Análisis de resultados y obtención de expresiones cinéticas	5
2.2.1. Discusión de resultados y esquema cinético	5
2.2.2. Expresiones cinéticas y regresión de los resultados experimentales	11
3. SIMULACION DE UN REACTOR INDUSTRIAL	16
3.1. Selección del modo de operación	16
Distribución de liquido	18
Eficiencia de mojado	18
Aproximación al flujo pistón	20
Parámetros de transporte	21
3.2. Selección del modelo matemático del reactor	22
3.2.1. Régimen de flujo	24
3.2.2. Hipótesis del modelo y su fundamentación	26
3.3. Modelo matemático del reactor	34
3.3.1. Cálculo de la composición y caudales en la entrada a la zona de reacción	34
3.3.2. Etapas de transporte de materia	36
3.3.3. Balances de materia en el reactor	36
3.3.4. Balances de energía en el reactor	39
3.3.5. Evaluación de la pérdida de carga	40
3.3.6. Parámetros y resolución del modelo matemático del reactor	40
4. CONCLUSIONES	42
<u>Apéndice</u>	44

II ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION	1
1. INTRODUCCION	1
2. ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR PARA LAS CONDICIONES "BASE"	2
3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES OPERATIVAS	7
3.1. Caudal de H ₂ alimentado	7
3.2. Presión de operación	10
3.3. Temperatura de alimentación	12
3.4. Fracción de insaturados en la alimentación	15
4. CONCLUSIONES	17

PARTE II

ESTUDIO CINETICO DE LA HIDROGENACION SELECTIVA

DE UNA MEZCLA DE 1,3-BUTADIENO – 1-BUTENO EN FASE LIQUIDA

III PARTE EXPERIMENTAL	1
1. INTRODUCCION	1
2. GENERALIDADES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL Y MATERIALES PRINCIPALES	2
3. DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO	6
3.1. Componentes del circuito de recirculación	6
<i>Tanque agitado, sus accesorios y su instrumentación</i>	6
<i>El lecho para muestra de catalizador</i>	9
<i>Bomba de recirculación, sistema de tuberías y toma de muestras</i>	10
3.2. Líneas de alimentación	11
<i>Alimentación de gases, H₂ y N₂. Purga del sistema</i>	12
<i>Alimentación de BD, 1BE, propano</i>	13
<i>Alimentación de n-hexano</i>	13
4. DESARROLLO DE LOS ENSAYOS	14
4.1. Reducción del catalizador y tamaño de muestra	14
4.2. Procedimiento para los ensayos cinéticos	15
4.3. Análisis de las muestras	15
5. SELECCION DE LA CONFIGURACION EXPERIMENTAL	17

6. CONCLUSIONES	23
IV RESULTADOS Y DISCUSION	1
1. INTRODUCCION	1
2. SELECCION DEL CATALIZADOR	2
3. EFECTOS DE TRANSPORTE	7
3.1. Tanque agitado: disolución de H ₂	7
3.2. Lecho fijo externo: Transporte hacia la superficie del catalizador y variación de composición a través del lecho	8
4. ANALISIS DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES	13
4.1. Efectos de la composición	13
<i>Las reacciones de BD y selectividad respecto al IBE</i>	15
<i>Las reacciones de los n-butenos</i>	19
4.2. Efecto de la temperatura	20
4.3. Significado de los efectos analizados en procesos industriales	21
5. ESTABILIDAD DE LAS MUESTRAS DE CATALIZADOR	24
6. CONCLUSIONES	26
V MODELO CINETICO Y BALANCES DE MATERIA	1
1. INTRODUCCION	1
2. MECANISMO DE REACCION	2
3. DERIVACION DE LAS EXPRESIONES INTRINSECAS A PARTIR DEL MECANISMO	8
<i>Discusión acerca de la estructura de las expresiones cinéticas</i>	13
4. MODELO PARA EL TRANSPORTE-REACCION EN LA CAPA ACTIVA <i>Incidencia de las restricciones difusionales en la estimación de los parámetros cinéticos</i>	16
5. BALANCES GLOBALES EN EL SISTEMA REACTIVO	23
6. CONCLUSIONES	25
VI EVALUACION DE EFECTOS DIFUSIONALES EN LA PASTILLA	1
1. INTRODUCCION	1
2. METODO DE RESOLUCION	4

2.1. Formulación Integral	4
2.2. Discretización de la Formulación Integral	5
2.3. Solución Iterativa por Método de Newton	7
3. COMPARACION CON OTROS METODOS NUMERICOS	13
4. AJUSTE AUTOMATICO DE LA GRILLA NODAL	18
5. EJEMPLOS Y ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL ALGORITMO	22
6. CONCLUSIONES	31
<u>Apéndice</u>	33
VII AJUSTE Y COMPORTAMIENTO DEL MODELO CINETICO	1
1. INTRODUCCION	1
2. LAS HERRAMIENTAS DEL ANALISIS DE REGRESION	3
3. LOS DATOS EXPERIMENTALES	7
4. ESTRATEGIA DE REGRESION	16
5. RESULTADOS DEL AJUSTE DEL MODELO CINETICO	24
<i>Predicción del modelo vs. resultados experimentales</i>	25
<i>Significación de la estimación de los parámetros</i>	28
<i>Las restricciones difusionales</i>	30
6. CONCLUSIONES	35
VIII CONCLUSIONES GENERALES	1
NOMENCLATURA	1
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	1

INTRODUCCION GENERAL

PRESENTACION DEL TEMA

El tema de investigación de esta Tesis es el estudio de los procesos catalíticos de eliminación, por hidrotratamiento, de determinados compuestos insaturados en cortes de hidrocarburos, esencialmente con cadena de cuatro carbonos, con el fin de obtener cortes de mayor valor comercial.

Estos cortes, principalmente de C₄, y eventualmente con fracciones de C₃, contienen fundamentalmente olefinas: 1-buteno, cis y trans 2-buteno, isobuteno. Asimismo, se encuentran diolefinas, como 1,3-butadieno, compuestos acetilénicos, como 1-butino y vinilacetileno y saturados como n-butano e isobutano. Cuando se encuentran fracciones de C₃ se pueden identificar propeno y propano. Dada la variada composición de la materia prima, y la amplia diversidad de sus usos potenciales, la implementación tecnológica del hidrorefinado catalítico involucra varios procesos y objetivos. Los que serán considerados en este trabajo son:

- ♣ hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno en cortes de C₄ ricos en n-butenos,
- ♣ hidrogenación total de insaturados en un corte C₃-C₄.

En el primer caso, el objetivo es obtener corrientes libres de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno atendiendo al uso de los n-butenos como monómeros en la producción de polibutenos y al empleo de 1-buteno como comonómero en la fabricación de polietileno lineal de baja densidad. En estos procesos de polimerización, la presencia de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno origina la formación de productos secundarios que perjudican la calidad de los productos finales.

El problema de la hidrogenación selectiva consiste en obtener una conversión casi completa de acetilénicos y 1,3-butadieno, evitando la hidrogenación de los n-butenos, o, en el caso en que la sustancia valiosa sea sólo el 1-buteno, que es el de interés directo en nuestro caso, evitando sus pérdidas tanto por su hidrogenación como por su isomerización.

El sistema de reacciones ocurrente se ilustra en la Fig. I. En este esquema no se ha incluido al isobuteno que pudiese existir dado que los catalizadores de mayor difusión comercial,

empleados en hidrotratamientos selectivos, exhiben una actividad despreciable para la hidrogenación e isomerización esquelética del mismo. Por otra parte, en ciertos procesos el isobuteno es eliminado previamente a través de la producción de MTBE. Se ha considerado al 1-buteno como el único representante de los compuestos acetilénicos, solamente a efectos de mostrar su vínculo con el esquema general de reacciones.

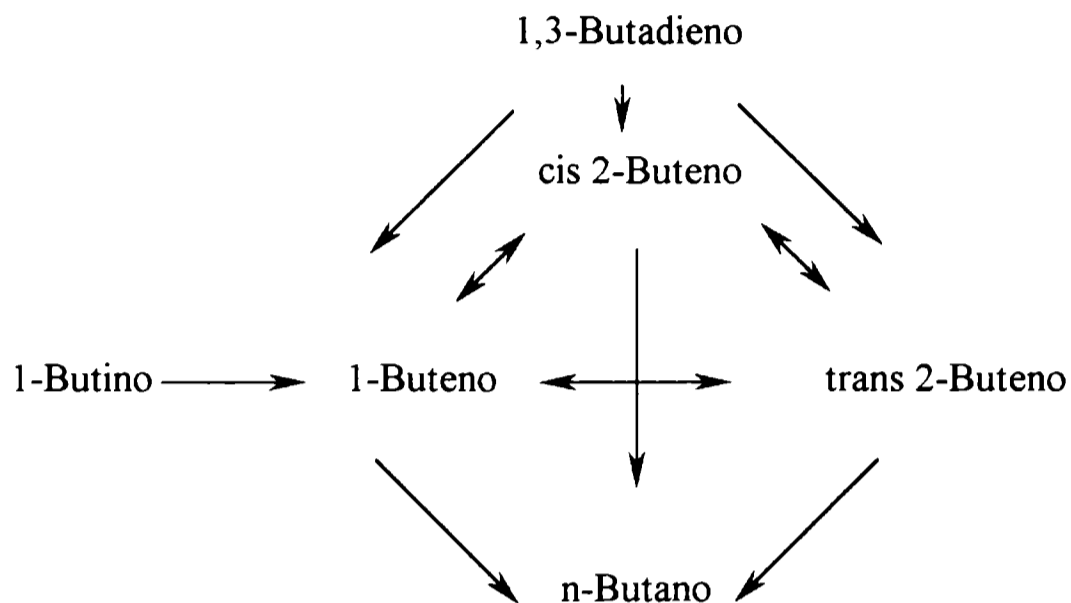


Figura I. Esquema global de reacciones involucradas en la purificación de 1-buteno

El segundo proceso presentado, la hidrogenación total de insaturados de cortes de C₃-C₄, tiene como objetivo la purificación del corte para su utilización como propelentes. En este caso las fracciones de insaturados son pequeñas, del orden del 1%, pero disminuyen fuertemente el valor comercial de la corriente, ya que producen olores desagradables, limitando su uso como propelente, especialmente en aquellos casos donde el mismo se emplea en aerosoles destinados a productos de perfumería o de uso doméstico.

Este proceso es muy exigente con relación al nivel de conversión a alcanzar, ya que solo deben quedar trazas de insaturados para potenciar el valor comercial de la corriente, pero por supuesto tiene menos inconvenientes en cuanto a la selectividad, ya que no hay insaturados valiosos y, en última instancia, se busca que todos desaparezcan. Otro aspecto diferencial es la presencia, aunque en cantidades menores, de C₃, esencialmente propano, pero también pequeñas cantidades de propeno que debe ser eliminado por hidrogenación. De esta forma se modificará ligeramente el esquema general de la Fig. I, debiendo agregarse la hidrogenación de propeno a propano, siendo esta reacción simple, sin reacciones sucesivas ni colaterales. Asimismo, en estas corrientes no se encuentra isobuteno, pero si, y con fracciones altas, isobutano, que es el más volátil de los C₄.

ANTECEDENTES Y GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO DE CORTES DE C₃-C₄

Existe una amplia experiencia, tanto en el ámbito industrial como de investigación, en procesos de hidrogenación de insaturados en los cortes de C₃ y C₄ por separado para llevar a cabo una purificación selectiva (Derrien, 1986). En cambio, es escasa la información disponible en la literatura abierta para la hidrogenación total de mezclas C₃-C₄. Procesos de hidrogenación total de cortes C₄ se llevan a cabo en ciertas plantas con excesos de H₂ e insaturados; de esta forma se pretende obtener una mezcla de butanos que luego se envía a cracking o se vende como LPG (Torck, 1993). Las tecnologías desarrolladas con este fin (por ejemplo las del IFP y de BASF) utilizan catalizadores iguales o muy similares a los de hidrogenación selectiva. En consecuencia, para el desarrollo de esta Tesis se ha concebido que la experiencia en los procesos de hidrogenación selectiva puede trasladarse al caso de purificación por hidrogenación total ya que, aunque los dos procesos presentados difieren en cuanto a las características del producto a obtener y la importancia de la selectividad, presentan aspectos comunes para su estudio en el tipo de unidades de reacción y la operación de las mismas.

Se describirá en primer lugar el marco tecnológico de cada proceso. Atento a la diferencia del volumen de la información bibliográfica disponible, al pasar a comentar el tipo de catalizador y discutir los antecedentes de estudios cinéticos, se hará una fuerte referencia a trabajos sobre hidrogenación selectiva. Una situación similar se encuentra al analizar las características de las unidades de reacción y los modelos matemáticos de las mismas. Sin embargo, la información existente para el proceso de hidrogenación selectiva, será empleada en el resto de la Tesis en el proceso de hidrogenación total.

La revisión que se presenta a continuación está absolutamente focalizada en los procesos específicos y tiene por objetivo presentar solamente la información más relevante de determinados aspectos de los mismos, con el fin de dar un marco general del sistema en estudio. En los diferentes Capítulos de la Tesis se ampliarán las referencias en la medida que el desarrollo de la misma así lo requiera.

Aspectos Generales de los Procesos

- ♣ Hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno en cortes de C₄ ricos en n-butenos,

La difusión tecnológica de los procesos catalíticos de hidrogenación selectiva, para diferentes cortes de hidrocarburos desde C₂ a C₅, se ha incrementado y, paralelamente, se ha tornado más exigente en cuanto a los límites de impurezas permitidos. En la actualidad, es usual encontrar en las refinerías unidades para la purificación de cortes de C₄. En la Argentina, Repsol YPF posee dos procesos de hidrogenación selectiva en su Polo de Ensenada, destinados a la obtención de corrientes de butenos y de 1-buteno de alta pureza, y la empresa PASA lleva a cabo un proceso de purificación catalítica de 1-buteno.

La hidrogenación selectiva ha reemplazado otros métodos de purificación por numerosas razones (Derrien, 1986):

- ♣ la separación por destilación no resulta económicamente viable frente a los exigentes niveles de pureza requeridos, debido a que el 1,3-butadieno y el 1-buteno presentan puntos de ebullición cercanos;
- ♣ se emplea la tecnología usual de lechos fijos a bajas temperaturas y presiones medias cuya operación es simple y requiere bajos costos de inversión y operativos;
- ♣ es un procedimiento eficiente dado que, prácticamente, no existen limitaciones termodinámicas para alcanzar los objetivos;
- ♣ el desarrollo de nuevos catalizadores ha permitido superar exigentes requisitos de pureza, manteniendo una operación estable durante un tiempo prolongado.

Las fuentes de corrientes ricas en n-butenos provienen de las operaciones de “cracking” térmico o catalítico de hidrocarburos (Boitiaux y colab., 1985a). La composición de las corrientes de C₄ depende del tipo de “cracking” del cual provienen. Esta composición y el objetivo general de la planta determinan los pasos a seguir para el tratamiento de la corriente y la obtención de cada compuesto. Cuando la corriente posee un alto contenido de 1,3-butadieno, este es removido en una unidad de destilación extractiva a los fines de su recuperación, empleando solventes altamente selectivos. De esta manera, se obtiene un primer refinado rico en butenos, siendo mayoritario el isobuteno. Para la situación de interés, de acuerdo al objetivo planteado en la Tesis, esta corriente es empleada para la producción de MTBE. Luego de este proceso, los compuestos de mayor valor en la corriente son los n-butenos, que constituyen aproximadamente un 70% molar de la misma. La hidrogenación selectiva de impurezas retenidas de los procesos anteriores, aproximadamente un 1 % molar de acetilénicos y 1,3-butadieno, originará corrientes de 1-buteno de alta pureza. La obtención de 1-buteno y 2-butenos grado polímero requiere disminuir el contenido inicial de dichas impurezas a valores menores a 20 ppm.

♣ Hidrogenación total de insaturados en un corte C₃-C₄.

Los cortes C₃-C₄ han incrementado sustancialmente su participación en el mercado de propelentes para aerosoles, ya que son un sustituto de los CFC que no dañan la capa de ozono. Sin embargo, y dependiendo del origen del corte, pueden contener sustancias que disminuyan su valor comercial. En algunos casos pueden ser productos azufrados y, prácticamente siempre, hidrocarburos no saturados. La eliminación de estos últimos debe llevarse hasta niveles del orden de decenas de ppm. Existen algunas alternativas tecnológicas para llevar a cabo esta purificación.

Mears (1978) presenta una patente de un proceso de purificación de hidrocarburos saturados (n-butano, isobutano, propano) en el cual se eliminan los hidrocarburos insaturados mediante una columna de extracción líquido-líquido, empleando ácido sulfúrico concentrado. En una etapa posterior del proceso los hidrocarburos saturados se vaporizan; asimismo, también se deben contemplar algunas etapas de purificación posteriores a la extracción, para lo cual se presentan diferentes alternativas, a efectos de obtener un producto final seco y libre de ácido sulfúrico.

Otro tipo de proceso de purificación es descrito, aunque brevemente y con pocos detalles, por la compañía Afrox (African Oxygen Limited) para una de sus plantas instaladas en Sudáfrica. En este caso la corriente de propano y butano es purificada en tres etapas: en primer lugar a través de un lecho de carbón activado, luego a través de un lecho de carbón impregnado y finalmente a través de un lecho de tamices moleculares.

La alternativa contemplada en esta Tesis es la eliminación de los hidrocarburos insaturados por hidrogenación de los mismos. Esta opción presenta una serie de atractivos que motivaron llevar a cabo su estudio. En primer lugar, las reacciones de hidrogenación de olefinas pueden considerarse prácticamente irreversibles en las condiciones típicas de operación de procesos de hidrotratamiento, por lo tanto, los niveles a los cuales deben llegar los insaturados pueden reducirse notablemente a partir de un adecuado diseño y operación del reactor. Las condiciones de operación, similares a las de los procesos de hidrogenación selectiva, son moderadas. El único reactivo adicional, el H₂, se encuentra normalmente disponible en plantas petroquímicas y no presenta un consumo significativo. Finalmente, los productos de la reacción son las mismas sustancias de la corriente que se quiere purificar, por lo tanto, y aunque en una pequeña cantidad, se incrementa la producción, pero lo más importante es que no requiere ningún proceso adicional complejo de tratamiento, fuera de separar el exceso de H₂.

Catalizadores

Los procesos de hidrorefinado destinados a la hidrogenación selectiva son llevados a cabo empleando catalizadores que aporten el requisito deseado de selectividad. Es reconocido en la literatura que, entre los elementos del Grupo VIII, el Pd es el agente más selectivo para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y diolefinas (Bond y colab., 1962). Específicamente, la habilidad del Pd para hidrogenar selectivamente a los compuestos acetilénicos y al 1,3-butadieno en presencia de los n-butenos, se debe a la preferencia termodinámica del metal a adsorber los hidrocarburos insaturados de acuerdo al siguiente orden de estabilidad: 1-butino, 1,3-butadieno y n-butenos (Hub y Touroude, 1988). En consecuencia, pequeñas cantidades de 1-butino y 1,3-butadieno serán suficientes para inhibir la adsorción y reacción de los n-butenos.

Otra característica sobresaliente del Pd es su elevada actividad para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados y para la hidro-isomerización de olefinas. Este comportamiento del Pd ofrece ventajas y desventajas para los procesos de hidrorefinado.

La elevada velocidad de hidrogenación de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno es una característica positiva, pues permite conducir la purificación de corrientes de n-butenos a bajas temperaturas. Esta es una ventaja tanto para los procesos de hidrogenación selectiva como de hidrogenación total. En este último caso, donde la selectividad no es un elemento significativo, es muy importante la capacidad hidrogenante a bajas temperaturas, característica que no se presenta con otros catalizadores.

En los procesos de hidrogenación selectiva la facilidad de hidrogenación e hidro-isomerización del 1-buteno es perjudicial por cuanto conduce a pérdidas importantes de la sustancia valiosa. A los fines de obtener una buena selectividad, manteniendo una elevada velocidad de hidrogenación de acetilénicos y 1,3-butadieno, se recurre a modificar las propiedades electrónicas del Pd mediante la incorporación de un segundo metal (Hightower y colab., 1993; Miura y colab., 1993). La diversificación de fuentes para la provisión de cortes de C₄, los requisitos de calidad de los productos demandados por nuevas aplicaciones tecnológicas y la superación de otras desventajas exhibidas por los catalizadores convencionales de Pd, son también causas importantes del uso de catalizadores bimetálicos de Pd (Boitiaux y colab., 1985a). La adición del segundo metal, además de promover la selectividad del catalizador, tiene por finalidad mejorar ciertas falencias del Pd tales como: sensibilidad al envenenamiento, formación de oligómeros, pérdida de metal activo por formación de complejos hiperestables con sustancias acetilénicas que lo desprenden del soporte (Boitiaux y colab., 1985a).

La elevada velocidad de las reacciones del proceso puede, eventualmente, conducir al desarrollo de significativos gradientes de concentración en la pastilla catalítica, deteriorando severamente la selectividad observada. Por ello, los catalizadores comerciales son fabricados con un bajo contenido de metal activo, con el cual se impregna sólo una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla. Estas características fueron observadas en todos los catalizadores comerciales disponibles. Éstos presentan capas activas con espesores entre 70-300 μm , y contenidos de Pd de 0.3 – 0.05 % en peso. En el caso de hidrogenación total el problema no sería de selectividad, sino de un aprovechamiento eficiente del material activo.

Estudios cinéticos

La revisión de la información cinética se limitó esencialmente a catalizadores en los cuales el material activo principal es el Pd. No obstante esta limitación, existe una diversidad de alternativas respecto a estudios cinéticos a partir del esquema de la Fig. I:

- Hay estudios en fase gaseosa o en fase líquida.
- El punto de partida para abrir, aunque sea parcialmente, el conjunto de reacciones de la Fig. I puede ser el 1-butino, el 1,3 butadieno o el 1-buteno o una combinación de los mismos.
- Finalmente, aún bajo el rótulo de "*estudio cinético*", el objetivo de las referencias bibliográficas analizadas no es siempre el mismo. Las diferencias esenciales suelen ubicarse en el tratamiento de la información experimental recolectada y en la confrontación de expresiones cinéticas y sus parámetros con los datos experimentales.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, es factible afirmar que no se conoce en la literatura abierta un estudio completo, ni en fase líquida ni gaseosa, de todo el esquema de reacción. Sin embargo, al recurrir como antecedente a aquellos estudios que analizaron parcialmente el esquema mencionado o que brindan una información parcial, se encuentra una valiosa fuente de información para abordar este estudio.

Los antecedentes más relevantes sobre estudios cinéticos, cuya información es de mayor utilidad para el desarrollo de esta Tesis, se resumen a continuación.

Los estudios en fase gaseosa han sido revisados por Bressa (2001) y comparados con sus propios resultados. En su estudio experimental empleó un catalizador comercial, trabajando entre -8 y 30 °C, en fase gaseosa y con 1-buteno como punto de partida. En el trabajo se analizaron los mecanismos de reacción, se postularon las expresiones cinéticas y se obtuvieron los parámetros

cinéticos de las reacciones de isomerización entre los n-butenos y las reacciones de hidrogenación de los mismos a n-butano. Dada la magnitud de este trabajo, constituye un punto de referencia esencial para el desarrollo de esta Tesis, al menos cubriendo una parte del esquema de reacciones mostrado en la Fig. I.

Entre los estudios que emplean como punto de partida el 1,3-butadieno se puede mencionar el de Kripylo y colab. (1975), quienes estudiaron la hidrogenación de 1,3-butadieno en fase gaseosa sobre un catalizador comercial de Pd. A partir de la proposición de un mecanismo catalítico derivaron una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, y evaluaron los parámetros cinéticos de la misma. Esta información, restringida a la velocidad de consumo de 1,3-butadieno, fue obtenida en un rango de temperatura, 60 – 160 °C, muy superior al habitual de los procesos industriales.

Por su parte, Goetz y colab. (1996) y Goetz y colab. (1997) investigaron la hidrogenación de 1,3-butadieno sobre catalizadores de Pd a 0 °C, determinando parámetros cinéticos relativos correspondientes a las reacciones del 1,3-butadieno y de los n-butenos, cuyas expresiones fueron derivadas de un detallado mecanismo de reacción. En estos trabajos no se estudió la influencia de la temperatura, empleándose catalizadores de laboratorio, con y sin el agregado de un segundo metal, en este caso Pb.

Schäfer y colab. (2000) estudiaron la hidrogenación de 1,3-butadieno y mezclas de 1-butino y 1,3-butadieno en fase líquida y gaseosa sobre un catalizador de Pd de tipo "egg-shell". Las temperaturas de trabajo se ubican entre 60 – 80 °C. El trabajo está orientado preferentemente a relacionar las velocidades de reacción entre 1-butino y 1,3-butadieno, una relación que es de crucial importancia en una etapa previa a la aquí considerada dentro del proceso global de aprovechamiento de cortes C₄. Se verifica claramente, a partir de los resultados en fase líquida, que el 1-butino reacciona antes que el 1,3-butadieno, alcanzando una conversión total cuando la conversión del 1,3-butadieno no ha llegado al 50%, dependiendo este valor de la presión parcial de H₂. Aunque hay cierta información sobre el comportamiento cinético del sistema, particularmente órdenes de reacción, no se presenta un conjunto consistente de expresiones cinéticas y sus parámetros.

Probablemente uno de los trabajos que ha cubierto más ampliamente el estudio de la hidrogenación de C₄ en fase líquida es la Tesis de Vasudevan (1982), sobre diferentes catalizadores de laboratorio, ya que en su estudio empleó como fuente primaria de C₄ al 1-butino, al 1,3-butadieno o al 1-buteno. Las condiciones operativas, temperaturas cercanas a la ambiente y presiones entre 10 y 20 atm aproximan razonablemente el estudio a las condiciones de producción industrial, aunque empleando concentraciones muy altas de insaturados. Los

resultados obtenidos son interesantes para observar la evolución de los productos de reacción en función del tiempo, ya que utilizó un reactor discontinuo.

Boitiaux y colab. (1985b), empleando principalmente datos de la Tesis de Vasudevan, formularon un cuerpo de expresiones cinéticas para un esquema simplificado del conjunto de las reacciones de la Fig. I, donde no se incluye el 1-butino, se toma a los 2-butenos como un único compuesto y no se considera la hidrogenación de los mismos a n-butano. Aunque desde un punto de vista cualitativo los resultados son interesantes, no se presenta una evaluación cuantitativa verificable de los parámetros cinéticos. La información es valiosa por la calidad del análisis, pero no por la posibilidad de aplicarla en un modelo de reactor.

Vergel Hernández y colab. (1995) determinaron relaciones efectivas entre los parámetros de las expresiones propuestas por Boitiaux y colab. (1985b) para el esquema de reacciones simplificado, usando un catalizador comercial de Pd. Estas relaciones fueron obtenidas para una única temperatura, 40 °C, y no se brinda información sobre coeficientes cinéticos o constantes de adsorción. En su Tesis Doctoral Vergel Hernández (1993) brinda alguna información adicional, presentando una estimación del coeficiente cinético empleado como referencia. Sin embargo, el valor se obtiene a partir de un reactor de lecho fijo, con flujo ascendente de las fases líquido y vapor, que no resulta la mejor alternativa para un estudio cinético. Asimismo, se debe destacar que se postula un único tipo de dependencia, primer orden para la concentración de H₂ en todas las reacciones, se trabaja con una pastilla de tamaño comercial y no se realiza ninguna consideración respecto al transporte de materia interno. En consecuencia, nuevamente no puede tomarse como una fuente de referencia definitiva sobre los parámetros cinéticos de las reacciones del Esquema de Fig. I. Debe mencionarse que este no era el objetivo de la Tesis de Vergel Hernández (1993) y que los resultados alcanzados fueron de utilidad para los objetivos propuestos.

Unidades de Reacción Industriales: tipos de reactor y condiciones operativas

La mayoría de las tecnologías comerciales actuales de hidrogenación selectiva, particularmente para corrientes de C₄, involucran reactores catalíticos de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido en cocorriente ascendente o descendente (Derrien, 1986).

Inicialmente, se emplearon catalizadores de Ni o Cu con baja actividad hidrogenante, motivo por el cual los procesos se implementaron a altas temperaturas y en fase gaseosa. El empleo de catalizadores de base Pd, de elevada actividad, permite llevar a cabo el proceso en condiciones moderadas de presión y temperatura, y operando en fase líquida, lo cual ofrece

importantes ventajas. Por un lado, evita los costos de energía asociados a la evaporación de la alimentación líquida y posterior condensación del efluente. Por otra parte, la fase líquida lava la superficie catalítica disminuyendo la formación de oligómeros sobre la misma (Boitiaux y colab., 1985a).

La operación se lleva a cabo en el intervalo de temperatura, 30 – 60 °C, correspondiendo la menor temperatura al inicio de un ciclo operativo en el cual el catalizador no ha sufrido prácticamente efectos de desactivación, y presiones moderadas del orden de 10 atm.

En tales condiciones, la mezcla reactiva se compone de una fase líquida, en la cual predominan los C₄, con H₂ disuelto, y una fase vapor formada mayoritariamente por H₂, pero que contiene una apreciable cantidad de C₄ debido a la volatilidad de los mismos. Las cantidades alimentadas de H₂ son muy bajas respecto a las del conjunto de hidrocarburos, debido a que las impurezas que se busca hidrogenar están presentes en contenidos de aproximadamente 10⁴ ppm. En consecuencia, la relación másica de fase líquida a vapor resulta elevada, motivo por el cual la mayor proporción de hidrocarburos es transportada en la fase líquida.

En el Polo Petroquímico de Ensenada se encuentran dos Unidades de Reacción destinada a la Hidrogenación Selectiva de cortes C₄. Ambas presentan las características descritas, diferenciándose en el sentido del flujo, ya que una opera con el flujo bifásico en cocorriente descendente y otra con el flujo bifásico en cocorriente ascendente y, en parte, en las características del corte alimentado.

Modelos matemáticos de las Unidades de Reacción Industriales

En la bibliografía se han presentado modelos generales de reactores de lecho fijo con flujo bifásico en cocorriente ascendente o descendente (Martínez y colab., 1994; Khadilkar y colab., 1996) y es abundante, aunque no siempre plenamente confiable, la información general para plantear modelos de este tipo de reactores y evaluar los parámetros fluidodinámicos y de transporte que surgen en el modelo (Zhukova y colab., 1990; Saroha y Nigham, 1996).

Sin embargo, es escasa la presentación de modelos de reactores industriales que traten en forma específica la simulación de reactores de hidrot ratamiento de cortes C₄ o mezclas de cortes C₃-C₄. Obviamente, tampoco se encuentran análisis específicos del comportamiento del reactor y de la influencia de las variables operativas sobre su comportamiento.

Entre los antecedentes más relevantes pueden mencionarse la Tesis Doctoral de Vergel Hernández (1993) y el trabajo de Vergel Hernández y colab. (1995) derivado de la misma. En estos trabajos se modela un reactor de lecho fijo con flujo bifásico en cocorriente, ya sea en

modo ascendente o descendente, destinado a la hidrogenación selectiva de una mezcla donde los únicos insaturados son 1,3 butadieno y 1-buteno. El modelo se focaliza en representar el comportamiento de los equipos experimentales empleados, que abarcan sistemas entre escala banco a piloto. La mayor parte de las condiciones operativas, temperatura, presión, composiciones, presión parcial de H_2 , tamaño del catalizador, se encuentran en el rango de las empleadas en los procesos industriales, pero obviamente no es así en cuanto a tamaño del reactor y caudales de reactivos. El trabajo se limita a estas condiciones de diseño y operativas y no se intenta extrapolar resultados a condiciones industriales.

Un modelo de un reactor industrial de lecho fijo con flujo bifásico descendente fue planteado por Bressa (2001) para la hidrogenación selectiva de un corte de C_4 , empleando el esquema de reacciones presentados en la Fig. I. Aquí se llega al modelo de reactor a partir de retener todas las condiciones geométricas y operativas de un proceso industrial, y analizando meticulosamente los fenómenos ocurrientes a fin de identificar, en la complejidad del sistema, cuáles de ellos resultan esenciales para una adecuada representación del proceso. Con este modelo, se llevó a cabo un detallado análisis de la forma de operación del reactor, de la influencia de las condiciones operativas y del tipo de catalizador empleado.

OBJETIVOS DE LA TESIS

El presente trabajo de Tesis se inició en el marco de un Proyecto de Investigación referente a la simulación matemática de reactores industriales de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido, aplicados al hidrotratamiento de cortes de C₄. En consecuencia, en forma específica se pretende llevar a cabo la formulación de modelos de este tipo de reactores y estudios cinéticos experimentales destinados a dotar a los simuladores de información cinética confiable.

Esta es la segunda Tesis Doctoral encuadrada dentro de este Proyecto. La primera fue la presentada por el Dr. Sergio P. Bressa (Bressa, 2001) la cual constituye un punto de referencia primario, dada la continuidad del proyecto.

A partir de la revisión de la bibliografía y teniendo en cuenta la tarea previa del grupo de trabajo, se fijaron los objetivos generales de esta Tesis Doctoral, los cuales para cada proceso considerado son:

- ♣ hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno en cortes de C₄ ricos en n-butenos

El objetivo particular para este proceso es desarrollar un conjunto de expresiones cinéticas, y determinar los parámetros de las mismas, para la hidrogenación selectiva de una mezcla de 1,3-butadieno y 1-buteno, utilizando un catalizador comercial y en condiciones de presión y temperatura similares a las utilizadas en el proceso industrial, lo que significa operar en fase líquida.

- ♣ hidrogenación total de insaturados en un corte C₃-C₄.

El objetivo particular para este proceso es desarrollar un modelo matemático para un reactor de hidrogenación total de insaturados de un corte C₃-C₄ y a partir del mismo analizar el comportamiento del reactor y la influencia ejercida por modificaciones de las condiciones operativas y de alimentación.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

En la Primera Parte, que abarca los Capítulos I y II, se desarrollará el análisis de la performance de un reactor industrial de hidrogenación total de insaturados de un corte C₃-C₄.

En el Capítulo I se presentan las herramientas que conducen a la formulación del modelo matemático del reactor. En primer lugar se analizan los resultados de un estudio cinético realizado sobre un catalizador industrial. Se definió como objetivo obtener expresiones cinéticas sencillas, con parámetros efectivos, y no un estudio cinético detallado como se realiza para hidrogenación selectiva. El equipamiento y detalles experimentales empleados son los mismos que para el estudio de hidrogenación selectiva y se detallan en el Capítulo III, dado que este último estudio resultó determinante para definir tales aspectos experimentales.

Posteriormente se presenta la selección del tipo de reactor y su modo de operación. La etapa siguiente a esta decisión es el planteo del modelo matemático para llevar a cabo la simulación del reactor. En un sistema multifásico y con reacciones múltiples el modelo matemático se hace extremadamente complejo si se retienen todos los fenómenos que ocurren en el reactor; en consecuencia, se llevó a cabo un minucioso análisis previo a fin de retener solamente aquellos fenómenos que puedan resultar significativos en su comportamiento. Esta tarea permitió arribar al modelo matemático definitivo del reactor. El Capítulo I se completa con la selección de las correlaciones para evaluar los parámetros fluidodinámicos y de transporte que aparecen en el modelo y del método numérico para la resolución del mismo.

El Capítulo II está enteramente dedicado al análisis y discusión de resultados obtenidos con la resolución del modelo desarrollado en el Capítulo I. En primer lugar se analiza detalladamente el comportamiento del reactor para una condición operativa típica, a fin de comprender claramente su funcionamiento. La siguiente etapa es analizar la influencia que generan modificaciones en las variables operativas o en las condiciones de alimentación sobre la respuesta del reactor.

La Segunda Parte, que comprende los Capítulos III – VII, está dedicada al estudio cinético en fase líquida de una mezcla de 1,3-butadieno-1-buteno, en condiciones típicas del proceso industrial.

En el Capítulo III se describen los aspectos experimentales involucrados en los ensayos para estudiar el comportamiento de catalizadores comerciales en base a Pd. Dado que la reacción transcurre en fase líquida se optó por ensayos de tipo discontinuo. Además de una detallada descripción del equipo experimental, se describe el protocolo utilizado para llevar a cabo los

ensayos. Asimismo, y dado que la forma de instalar las muestras de catalizadores se reveló como un aspecto trascendente, se probaron diferentes alternativas, las que son discutidas con el fin de sustentar la elección realizada.

El Capítulo IV está dedicado a discutir los resultados experimentales obtenidos, con diferentes objetivos. En primer lugar se compara el comportamiento de distintos catalizadores comerciales con el fin de retener uno de ellos para la continuidad del estudio. Un segundo objetivo es analizar si el equipamiento y el procedimiento experimental descritos en el Capítulo III introducen limitaciones de transporte, adicionales al nivel interno de las pastillas de catalizador. Finalmente, se analiza a un nivel esencialmente cualitativo el comportamiento de los catalizadores comerciales, atento al esquema de reacciones de la Fig. I excluyendo la presencia de 1-butino, y las implicancias previsibles sobre la operación de unidades comerciales.

El Capítulo V está destinado a presentar las herramientas necesarias para llevar a cabo el análisis cuantitativo de los resultados experimentales. Teniendo en cuenta que la información experimental corresponde a la variación de la composición del seno de la fase líquida y se pretende determinar las expresiones cinéticas intrínsecas, se debe generar el conjunto de vínculos necesarios para tal finalidad. Una parte importante del Capítulo está dedicado a presentar un mecanismo de reacción que permita formular expresiones cinéticas intrínsecas. Por otra parte, reconociendo la influencia significativa de la resistencia a la transferencia de materia en el interior de la pastilla, se vinculan las reacciones superficiales con los procesos de transporte en el interior de los poros, lo que permite obtener las ecuaciones de reacción/difusión. Finalmente, se formulan los balances de materia en el sistema de reacción experimental, a efectos de relacionar las velocidades observables de reacción con los cambios de composición medidos en función del tiempo.

El Capítulo VI está destinado a la presentación de un algoritmo para resolver los problemas de reacción-difusión empleando un procedimiento automático para adaptar la grilla de nodos sobre la cual las velocidades de reacción son evaluadas. El algoritmo fue concebido para sistemas de múltiples reacciones y fuertes limitaciones difusionales, particularmente cuando la localización de las zonas de altas velocidades de reacción no puede ser fácilmente detectadas. La necesidad de desarrollar el algoritmo se basó, por un lado, en las características previamente mencionadas del sistema en estudio y, por otra parte, en que las ecuaciones de reacción-difusión deben resolverse en un número extremadamente elevado de oportunidades al momento de optimizar la función objetivo empleada para ajustar los parámetros cinéticos del sistema. Si bien el sistema desarrollado encontró su motivación en el sistema estudiado en esta Tesis, su aplicación es válida para otros sistemas catalíticos complejos, en la medida en que no existan

estados múltiples.

En el Capítulo VII se presenta el análisis cuantitativo para un conjunto de ensayos cinéticos practicados sobre el catalizador comercial seleccionado. El objetivo principal es evaluar la aplicabilidad del modelo cinético presentado en el Capítulo V para interpretar los datos experimentales obtenidos al emplear como reactivo 1,3-butadieno solo o en presencia de 1-buteno, a 40 °C, y obtener, a través de la regresión de dichos datos, los parámetros de las expresiones cinéticas. Se realiza una breve presentación de los criterios y herramientas de regresión empleados para ajustar los parámetros cinéticos del modelo así como un esquema del ensamble entre los componentes de la modelización entre sí y con el procedimiento de regresión. Finalmente, y disponiendo de los parámetros cinéticos, es posible analizar en forma cuantitativa los procesos de difusión y reacción catalítica en el interior de los poros del catalizador.

En el Capítulo VIII se reseñan los principales logros resultantes de este trabajo y se señalan aspectos adicionales que ameritarían ser profundizados.

PARTE I

***HIDROGENACION TOTAL DE INSATURADOS
EN UN CORTE C₃-C₄:***

***ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE UN
REACTOR INDUSTRIAL***

I ESTUDIO CINETICO Y DESARROLLO DEL MODELO DE REACTOR

1. INTRODUCCION

En este Capítulo se presentarán las herramientas desarrolladas para analizar el comportamiento de un reactor de hidrogenación total de una mezcla C₃-C₄, con el fin de purificar la misma mediante la eliminación de insaturados, a efectos de obtener propelentes de máxima calidad.

En el campo de la Ingeniería Química una de las vías más utilizadas para llevar a cabo el análisis del comportamiento de un reactor es mediante la simulación del mismo con un modelo matemático apropiado.

La información más elemental que se requiere para la simulación de un reactor es conocer el esquema de reacciones del sistema bajo análisis y las expresiones y parámetros cinéticos de las reacciones ocurrentes. Dado que esta información difícilmente se puede obtener en forma confiable en bibliografía, se llevó a cabo un estudio experimental a fines de disponer de la misma. El objetivo del estudio experimental fue alcanzar un conjunto, sencillo y representativo, de expresiones y parámetros cinéticos del sistema para incorporar en el simulador del reactor. La tarea no se orientó hacia la obtención del mecanismo de reacción ni a obtener los parámetros cinéticos intrínsecos. En consecuencia, el resultado esperable será un conjunto racional de expresiones cinéticas globales de carácter esencialmente empírico, incluyendo parámetros aparentes, ya que es altamente probable que existan resistencias significativas a la transferencia de materia dentro del catalizador (ver Parte II, Cap. V, sección 4).

Dado que se planteó trabajar con pastillas de catalizador con su tamaño comercial, los resultados obtenidos serán aplicables directamente en la simulación del reactor. De esta manera no aparecerá un análisis explícito de los fenómenos de transporte en el interior de la pastilla catalítica.

Los procesos de hidrogenación catalítica de insaturados conducen a trabajar con reactores trifásicos pero, teniendo en cuenta que los mismos presentan diversas alternativas, en primer término se presentarán los criterios empleados para seleccionar la operación con lecho fijo con flujo en cocorriente ascende

La siguiente etapa corresponde a la selección del modelo de reactor a efectos de obtener la formulación matemática del mismo. En esta instancia se define qué modelo fluidodinámico y qué fenómenos de transporte son retenidos en el modelo.

Asimismo, debe señalarse que para llevar a cabo la simulación se requiere disponer de correlaciones adecuadas para evaluar los parámetros fluidodinámicos y de transporte y las propiedades termodinámicas y de transporte. Esta información fue obtenida a través de una exhaustiva revisión bibliográfica, seleccionando aquellas correlaciones que aparecen como más adecuadas para el sistema y condiciones de trabajo de este estudio.

Disponiendo de la formulación matemática completa del modelo de reactor se debe seleccionar el algoritmo de cálculo para su resolución, aspecto que también se expone en este Capítulo.

2. ESTUDIO CINETICO

Aunque el objetivo propuesto en el estudio cinético de la hidrogenación total de insaturados difiere del propuesto para la hidrogenación selectiva (Parte II, Cap. V), existen innumerables características, procedimientos y metodologías comunes o muy similares entre ambos sistemas. En consecuencia, en esta parte se hará referencia frecuentemente a los Capítulos de hidrogenación selectiva a efectos de no reiterar aquellos aspectos que son comunes a ambos sistemas.

2.1. Parte experimental

2.1.1. Equipo experimental y condiciones operativas

El equipo experimental está diseñado para llevar a cabo el estudio trabajando en forma discontinua. Básicamente se trata de la conjunción de dos operaciones, saturación del líquido con hidrógeno y puesta en contacto del líquido saturado con el catalizador sólido, las cuales están conectadas mediante la recirculación del líquido. Es esencialmente el mismo dispositivo experimental empleado en el estudio de hidrogenación selectiva, en consecuencia los detalles y las razones de su elección se encuentran en el Capítulo III de la Parte II.

El análisis de reactivos y productos se realizó empleando el mismo procedimiento, y en general las mismas condiciones, que en el estudio de hidrogenación selectiva. Solamente para ciertos ensayos se modificó la temperatura de la columna cromatográfica a efectos de obtener una buena separación entre sustancias, ya que en dichos ensayos se encuentran algunas sustancias (propeno, propano e isobutano) que no están presentes o no son cuantificadas en la hidrogenación selectiva.

Se realizaron ensayos con dos tipos de mezclas de hidrocarburos:

- a) una mezcla compuesta por n-hexano y una “muestra industrial”, cuya composición en fracciones molares porcentuales era: propeno (0.64 %), 1,3-butadieno (0.28 %), 1-buteno (0.62 %) e isobutano (98.46 %). Se cargó una relación molar 30 % de n-hexano y 70 % de la muestra industrial. La temperatura de trabajo fue de 40 °C , la presión total de 5.9 atm y la presión parcial de Hidrógeno de 2.7 atm.
- b) una mezcla de n-hexano y 1-buteno, cuya fracción molar porcentual se varió entre 0.78 % y 4.22 % . La temperatura se estudió en tres niveles entre 30 y 50 °C , la presión total se varió

entre 2 atm y 3.25 atm y la presión parcial de H₂ entre 1.55 atm y 2.75 atm.

La masa de catalizador se varió entre 0.3 y 0.4 gr en los distintos ensayos, elegidos teniendo en cuenta la experiencia ganada en el estudio de hidrogenación selectiva.

El mayor número de ensayos se realizó a 40 °C, empleándose seis niveles diferentes de fracción molar inicial de 1-buteno a fines de obtener información sobre la dependencia de las expresiones cinéticas con las concentraciones de hidrocarburos. Los ensayos a otras temperaturas se limitaron a una única fracción molar de 1-buteno, dado que el objetivo fue hallar la incidencia de la temperatura para expresiones cinéticas ya definidas.

Los objetivos por los cuales se realizaron ensayos con dos muestras diferentes se analizarán en la sección 2.2.1.

2.1.2. Catalizador y materiales empleados

En el estudio se empleó un catalizador comercial (en lo sucesivo se utilizará la denominación **TRI** para referirse al mismo) cuyas características esenciales son:

Geometría : trilobular

Tamaño promedio: longitud : 4 mm ; diámetro de cada lóbulo: 1 mm

Volumen estimado : 9.40 mm³

Área externa estimada : 25.13 mm²

Volumen de poro: 0.45 – 0.55 cm³/gr

Densidad (catalizador) : 0.82 gr/cm³

Densidad (de lecho) : 0.45 gr/cm³

Metal activo: Paladio

Contenido de Pd (declarado por el proveedor): 0.30 % p/p

Contenido de Pd (medida propia, CINDECA): 0.45 % p/p

Impregnación del material catalítico: en capa superficial ⇒ catalizador “egg-shell”

Las muestras de catalizador fueron tratadas previamente a los ensayos empleando una mezcla de N₂ e H₂, realizando una reducción suave en condiciones análogas a las utilizadas en hidrogenación selectiva (Parte II, Cap. III, sección 4.1).

En la práctica el catalizador se cortó axialmente en tres partes para facilitar su carga y disposición en el reactor que tiene ¼” de diámetro externo. Se asume que este corte no mejora la eficiencia del catalizador, ya que el aporte de los extremos en estos catalizadores no es altamente

significativo y esencialmente el “camino” de las sustancias dentro de la zona de material activo, que es en sentido radial, no se modifica.

Todos los otros materiales empleados, salvo la “muestra industrial” mencionada en la sección 2.1.1., son análogos a los utilizados en hidrogenación selectiva (Parte II, Cap. III). Las etapas de purificación de reactivos son análogas a las empleadas en hidrogenación selectiva. La “muestra industrial” se pasó por un tamiz molecular de Zeolitas 11X + 5A previamente a su carga al reactor.

2.2. Análisis de resultados y obtención de expresiones cinéticas

Teniendo en cuenta el objetivo planteado para el estudio experimental, obtener expresiones cinéticas para incorporar en el simulador del reactor de hidrogenación total, se buscó limitar la cantidad de ensayos sin perder confiabilidad en las expresiones que resultasen del análisis. Este objetivo se pudo alcanzar teniendo presente en el análisis de resultados la información bibliográfica y fundamentalmente estudios previos de hidrogenación de olefinas en fase gaseosa (Bressa, 2001) y los estudios de hidrogenación selectiva presentados en los Capítulos IV, V y VII de la Parte II. Estos conocimientos se tendrán particularmente en consideración en el análisis que se presenta a continuación.

2.2.1. Discusión de resultados y esquema cinético

La información y experiencia en hidrogenación selectiva indican que habiendo diolefinas y monoolefinas de igual número de carbonos, por ej. 1,3-butadieno y n-butenos, la diolefina se hidrogena en primer lugar (Parte II, Cap. V, sección 2). En consecuencia, esta información es útil para definir qué compuestos pueden eliminarse más rápidamente en una mezcla C₃-C₄ con insaturados, empleando catalizadores similares a los de hidrogenación selectiva. Sin embargo, se debía determinar como era el orden de hidrogenación de las olefinas entre sí y de insaturados con diferente número de carbonos. Con los ensayos empleando la “muestra industrial”, que presentaba propeno, 1-buteno y 1,3-butadieno se infirió la secuencia de hidrogenación y la relación entre las constantes cinéticas de las reacciones de consumo de 1,3-butadieno y propeno respecto de la desaparición de 1-buteno.

En la Fig. 1 se muestra la variación de la conversión de propeno y 1,3-butadieno con el tiempo y en la Fig. 2 la variación de ppm de insaturados totales de C₃ y de C₄.

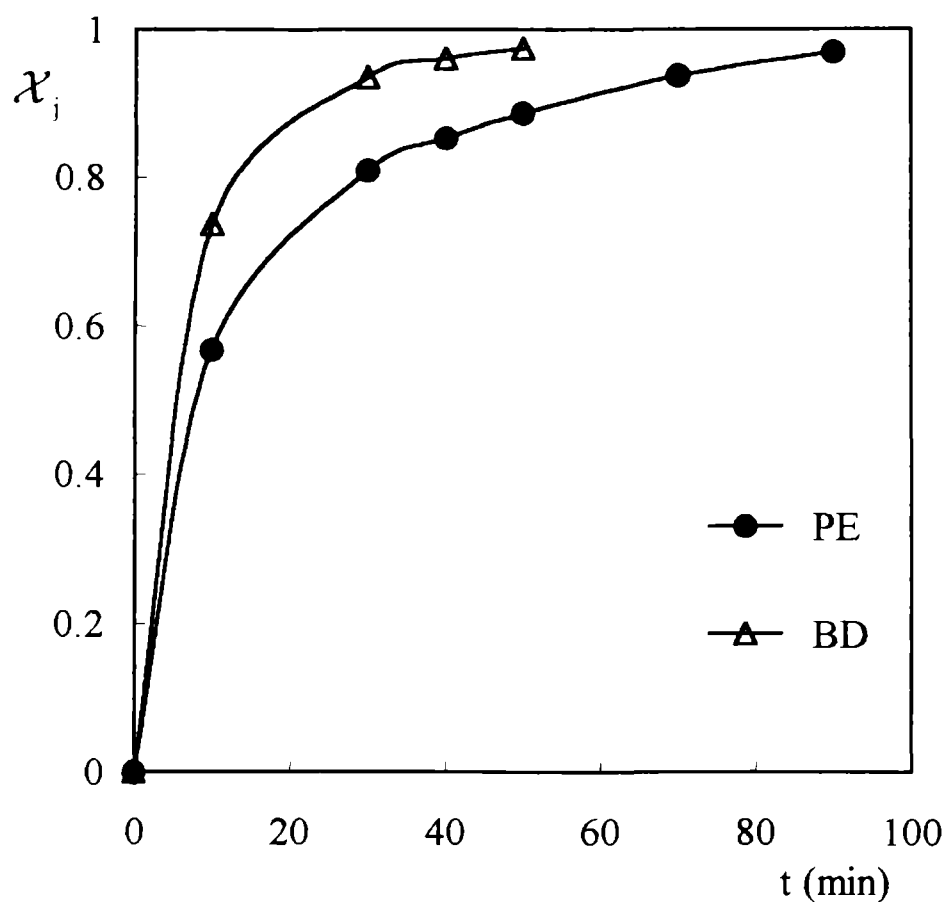


Figura 1: Conversión de 1,3-butadieno (BD) y propeno (PE) en función del tiempo de reacción. Ensayo con la mezcla a) (sección 2.1.1.), $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

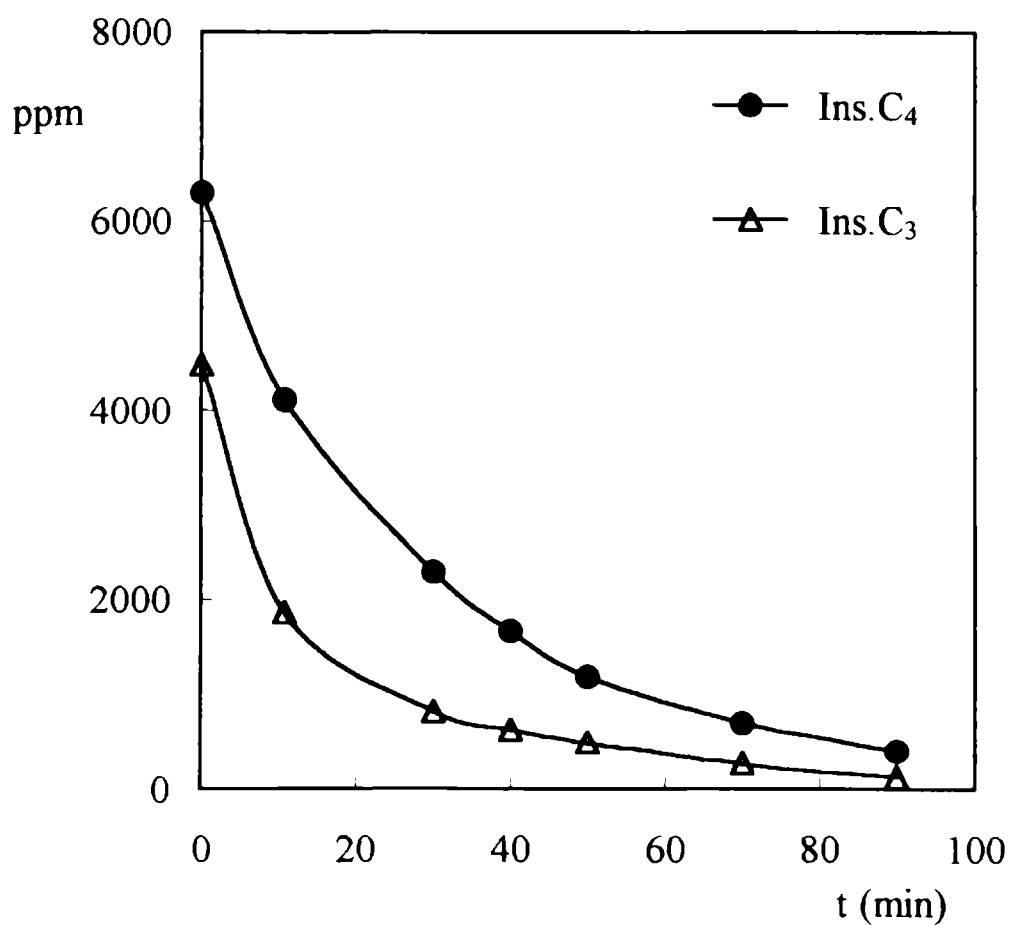
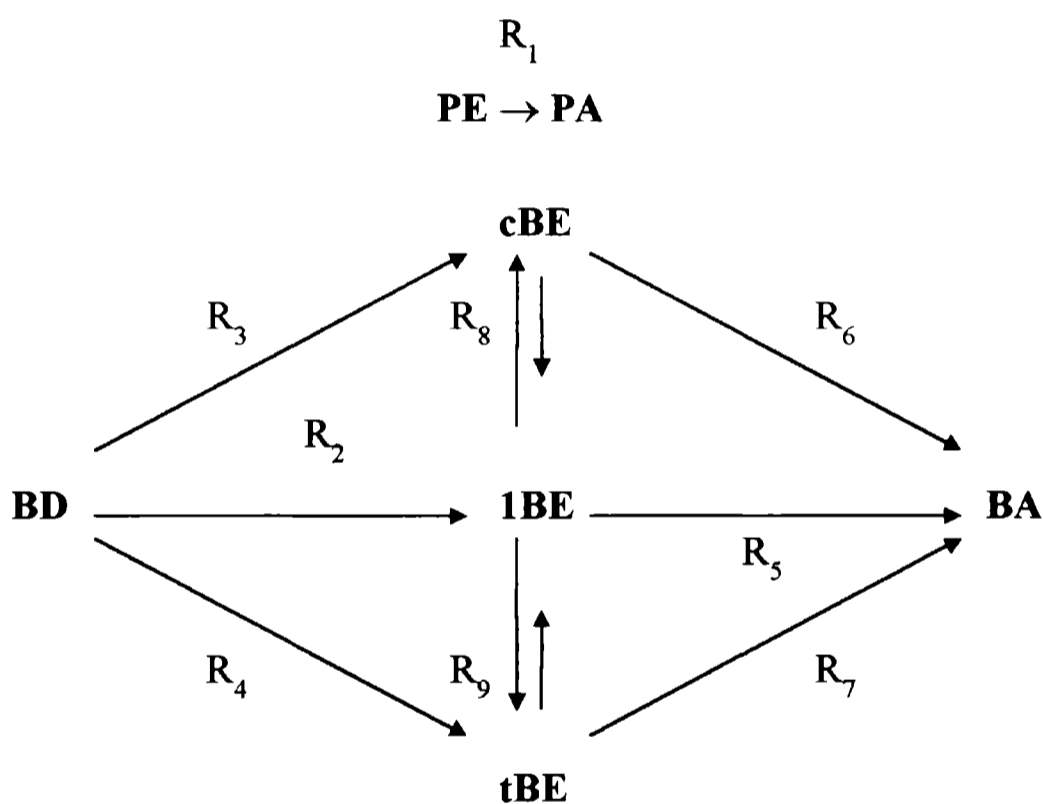


Figura 2: Variación del contenido de insaturados C₃ y C₄ en función del tiempo de reacción. Ensayo con la mezcla a) (sección 2.1.1.), $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es evidente que el 1,3-butadieno será el primero en hidrogenarse, antes que los n-butenos, como ya se conocía, pero también antes que el propeno. Por su parte, este último se hidrogena previamente al conjunto de n-butenos. En la composición inicial de la “muestra industrial” no hay 2-butenos, pero los mismos se forman por hidrogenación del 1,3-butadieno y por hidroisomerización del 1-buteno (Bressa, 2001).

La información propia y de bibliografía indica que las reacciones de hidrogenación pueden considerarse irreversibles, mientras que las de isomerización entre los n-butenos deben considerarse como reversibles (Bressa, 2001). Con esta información es factible arribar al esquema de reacciones presentado en la Tabla 1.

Tabla 1: Esquema de reacción propuesto.



Asimismo, y teniendo en cuenta que en este proceso se busca la hidrogenación hasta niveles muy bajos de todos los insaturados, las etapas que aparecen más significativas para su estudio son las de isomerización e hidrogenación de n-butenos, dado que son las sustancias más difíciles de eliminar. Al producirse la desaparición de las mismas es esperable que ya se hayan consumido el propeno y el 1,3-butadieno, los cuales por otra parte solo aparecen como reactivos en el esquema de reacciones presentado. En consecuencia, se consideró que la mejor alternativa para el estudio cinético era profundizar el análisis del comportamiento de los n-butenos, estudiando directamente la hidrogenación e hidroisomerización del 1-buteno, empleando la mezcla b) (sección 2.1.1.) que permite una mayor facilidad de manipulación y definición de condiciones iniciales que la “mezcla industrial”.

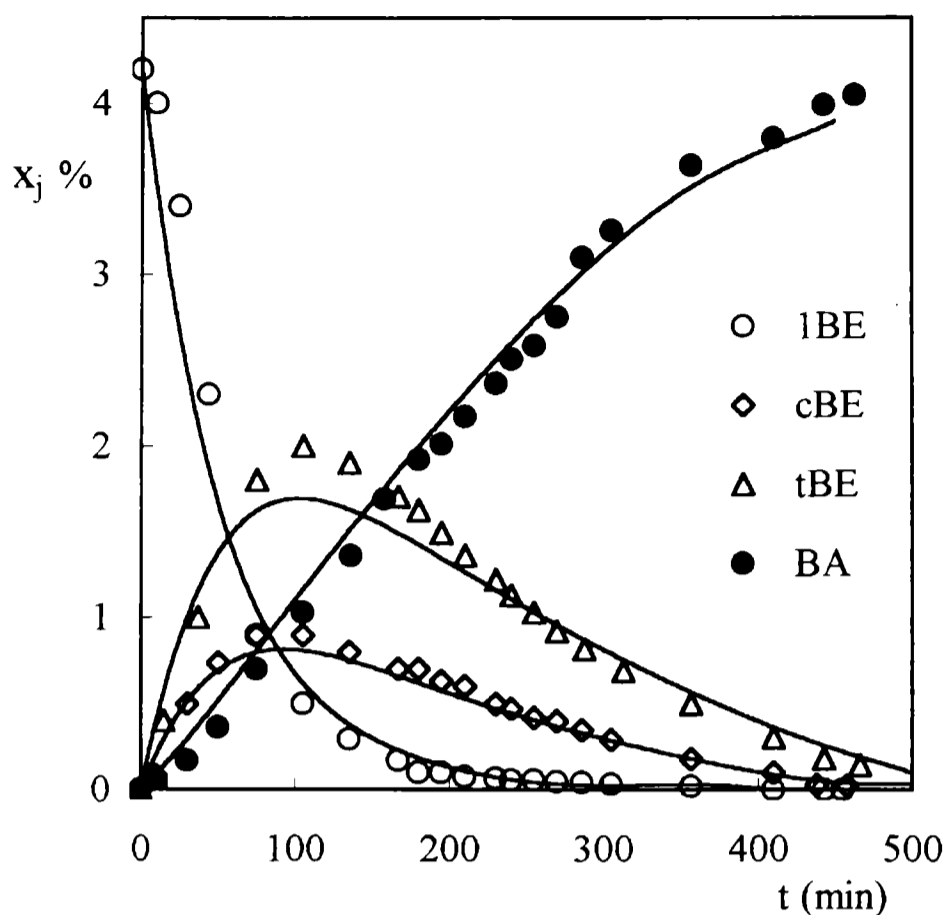


Figura 3: Comparación de datos experimentales con los valores predichos a partir del modelo cinético de la variación de las fracciones de 1-buteno, cis 2-buteno, trans 2-buteno y n-butano con el tiempo. Ensayo mezcla b) (sección 2.1.1.), $T = 40^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1.55 \text{ atm}$.

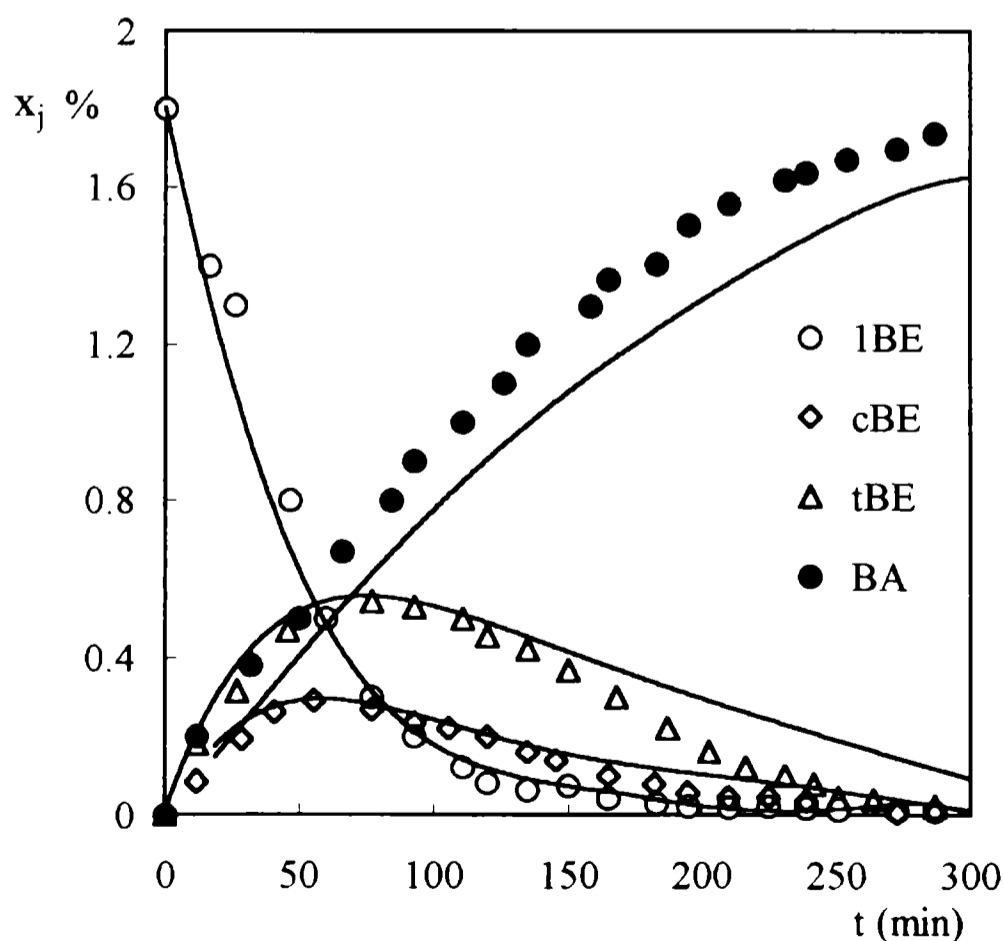


Figura 4: Comparación de datos experimentales con los valores predichos a partir del modelo cinético de la variación de las fracciones de 1-buteno, cis 2-buteno, trans 2-buteno y n-butano con el tiempo. Ensayo mezcla b) (sección 2.1.1.), $T = 40^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1.55 \text{ atm}$.

Las Figs. 3 y 4 presentan la variación de composiciones típica que se encuentra al llevarse a cabo la hidrogenación de 1-buteno. El 1-buteno se hidrogena a n-butano y simultáneamente se produce la hidroisomerización, generando los 2-butenos. Invariablemente se produce una mayor cantidad de isómero *trans* que de *cis*. Llegado a ciertos niveles de fracción molar de 2-butenos y de 1-buteno, los 2-butenos comienzan a hidrogenarse hasta alcanzar un instante en que la velocidad de producción y consumo se igualan, dando lugar a un máximo en la fracción molar de 2-butenos. La ubicación temporal del máximo es prácticamente la misma para ambos isómeros de 2-buteno. A partir del máximo disminuyen las concentraciones de 2-butenos, verificándose que el que se elimina más lentamente es el isómero *trans*. Este comportamiento se encontró para todas las condiciones operativas estudiadas, variando la composición inicial, presión parcial de hidrógeno o temperatura y es coincidente con los resultados de Bressa (2001) en fase gaseosa. El 1-buteno siempre se elimina más rápidamente que los 2-butenos, sin embargo esta evidencia no garantiza que su velocidad de hidrogenación sea mayor. Termodinámicamente está favorecida la formación de los 2-butenos, en consecuencia el 1-buteno se consume por hidrogenación e isomerización, mientras que para los 2-butenos, atento a los niveles de concentración estudiados, la única forma de eliminación es por su hidrogenación a n-butano (Bressa, 2001).

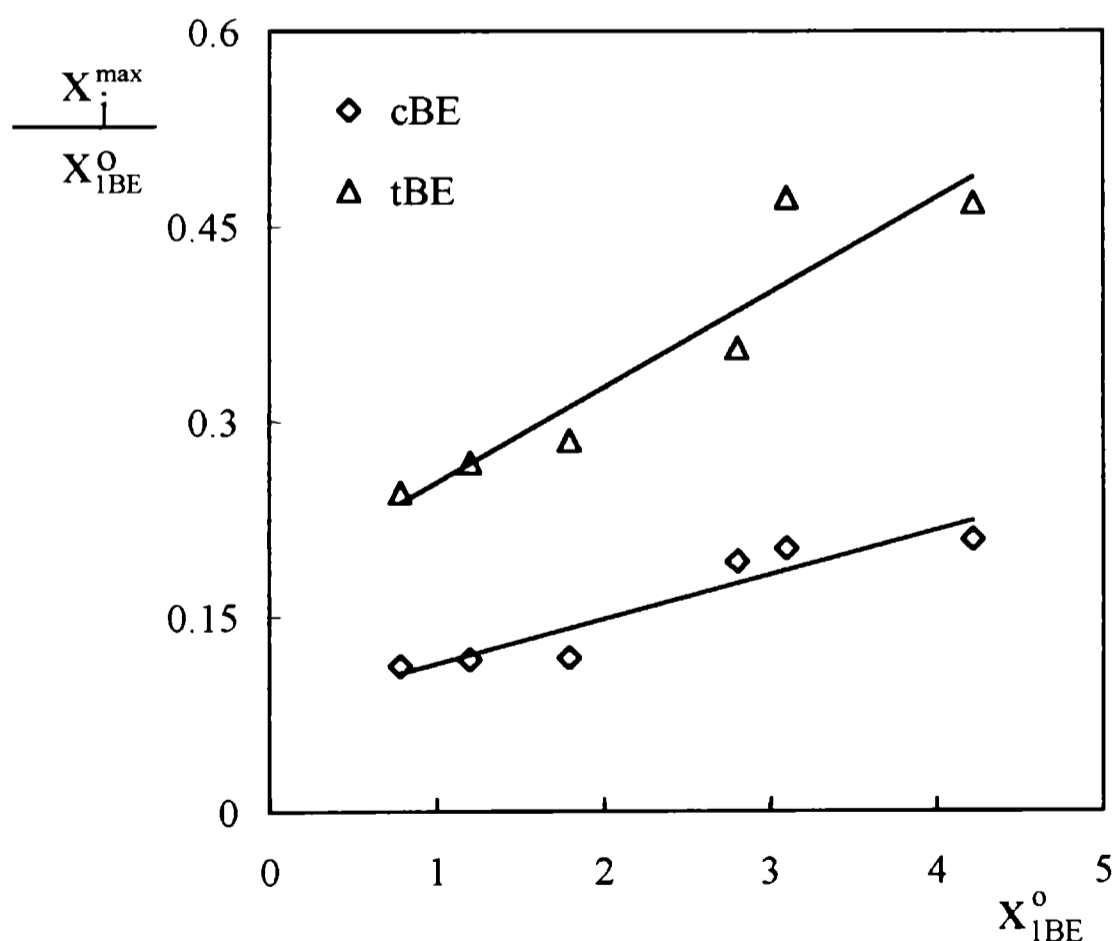


Figura 5: Influencia de la fracción molar inicial de 1-buteno en el máximo de la fracción molar de *cis* y *trans* 2-buteno en función del tiempo.

Ensayo con la mezcla b) (sección 2.1.1.), $T = 40^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1.55 \text{ atm}$

A partir del conjunto de ensayos a 40 °C , para diferentes fracciones molares de 1-buteno inicial, se observó que los máximos alcanzados por los butenos se incrementaban al aumentar la fracción molar inicial de 1-buteno por encima del aumento debido a la mayor concentración inicial de 1-buteno. En la Fig. 5 se representa la fracción molar máxima observada, relativa al valor inicial de 1-buteno (x_j/x_{1BE}^0), para cada uno de los 2-butenos en función de la fracción molar inicial de 1-buteno. Aunque estos no son estrictamente el máximo, dado que la extracción de medidas es discreta, muestran una clara tendencia que sugiere que la velocidad de las reacciones de isomerización aumentan más que las de hidrogenación al incrementarse la fracción molar de 1-buteno. Para comparar las velocidades de isomerización e hidrogenación de 1-buteno se analizaron las velocidades iniciales evaluadas a partir de los datos experimentales. Teniendo en cuenta la metodología experimental los valores de velocidad inicial no pueden utilizarse para llevar a cabo un ajuste de parámetros experimentales, ya que pueden presentar errores debido a los bajos niveles de concentración de productos (en este caso 2-butenos y n-butano), pero si pueden brindar una información cualitativa de valor.

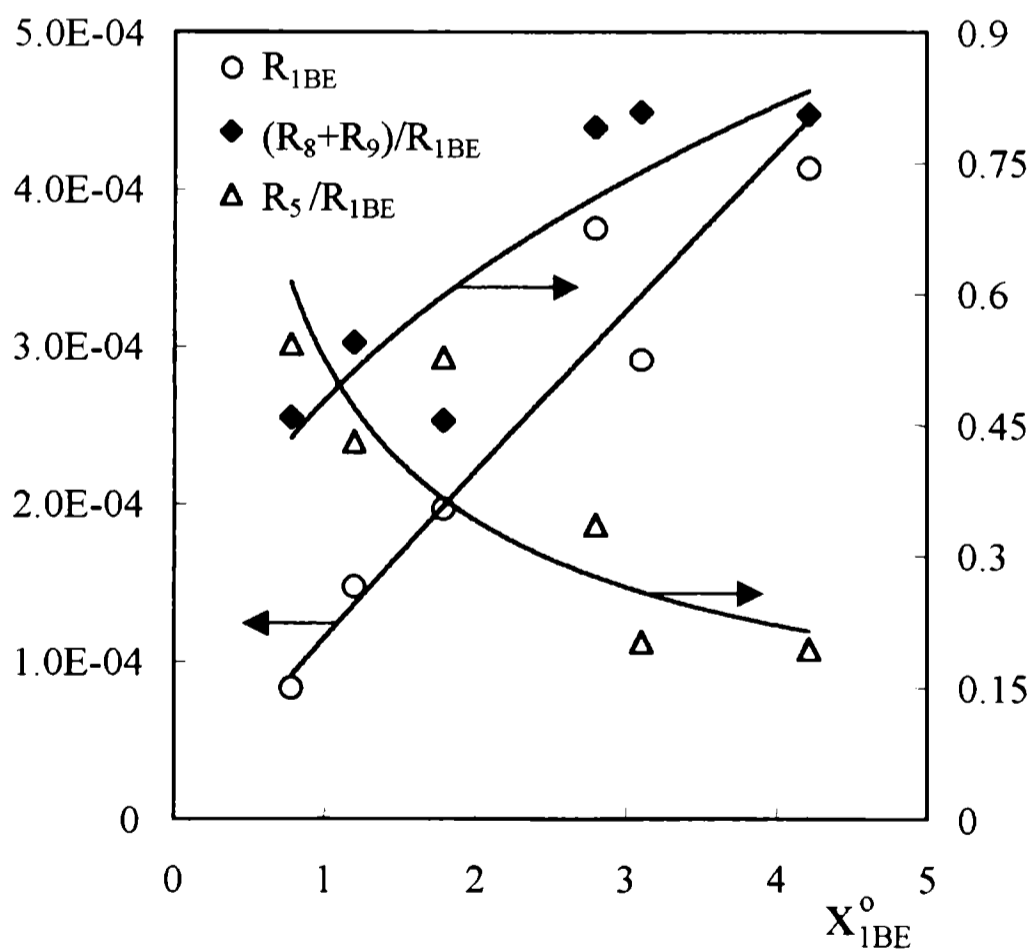


Figura 6: Influencia de la fracción molar inicial de 1-buteno sobre las velocidades de hidrogenación y de isomerización de 1-buteno iniciales (valores relativos a la velocidad inicial de consumo total de 1-buteno) y sobre la velocidad inicial de consumo total de 1-buteno.

Ensayos con la mezcla b) (sección 2.1.1.), T = 40°C, $p_{H_2} = 1.55$ atm

En la Fig. 6 se presentan las velocidades de hidrogenación y de isomerización de 1-buteno iniciales relativas a la velocidad inicial de consumo total de 1-buteno en función de la fracción molar inicial de 1-buteno, así como la propia velocidad inicial de consumo total de 1-buteno. Claramente se desprende que la influencia de la fracción molar inicial de 1-buteno sobre los procesos de hidrogenación e isomerización es diferente. Estos resultados resultan de utilidad al momento de plantear las expresiones cinéticas.

2.2.2. Expresiones cinéticas y regresión de los resultados experimentales

Como se indicara en los objetivos planteados para este estudio cinético, se buscó alcanzar expresiones cinéticas simples y representativas del sistema que tienen un carácter empírico, sin embargo, no se postuló un ajuste a través de expresiones de tipo "ley de potencia", sino que se consideró más apropiado incorporar en las formas de las expresiones características cinéticas derivadas de los resultados obtenidos, especialmente con la mezcla b), y/o de estudios de hidrogenación selectiva. De esta forma, las expresiones cinéticas se postularon teniendo en cuenta que:

* Las reacciones de hidrogenación se pueden considerar como irreversibles, mientras que las de isomerización son reversibles.

* Para todas las reacciones de hidrogenación se adoptó el mismo tipo de expresión cinética, de tipo Langmuir-Hinshelwood, sin discriminar en cuanto a la adsorción de olefinas y diolefinas entre sí, de tal manera que en el denominador aparece una única "constante global de adsorción", afectada por la fracción molar total de insaturados. Si bien realmente las constantes de adsorción son diferentes (Parte II, Cap. VII, sección 4; Vergel Hernández, 1993), a efectos de minimizar el número de constantes y teniendo en cuenta que se estudia una hidrogenación total, se juzgó adecuado utilizar una expresión más sencilla. La diferencia en la fuerza de adsorción de cada sustancia se manifestará únicamente en las diferentes constantes cinéticas, aunque no en forma explícita.

* Las expresiones de isomerización se pueden tomar simplemente como una reacción de primer orden reversible. De esta manera, las expresiones para las hidrogenaciones e isomerizaciones presentan una diferencia que busca captar las observaciones que se desprenden de los resultados presentados en las Figs. 5 y 6.

* Las constantes de equilibrio no se incorporaron como un parámetro de ajuste, a fin de minimizar el número de los mismos, y se calcularon a partir de información termodinámica

(Reid y colab., 1987).

* En cada ensayo la fracción molar de hidrógeno en el líquido es prácticamente constante; la influencia del hidrógeno se manifiesta a partir de los ensayos a diferentes presiones totales. Se verificó que las velocidades de reacción de hidrogenación dependen de la presión parcial de hidrógeno, prácticamente con un orden uno, en cambio las velocidades de reacción de isomerización no varían con la presión parcial de hidrógeno.

El conjunto de expresiones cinéticas resultantes se presenta en la Tabla 2, de acuerdo al esquema cinético de la Tabla 1. A partir de estas expresiones, y considerando que la ley de Arrhenius es válida para representar la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura, es posible regresionar los datos experimentales para obtener los parámetros cinéticos.

Tabla 2: Expresiones y parámetros cinéticos.

$R_1 = k_1^a x_{PE} x_{H_2} / (1 + K_{ad} x_{in})$	$R_2 = k_2^a x_{BD} x_{H_2} / (1 + K_{ad} x_{in})$	
$R_3 = k_3^a x_{BD} x_{H_2} / (1 + K_{ad} x_{in})$	$R_4 = k_4^a x_{BD} x_{H_2} / (1 + K_{ad} x_{in})$	
$R_5 = \frac{k_5^a x_{1BE} x_{H_2}}{1 + K_{ad} x_{in}}$	$R_6 = \frac{k_6^a x_{cBE} x_{H_2}}{1 + K_{ad} x_{in}}$	$R_7 = \frac{k_7^a x_{tBE} x_{H_2}}{1 + K_{ad} x_{in}}$
$R_8 = k_8^a [x_{1BE} - x_{cBE} / K_{1-c}^{eq}]$	$R_9 = k_9^a [x_{1BE} - x_{tBE} / K_{1-t}^{eq}]$	

$k_1^0 = 2822.36$	kmol/kg s	$E_1 = 21.893 \cdot 10^3$	J/mol
$k_2^0 = 2539.99$	kmol/kg s	$E_2 = 21.893 \cdot 10^3$	J/mol
$k_3^0 = 1015.90$	kmol/kg s	$E_3 = 21.893 \cdot 10^3$	J/mol
$k_4^0 = 1524.08$	kmol/kg s	$E_4 = 21.893 \cdot 10^3$	J/mol
$k_8^0 = 0.2454$	kmol/kg s	$E_8 = 18.837 \cdot 10^3$	J/mol
$k_9^0 = 0.5205$	kmol/kg s	$E_9 = 19.053 \cdot 10^3$	J/mol
$k_5^0 = 1028.47$	kmol/kg s	$E_5 = 21.893 \cdot 10^3$	J/mol
$k_6^0 = 23.228$	kmol/kg s	$E_6 = 10.882 \cdot 10^3$	J/mol
$k_7^0 = 43.534$	kmol/kg s	$E_7 = 13.201 \cdot 10^3$	J/mol
$K_{ad} : 75$			

Teniendo en cuenta que los ensayos experimentales se obtienen con un procedimiento discontinuo, la información disponible en cada ensayo es la composición en fase líquida, para un conjunto de tiempos de reacción, expresada como la fracción molar x_j de cada sustancia j , que es un hidrocarburo reactivo o producto de reacción. Dado que la velocidad de recirculación es muy alta, se asumió que todo el conjunto de lecho y tanque con burbujeo se encuentran esencialmente

a la misma composición (Parte II, Cap. IV, sección 3.2). Esta condición requiere que la conversión por paso en el lecho sea muy pequeña, lo cual fue verificado para el H₂, que es la sustancia crítica en este sentido dada su baja solubilidad, a partir de los valores experimentales de caudal de recirculación y velocidades iniciales de reacción. En consecuencia, las ecuaciones de conservación para las especies j en cada ensayo pueden expresarse como:

$$N_T \frac{dx_j}{dt} = - M_c R_j \quad (1)$$

donde R_j es la velocidad observada de producción o consumo de la especie j por unidad de masa de catalizador M_c. Esta expresión desprecia la cantidad de j en fase vapor y supone N_T constante en todo el transcurso de la operación, suposiciones lógicas teniendo en cuenta el sistema de trabajo. El sistema de ecuaciones (1) puede ser integrado numéricamente con un método adecuado para resolver un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden.

Las R_j en las ecuaciones (1), que pueden obtenerse a partir de las expresiones de la Tabla 2, se expresan en función de las fracciones molares en la superficie externa de la pastilla catalítica x_j^s.

Las expresiones (1) son aplicables a los hidrocarburos pero no al H₂, ya que la fracción molar del mismo es constante en cada ensayo, pero es necesario conocer su valor ya que aparece en las reacciones de hidrogenación (Tabla 2). La fracción molar de H₂ fue evaluada a partir del valor conocido de la presión parcial de H₂, asumiendo equilibrio de fases. Con este fin se emplearon ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong con reglas de mezclado MHSV (Dahl y colab., 1991) y parámetros UNIFAC modificados (Larsen y colab., 1987).

Se verificó que la influencia de la resistencia a la transferencia de materia entre el seno del líquido y la superficie del catalizador era despreciable, siendo siempre inferior al 10 %. La verificación se realizó a partir de las velocidades de reacción iniciales obtenidas en los ensayos experimentales b) (sección 2.1.1.), que son las máximas velocidades de reacción observadas y por lo tanto las condiciones donde la resistencia a la transferencia de materia puede ser más importante. Se evaluó tanto la caída en concentración del 1-buteno como del H₂, a partir de la expresión:

$$1 - \frac{x_j^s}{x_j} = \mathfrak{g} \left(\frac{dx_k}{dt} \right)_{t=0} \left(\frac{1}{x_j} \right) \left(\frac{V_{liq}}{A_T \kappa_j} \right) \quad (2)$$

siendo j ≡ k ≡ 1-buteno para evaluar la caída de concentración del 1-buteno y j ≡ H₂ y k ≡ n-butano para evaluar la caída de concentración del H₂. V_{liq} es el volumen total de líquido y A_T el área total de transferencia.

La velocidad inicial para el H₂ se evaluó a partir de la velocidad de generación de n-butano, mientras que para el 1-buteno se evaluó directamente su velocidad total de desaparición, tanto por hidrogenación como por isomerización, por lo tanto $\vartheta = 1$ para el H₂ y $\vartheta = -1$ para el 1-buteno.

Se utilizó la correlación de Gunn (1978) para calcular los coeficientes de transferencia de materia (Parte II, Cap. IV, sección 3.2). Dado que la mezcla era prácticamente n-hexano puro, directamente se emplearon los valores de viscosidad y densidad del mismo. Los valores de difusividad fueron los mismos que se utilizaron en el estudio de hidrogenación selectiva (Parte II, Cap. IV, sección 3.2). El Re_L resultó igual a 862.13, dado que la velocidad de recirculación fue diferente a las empleadas en el estudio de hidrogenación selectiva. La porosidad fue de 0.525, evaluada con la correlación de Dixon (1988). Los coeficientes para el H₂ y el 1-buteno resultaron respectivamente:

$$\kappa_{H_2} = 19.906 \cdot 10^{-4} \text{ m / s}$$

$$\kappa_{1BE} = 8.008 \cdot 10^{-4} \text{ m / s}$$

Empleando los valores más altos de velocidades iniciales, las fracciones molares en la superficie del catalizador resultaron:

$$x_{H_2}^S = 0.929 x_{H_2}$$

$$x_{1BE}^S = 0.969 x_{1BE}$$

Lo que permite afirmar razonablemente que es factible despreciar la resistencia a la transferencia de materia en el análisis global de cada ensayo. La ínfima influencia de la resistencia a la transferencia de materia puede atribuirse a la alta velocidad de recirculación del líquido.

La regresión de los datos experimentales, a fin de obtener la mejor estimación de los parámetros cinéticos aparentes, se realizó empleando el paquete de rutinas GREGPACK (Stewart y colab., 1992), utilizando su modo multirespuesta. Dentro de este paquete se encuentra la rutina DDASAC con la cual se llevó a cabo la integración de las ecuaciones (1).

Como resultado de la regresión de los datos experimentales se obtuvieron los parámetros de la Tabla 2. Las energías de activación de las hidrogenaciones de propeno y 1,3-butadieno se adoptaron iguales a los valores calculados para la hidrogenación de 1-buteno. En el rango de trabajo no se verificó una variación significativa de la "constante global de adsorción" con la temperatura, por esa razón no se expresa un valor para la entalpía de adsorción de la misma.

Teniendo en cuenta que los valores obtenidos de energías de activación son aparentes ya que los parámetros cinéticos incluyen efectos difusionales, las energías de activación reales deberían ser el doble que los valores indicados en la Tabla 2. En consecuencia, las energías de activación resultan en valores del orden de 43000 J/mol para la hidrogenación de los compuestos

originalmente presentes en la mezcla y de 38000 J/mol para las isomerizaciones. Estos son valores comparables a los indicados por Boitiaux y colab. (1985b), quienes señalan que en el proceso de hidrogenación selectiva, empleando un catalizador con Pd como material activo, todas las reacciones tienen energías de activación similares y en el orden de 38000 a 42000 J/mol. Solamente los valores obtenidos para las energías de activación de las hidrogenaciones de los 2-butenos resultan menores, pero estos valores no son comparables con los reportados por Boitiaux y colab. (1985b), porque estos autores al estudiar hidrogenación selectiva, no analizan la hidrogenación de los 2-butenos.

En las Figs. 3 y 4 se presenta la comparación de resultados experimentales y el predicho empleando las expresiones y parámetros cinéticos de la Tabla 2. Se observa un ajuste razonable, atento al objetivo buscado y la simplicidad de las expresiones propuestas, lo que permite asegurar que se dispone de una información cinética suficientemente confiable como para incorporar en el simulador del reactor.

3. SIMULACION DE UN REACTOR INDUSTRIAL

Para poder llevar a cabo la simulación de un reactor industrial mediante la resolución de un modelo matemático se deben satisfacer una serie de condiciones de tal manera de asegurarse, con la mayor confiabilidad posible, que los resultados que se obtengan sean representativos del sistema estudiado. Estas condiciones no están rigidamente determinadas en etapas sucesivas, existiendo un fuerte vínculo entre diferentes aspectos del análisis.

En este caso, donde previsiblemente se deberán poner en contacto tres fases, obviamente la primera etapa es definir como será la puesta en contacto entre dichas fases, lo que conduce a la selección del modo de operación del reactor.

La siguiente etapa es definir cual será el modelo de reactor que se debe plantear, particularmente a través de la selección del modelo de flujo de cada fase y de los mecanismos de transporte que deban incorporarse. En esta instancia es necesario definir algunas características del sistema y llevar a cabo la evaluación de ciertos parámetros mediante las correlaciones disponibles.

Seguidamente se deben plantear las ecuaciones representativas del modelo matemático, definir la selección de correlaciones para la evaluación de parámetros fluidodinámicos y de transporte, para el cálculo de propiedades de los fluidos y la metodología para el cálculo del equilibrio de fases que no han sido evaluados en etapas previas. En esta instancia se da por descontado que se dispone de la información cinética a incorporar en el simulador.

Finalmente se debe definir el método de resolución del modelo postulado.

A continuación se describirán los pasos seguidos para alcanzar un simulador del reactor industrial.

3.1. Selección del modo de operación

Existen numerosas alternativas para la puesta en contacto de las tres fases, sólido catalítico, líquido y vapor, existentes en el sistema. Probablemente la división más significativa entre las diferentes alternativas esté dada por el comportamiento de la fase sólida, la cual puede tener una posición espacial definida en el reactor, conduciendo a los reactores catalíticos de lecho fijo, o puede tener una posición espacial variable en el tiempo, dando lugar a diversas alternativas, como los lechos móviles, fluidizados, con agitación mecánica, etc., (Vergel Hernández, 1993).

La comparación entre las diferentes alternativas ha sido analizada en diversas revisiones,

particularmente desde un punto de vista cualitativo (Gianetto, 1986; Zhukova y colab., 1990; Saroha y Nigham, 1996). Por simplicidad los reactores de lecho fijo aparecen como la primera opción, salvo que presenten desventajas evidentes. Por otra parte, dos características del sistema en estudio refuerzan tomar la opción del reactor de lecho fijo: la liberación de calor no es muy alta debido a que se deben eliminar impurezas, y por lo tanto su concentración es relativamente baja, lo que no conducirá a un sistema donde el control de temperatura sea crucial; asimismo, y dado que se pretende llegar a un contenido muy bajo de insaturados, se deben alcanzar muy altas conversiones, para lo cual es recomendable que el flujo de fluidos sea de tipo pistón, condición que tienden a satisfacerla en forma más aproximada los reactores de lecho fijo.

Definida la opción del lecho fijo, al existir dos fases fluidas existen tres alternativas de operación de las mismas:

- ◆ Contracorriente
- ◆ Cocorriente descendente (reactores trickle-bed o downflow)
- ◆ Cocorriente ascendente (reactores upflow)

La operación en contracorriente, que puede ser de interés en ciertas situaciones, tiene limitaciones en sistemas catalíticos y no es frecuentemente empleada (Zhukova y colab., 1990). La operación en lecho fijo, con cocorriente, es ampliamente utilizada para el tratamiento de procesos similares al propuesto, como los de hidrogenación selectiva (Vergel Hernández, 1993; Bressa, 2001). Sin embargo no está tan claramente definido si es más conveniente operar con los flujos de gas y líquido en forma ascendente o descendente, y por lo tanto la toma de decisión amerita discutir su fundamentación.

Ambas alternativas se encuentran en reactores industriales de hidrogenación selectiva destinados a la purificación de 1-buteno (operación downflow) o de isobutileno (operación upflow) instalados en el polo petroquímico de Ensenada (Argentina), con fluidos, catalizadores y condiciones operativas muy similares a las del proceso en estudio.

Las ventajas relativas de cada modo de operación han sido analizadas por diversos autores (Ramachandran y Chaudhari, 1983; Gianetto, 1986). Sin embargo, la mayor parte de los criterios son cualitativos e indican tendencias generales, aunque para un sistema y condiciones definidas pueden ser aplicados con suficiente consistencia como para evidenciar la ventaja de algún tipo de operación, como señalan Herrmann y Emig (1998) al elegir el modo de operación ascendente.

Saroha y Nigham (1996) presentan una tabla con la comparación de los rangos de valores típicos de un conjunto de características para reactores con flujos ascendente o descendente. Los rangos presentados son en general muy similares, encontrándose la mayor diferencia en los valores de retención. La retención de líquido suele ser mucho más alta en reactores con flujo

ascendente que descendente. Dado que la porosidad del lecho no depende del modo de operación es obvio que una relación inversa a la de la retención líquida es la encontrada para la retención de la fase vapor. No obstante esta es una característica de los modos de operación, pero no significa una ventaja o desventaja en términos absolutos sino que es relativo al sistema en estudio.

Teniendo en cuenta la información disponible, se puntualizarán las principales diferencias entre los dos modos de operación, vinculándolas directamente con el sistema en estudio, buscando la diferenciación que permita seleccionar un modo de operación.

➤ Distribución de líquido

Para alcanzar una distribución radial uniforme de líquido es claramente más conveniente la operación en cocorriente ascendente que en cocorriente descendente, ya que es prácticamente imposible que se produzcan canalizaciones como pueden encontrarse en la operación descendente. Aunque esta es una característica general, ha sido estudiada en un sistema muy similar al aquí empleado por Vergel Hernández (1993) quien analizó ambos modos de operación para el proceso de hidrogenación selectiva de una mezcla C₄, concluyendo que era beneficiosa la operación en cocorriente ascendente.

➤ Eficiencia de mojado

La eficiencia de mojado es una característica de reactores trifásicos de lecho fijo que ha sido largamente analizada (Martínez y colab., 1994), particularmente en reactores con flujo descendente. Pueden distinguirse tres niveles en los cuales evaluar la eficiencia de mojado: en todo el reactor, en el exterior de la pastilla catalítica y en el interior de la pastilla catalítica.

Una baja eficiencia de mojado en todo el reactor está directamente asociada a una mala distribución de líquido, con la posibilidad de canalizaciones o caminos preferenciales del líquido y por lo tanto zonas que estén mal irrigadas o sin irrigación. Este problema puede encontrarse en flujo descendente pero difícilmente en flujo ascendente.

La eficiencia de mojado en el exterior de la pastilla es la relación entre la superficie de pastilla que está mojada eficientemente (con una renovación permanente de líquido) respecto a la superficie externa de la pastilla. No obstante tener una adecuada distribución radial de líquido, pueden existir problemas en la eficiencia externa de mojado en la pastilla. Este fenómeno se verifica en sistemas con muy baja velocidad de líquido y está determinado por no tener la superficie externa de la pastilla una renovación adecuada del líquido que está en contacto con la misma o que se produzcan canalizaciones locales que provoquen que una parte de la superficie

externa de la pastilla esté prácticamente en contacto con el vapor.

La eficiencia de mojado interna se define como la relación entre el volumen de poros lleno con líquido respecto al volumen total de poros. Se produce por una muy baja eficiencia de mojado externa, eventualmente acompañada por la vaporización del líquido en el interior de los poros, por ejemplo debido al calor liberado por reacción. Es bastante frecuente considerar que por capilaridad el interior de los poros esté lleno de líquido.

En reactores con flujo ascendente, y vinculado con los altos valores de retención líquida y buena distribución radial de líquido, puede considerarse que el mojado externo y como consecuencia interno, es total. Solo en algunos casos (Goto y colab., 1993), se ha considerado que las burbujas pueden estar en contacto con el catalizador y disminuir ligeramente la eficiencia de mojado, pero normalmente en valores superiores a 0.9.

En reactores con flujo descendente se han estimado eficiencias de mojado externa mucho menores que 1 (Lemcoff y colab., 1988, Martínez y colab., 1994).

Las consecuencias de una baja o media eficiencia de mojado en este sistema son:

- a) Dado que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas y la mezcla vaporiza fácilmente, pueden generarse algún punto caliente y seco en el reactor (aunque nunca como para temer un disparo del reactor, teniendo en cuenta el nivel de insaturados presente), que no es conveniente. En presencia de insaturados de C₄, para estos catalizadores, es recomendable no trabajar en fase vapor, ya que tiende a provocar depósitos de oligómeros y por dicha razón se opera en fase líquida (Derrien, 1986). Aunque es imposible que todo el reactor tenga esta condición, es conveniente que no la sufra ningún punto del mismo.
- b) La existencia de zonas externas “secas” en la pastilla del catalizador modifica el acceso de reactivos, originalmente en fase líquida o gaseosa, al interior del catalizador. Cuando el reactivo controlante está en fase vapor, una zona externa seca de la pastilla disminuye las resistencias externas, pudiendo aumentar la velocidad de reacción, en cambio si el reactivo controlante está en fase líquida, una zona externa seca limita el acceso del reactivo controlante, disminuyendo la velocidad de reacción (Lemcoff y colab., 1988). Khadilkar y colab. (1996) compararon el comportamiento de un reactor operando con flujo en cocorriente ascendente o descendente y demostraron que la conveniencia de uno u otro modo de operación depende de la ubicación original del reactivo controlante. Para reactivo controlante en fase vapor puede ser conveniente la operación descendente, ya que allí se encuentran condiciones con eficiencia de mojado sustancialmente menor que uno; en cambio, para reactivo controlante en fase líquida es más conveniente la operación

con flujo ascendente. Los autores presentaron el siguiente criterio (expresado aquí en función de los compuestos del sistema en estudio)

$$\gamma_K = \frac{D_{HC} x_{HC}}{b D_{H_2} x_{H_2}} \quad (3)$$

donde HC representa todos los insaturados presentes en el sistema y que, definiéndolo adecuadamente, permite tomar $b = 1$. Es conveniente la operación con flujo ascendente cuando $\gamma_K \ll 1$ y con flujo descendente cuando $\gamma_K \gg 1$.

En el proceso de hidrogenación en estudio, aunque los hidrocarburos volatilizan parcialmente, originalmente se encuentran en fase líquida y el H₂ originalmente en fase vapor, por lo tanto se puede aplicar el criterio de Khadilkar y colab. (1996). Como se verá posteriormente, la concentración de hidrocarburos insaturados disminuye fuertemente a lo largo del reactor, mientras que la concentración de H₂, aunque disminuye, lo hace mucho más suavemente, salvo muy cerca de las condiciones de entrada. Los resultados alcanzados (teniendo en cuenta las condiciones que se verán en la sección 3.2.) se resumen en la Tabla 3. Se verifica que en la zona de entrada, hasta aproximadamente 0.50 m, no existe una tendencia definida ya que γ_K es cercano a 1, pero luego definitivamente es $\gamma_K \ll 1$, lo que sugiere fuertemente que resulta más conveniente el modo de operación ascendente.

Tabla 3: Aplicación del criterio de Khadilkar y colab. (ec. 3) para determinar el reactivo controlante a lo largo del reactor.

Z _L [m]	0	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.3
γ_K	0.829	1.257	1.096	0.699	0.174	0.032	3.02 10 ⁻⁴

➤ Aproximación al flujo pistón

La posibilidad de representar adecuadamente el comportamiento de una fase mediante flujo pistón está dada por el valor que toma el Pe para la misma. En reactores trifásicos el énfasis en identificar el comportamiento fluidodinámico de cada fase está direccionado a la fase líquida, considerándose normalmente que la fase gaseosa tiene un comportamiento correspondiente al flujo pistón (Krishnan y colab., 1991). En consecuencia, para comparar que modo de operación se aproxima más al flujo pistón para la fase líquida, es suficiente comparar el valor del Pe resultante. El inconveniente es seleccionar la correlación adecuada para evaluar el Pe, ya que de acuerdo a la elección de la correlación los resultados pueden diferir marcadamente. No obstante la tendencia general es que, para las mismas condiciones operativas, se obtienen valores de Pe

algo mayores para la operación descendente que ascendente (Martínez y colab., 1994). Por lo tanto esta característica favorecería la elección del modo descendente, particularmente teniendo en cuenta que es importante aproximarse fuertemente al flujo pistón. No obstante, se verá que el reactor a simular deberá tener una relación Z_T/d_{pe} muy alta, lo que permite alcanzar la aproximación al flujo pistón, aspecto que será evaluado cuantitativamente.

➤ Parámetros de transporte

Al analizar los parámetros de transporte se considerarán exclusivamente los coeficientes de transferencia de materia líquido-sólido y gas-líquido, del lado del líquido, que son los que pueden tener incidencia en el comportamiento del sistema. El área interfacial gas-líquido se analizará asociada al coeficiente de transferencia de materia gas-líquido.

En este análisis comparativo surge la misma incertidumbre que al analizar la desviación respecto al flujo pistón, ya que diferentes autores presentan resultados contradictorios y la conclusión final está ligada a las correlaciones empleadas para la evaluación del parámetro analizado.

Las correlaciones para el coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido fueron revisadas por Vergel Hernández (1993) y Martínez y colab. (1994), no concluyéndose en forma definitiva para que modo de operación este parámetro es mayor; Hoffman (1986) indica que el coeficiente es mayor operando en modo ascendente que descendente, por su parte Gianetto y Specchia (1992) indican que se obtienen valores equivalentes del coeficiente para cualquier modo de operación. Se podría concluir que la tendencia general es que el coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido es mayor o igual para el modo ascendente que para el descendente. Prácticamente no se reportan resultados donde se indique que para condiciones similares sea mayor el coeficiente en modo descendente.

Con relación al transporte entre la interfase y el seno de la fase líquida, si bien Saroha y Nigham (1996) indican que el rango de área interfacial obtenido en cocorriente descendente es mayor que en cocorriente ascendente, Hoffman (1986) reporta que la transferencia de materia gas-líquido (del lado del líquido) es mayor con flujos ascendentes que descendentes.

Los resultados del producto $\kappa^{LV} \cdot a_v^{LV}$ (coeficiente gas-líquido por área interfacial) presentan una situación similar a la mencionada previamente para el coeficiente líquido-sólido, ya que no existe una tendencia contundente. Vergel Hernández (1993) comparó los resultados obtenidos con diferentes correlaciones para ambos modos de operación en un proceso de hidrogenación selectiva, con condiciones similares a las de este estudio. En general los

coeficientes para flujo ascendente son similares o algo mayores que para flujo descendente.

Como conclusión de los parámetros de transporte, aparece como conveniente la operación con flujo ascendente, aunque la diferencia no es muy evidente.

Aunque podrían emplearse criterios de selección adicionales a los ya presentados, para el sistema en estudio no se alcanza una discriminación contundente sobre qué modo de operación es más conveniente, lo que está en consonancia con la situación encontrada en la industria, que indica que ambos modos son utilizados. Sin embargo, teniendo en cuenta principalmente los criterios de distribución de líquido y eficiencia de mojado, el modo ascendente aparece como más adecuado y será retenido para la continuidad en el estudio.

3.2. Selección del modelo matemático del reactor

El planteo del modelo matemático del reactor requiere un análisis previo de las condiciones fluidodinámicas bajo las cuales opera el mismo y de los fenómenos de transporte que pueden tener significación en su comportamiento y por lo tanto deben ser incluidos en el modelo. Obviamente este procedimiento no es absolutamente lineal en el desarrollo del modelo y existe una "retroalimentación" de la información e incluso verificaciones que se realizan "*a posteriori*", cuando se dispone de algunos resultados obtenidos con el modelo, sin embargo se presenta consolidada en este punto para el ordenamiento de la presentación.

Para este análisis es necesario definir tanto las condiciones operativas y propiedades de los fluidos de proceso, como algunas características geométricas del reactor.

La composición y caudal corresponden a un corte C₃-C₄ a emplear como propelentes. En principio se indicará la composición de la corriente de hidrocarburos y su caudal y el caudal de H₂ sin especificar la fase en la cual se encuentran; en la sección 3.3.1 se indicarán los valores de caudales de líquido y vapor y sus respectivas composiciones en el ingreso a la zona de reacción.

Las condiciones de operación surgen de la información provista por los proveedores del catalizador y son similares a las utilizadas comúnmente en la hidrogenación selectiva de olefinas (Bressa, 2001). Las características geométricas adoptadas se basan en que: la forma geométrica y tamaño del catalizador son los informados en el estudio cinético (sección 2.1.2); el diámetro de reactor se adoptó teniendo en cuenta información de un proceso de hidrogenación selectiva (Bressa, 2001) por la similitud de fluidos empleados y condiciones operativas y verificando que las velocidades lineales de cada fase resultasen dentro de los rangos usuales del tipo de reactor analizado; la longitud es una resultante del cálculo y se anticipa en este punto para evaluar

alguna de las hipótesis consideradas en el planteo del modelo. El conjunto de características del sistema se resume en la Tabla 4 y serán tomadas como "*condiciones base*" para el análisis del comportamiento del reactor.

Tabla 4: Condiciones Operativas para un Reactor de Hidrogenación Total.

TEMPERATURA DE INGRESO (T^0)	=	313.16 K
PRESION (P)	=	1.2 MPa
CATALIZADOR: TRILOBULAR (d_{pe})	=	0.00225 m
DIAMETRO DE REACTOR (d_T)	=	0.58 m
POROSIDAD DEL LECHO	=	0.45
FLUJO MOLAR (Hidrocarburos)	=	22.60 mol / s
FLUJO MOLAR (H ₂)	=	0.67 mol / s
LONGITUD DE REACTOR (Z_T)	=	2.3 m

compuesto	fracción molar (%)
metano	0.6148
etano	3.824
propano	21.76
propeno	0.4304
1,3-butadieno	0.1697
1-buteno	0.7869
2-buteno (cis + trans)	0.0
<i>n</i> -butano	14.30
<i>i</i> -Butano	58.11

Las propiedades de las fases líquida y vapor se evaluaron en condiciones de equilibrio de fase para las condiciones definidas en la Tabla 4. Los valores obtenidos se listan en la Tabla 5.

En la simulación del reactor las propiedades de los fluidos, y como consecuencia los parámetros empleados en la simulación, fueron reevaluados para cada condición obtenida a lo largo del reactor a medida que se avanza en la resolución del modelo.

El detalle de correlaciones y métodos empleados para su evaluación se presentan en el Apéndice del presente capítulo.

Tabla 5: Propiedades de las fases líquida y vapor en las condiciones de ingreso al reactor.

$PM_L = 53875 \text{ kg / mol}$	$PM_V = 35569 \text{ kg / mol}$
$\rho_L = 485.705 \text{ kg / m}^3$	$\rho_V = 35.569 \text{ kg / m}^3$
$\mu_L = 1.312 \cdot 10^{-4} \text{ kg / m s}$	$\mu_V = 1.107 \cdot 10^{-5} \text{ kg / m s}$
$D_{H_2-HC}^L = 3.544 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s}$	$D_{H_2-HC}^V = 4.462 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$
$D_{HC-HC}^L = 8.232 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$	$D_{HC-HC}^V = 5.638 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$
$\lambda_L = 0.09677 \text{ W / m K}$	$\lambda_V = 0.03358 \text{ W / m K}$
$c_p^L = 2698.57 \text{ J / kg K}$	$c_p^V = 1997.85 \text{ J / kg K}$
$\sigma = 5.384 \cdot 10^{-3} \text{ N / m}$	

3.2.1. Régimen de flujo

Definidas las características del sistema, la primera evaluación que debe realizarse es la determinación del régimen de flujo, ya que orientará la elección de las correlaciones a utilizar, las cuales en algunos casos fundamentan la hipótesis adoptada.

En la bibliografía se encuentra al menos una decena de estudios sobre el régimen de flujo en reactores trifásicos de lecho fijo con flujo ascendente. Una revisión de los mismos ha sido realizada por Lara Márquez (1992), quien además ha presentado resultados propios. Sin embargo no es factible alcanzar una conclusión contundente sobre la caracterización del régimen de flujo del sistema en estudio. Las razones que conducen a que haya divergencias en los resultados presentados escapan de este trabajo, pero pueden resumirse en la diversidad de técnicas empleadas, de características geométricas y propiedades de los fluidos utilizados e incluso en la forma de presentación de los resultados, ya que si bien la alternativa más utilizada es presentar mapas de flujo, las coordenadas empleadas por diferentes autores no son coincidentes y no contemplan el conjunto de variables estudiadas.

La dispersión en la información es tal que incluso no existe un acuerdo en cuanto al número de regímenes factibles, que de acuerdo a cada autor puede ir de dos a seis regímenes. Obviamente, esta diferencia puede encontrarse en condiciones no estudiadas por algunos autores

o al subdividirse alguno de los regímenes. No obstante, globalmente pueden identificarse tres regímenes:

- Régimen de líquido continuo: este régimen está descrito en todos los estudios y generalmente se lo denomina de “*burbujas*”, ya que se observa el líquido como una fase continua, mientras que el gas circula como burbujas. Esencialmente corresponde a condiciones con caudales altos y medios de líquido y bajos de gas.
- Régimen pulsante: este régimen se caracteriza por presentar alternativamente “*bolsones*” de gas con poco líquido con otros de líquido con poco gas, o sea que estos “*bolsones*” presentan densidades muy diferentes. Se encuentra para altos caudales de líquido y altos de gas.
- Régimen de gas continuo: este régimen comúnmente se denomina “*spray*” y se caracteriza porque el gas es la fase continua mientras que el líquido circula como gotas dispersas en la fase gaseosa. Se encuentra a altos caudales de gas y bajos de líquido.

Las transiciones entre estos regímenes o algunas condiciones extremas de alguno de ellos dan lugar a que ciertos autores identifiquen otros regímenes.

Otro inconveniente para la clara identificación del régimen en el sistema estudiado está en las propias condiciones del sistema. No se conocen estudios con rellenos multilobulares, como el catalizador estudiado, y tampoco se ha estudiado el comportamiento de un sistema con una tensión superficial tan baja como la de este sistema, que además presenta una densidad del líquido bastante pequeña.

A pesar de que no se tiene una absoluta confiabilidad en un mapa de flujo específico, ante la necesidad de ubicar el sistema en estudio, los resultados presentados por Lara Márquez (1992) se muestran como una fuente relativamente confiable, particularmente porque ha trabajado con pastillas de tamaño similar al catalizador estudiado y porque cubrió los rangos de velocidades superficiales de gas y líquido correspondientes a las condiciones del sistema bajo análisis. La ubicación del sistema en estudio en los gráficos de Lara Márquez (1992) permiten determinar claramente que se encuentra en el régimen de burbujas. Un segundo criterio empleado ha sido una de las alternativas propuestas por Yang y colab. (1989), mencionado en la tesis de Lara Márquez (1992). Yang establece dos criterios para delimitar si el régimen de flujo es de tipo burbuja o pulsante. uno de ellos establece que si se cumple la desigualdad

$$\frac{v_{s,v}}{2.7 v_{s,L} + 0.11 \mu_L \rho_L^{0.5}} < 1 \quad (4)$$

el régimen de flujo es de tipo burbuja, mientras que para el caso en que el primer término sea > 1 , el régimen es pulsante. Este criterio ha sido incorporado en el simulador a efectos de detectar, para cada condición de operación, el régimen de flujo. Para las condiciones de trabajo el primer término del criterio es igual a 0.655, lo que nuevamente ubica el sistema en el régimen de flujo de burbujas. El otro criterio de Yang tiende a ubicar aún más definitivamente el sistema en el régimen burbuja.

Como se mencionó previamente, los líquidos empleados en los estudios de regímenes de flujo tienen tensiones superficiales mayores que la mezcla C₃-C₄ de este sistema. Teniendo en cuenta que las correlaciones para estimar diámetros de burbuja en reactores de burbujeo presentan relaciones del tipo $d_b \propto \sigma^{0.4-0.6}$ (Kastanek y colab., 1993), lo que sugiere que en este sistema dada la baja tensión superficial se tendería a burbujas de pequeño diámetro, lo cual reafirmaría la tendencia a ubicar el sistema en el régimen de burbuja.

Como conclusión se puede señalar que, atento a la información disponible, se puede ubicar con aceptable confianza el sistema en el régimen de burbuja a efectos de seleccionar correlaciones que permitan evaluar los parámetros del sistema.

3.2.2. Hipótesis del modelo y su fundamentación

Las hipótesis adoptadas son:

- a) Reactor adiabático
- b) Distribución radial uniforme para ambas fases fluidas
- c) Mojado total, interno y externo, de las pastillas catalíticas
- d) Flujo pistón para ambas fases fluidas
- e) Las fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio en el ingreso a la zona de reacción
- f) Condición de equilibrio en la interfase líquido-vapor en todo el reactor
- g) A una dada posición axial, la temperatura de todas las fases es la misma en todo el radio del lecho
- h) Se desprecia la resistencia a la transferencia de materia en la fase vapor
- i) Se desprecia la resistencia a la transferencia de materia líquido-vapor en fase líquida para los hidrocarburos, considerándose solo la del H₂
- j) No se plantean explícitamente las resistencias a la transferencia de materia en el interior de la pastilla.

Algunas de estas hipótesis se derivan automáticamente del tipo de reactor seleccionado (a) o corresponden a una condición plenamente aceptada (f), en cambio otras hipótesis requieren una fundamentación, en consecuencia, a continuación se presentan las mismas:

b) Distribución radial uniforme para ambas fases fluidas.

Tanto en los planteos de modelos generales de reactores de lecho relleno con flujo bifásico ascendente (Zhukova y colab., 1990), como en la representación de sistemas específicos, los modelos empleados para la representación del reactor son de flujo pistón en ambas fases (Krishnan y colab., 1991, Khadilkar y colab., 1996) o de flujo con dispersión axial en alguna de las fases, generalmente la líquida (Van Gelder y colab., 1990, Julcour y colab., 1999). Esto significa que normalmente no se plantean modelos que contemplen explícitamente diferentes velocidades para cada fluido en distintas posiciones radiales. La posibilidad de canalizaciones, particularmente evidente en la zona de la pared para flujos descendentes ha sido revisada recientemente (Stoichevich, 2001), pero es menos significativa en este modo de operación y tendría un muy bajo impacto en el reactor que se simula, dada la muy alta relación de aspecto ($d_T/d_p \approx 258$).

La incidencia de una mala distribución radial de líquido fue estudiada por Vergel Hernández (1993), quien observó un fuerte deterioro de la selectividad en la hidrogenación selectiva de una mezcla de 1,3-butadieno y 1-buteno. La mala distribución radial se originaba en la forma de alimentación de líquido y vapor. Vergel Hernández (1993) demostró que este inconveniente se podía solucionar con distribuidores de alimentación adecuados y que la distribución no se deterioraba en el interior del lecho.

Teniendo en cuenta lo expresado, resulta razonable plantear en el modelo que se posee una distribución radial uniforme de líquido y vapor. Una eventual alteración a esta situación podría solucionarse en la práctica.

c) Mojado total, interno y externo, de las pastillas catalíticas.

Esta hipótesis está largamente aceptada en los trabajos que simulan reactores trifásicos con flujo ascendente de ambas fases (Khadilkar y colab., 1996) particularmente sí, como en este sistema, el régimen de flujo es predominantemente de tipo burbuja, donde la fase líquida es continua. Algunos autores que admiten una eficiencia de mojado externa menor que uno han sido Goto y colab. (1993) y Mazzarino y colab. (1987). Goto y colab. (1993) argumentan que las burbujas "tocan" las partículas sólidas, generando zonas de contacto vapor-sólido, disminuyendo el mojado externo total; esta situación es dinámica, ya que las burbujas tocarían solo un instante

en su camino ascendente la superficie externa del catalizador. Los valores de mojado externo, que se incorporan como un parámetro de ajuste, son del orden de 0.93; no se presentan correlaciones para su evaluación y el rango de velocidades de líquido empleadas es menor a $2.5 \cdot 10^{-3}$ m/s. Mazzarino y colab. (1987) miden eficiencias externas de mojado menores que uno utilizando un método de trazadores. Atribuyen estos valores, dado el método de medida, a la existencia de zonas donde el líquido está prácticamente estanco; estos autores indican que los menores valores de mojado externo corresponden a altos caudales de gas y bajos de líquido, es decir en zonas de flujo “spray” donde, como se indicó previamente, el líquido no es la fase continua.

Teniendo en cuenta que:

- la distribución radial de líquido se considera uniforme y
- si se calculase la eficiencia de mojado con correlaciones de flujo descendente (Martínez y colab., 1994), donde la retención, y por consiguiente el mojado, es menor, se obtendría una eficiencia externa de mojado superior al 95%,
- si se ubica la condición operativa de este sistema en el gráfico de Mazzarino y colab. (1987) claramente se verifica un mojado externo total

resulta razonable asumir para este sistema un mojado externo total.

Por otra parte, un mojado externo alto, salvo una situación muy particular como una gran liberación de calor y fuerte vaporización, que no es la situación de este sistema, conduce a mojado interno total.

d) Flujo pistón para ambas fases fluidas.

La desviación respecto a las condiciones de flujo pistón, evidenciadas por bajos valores del Pe_L , es una deficiencia significativa de los reactores trifásicos con flujo ascendente en cocorriente (Van Gelder y colab., 1990; Herrmann y Emig, 1998; Julcour y colab., 1999). Esta situación es particularmente importante en reactores de laboratorio y hasta escala piloto, donde frecuentemente es necesario recurrir a un modelo de flujo con dispersión axial a efectos de captar adecuadamente el comportamiento fluidodinámico del reactor (Van Gelder y colab., 1990; Julcour y colab., 1999). Aunque previsiblemente la desviación respecto al flujo pistón es mucho menor en reactores de tamaño industrial, al aumentar apreciablemente la relación Z_T/d_{pe} , resulta necesario realizar una evaluación del número de Peclet, tomando como longitud característica la longitud de lecho, para verificar que resulta adecuada la representación del sistema con un modelo de flujo pistón.

Las correlaciones de bibliografía presentan fuertes diferencias y, en general, grandes

limitaciones debido a las condiciones de trabajo estudiadas y a los fluidos empleados, que frecuentemente han sido agua y aire (Cassanello y colab., 1998). Se han retenido dos correlaciones (Stiegel y Shah, 1977; Cassanello y colab., 1998) para la evaluación del número de Peclet. La situación más desventajosa se presenta al emplear la correlación de Stiegel y Shah (1977), para la cual se obtiene $Pe'_L = 105$ con el valor de Z_L de Tabla 4. Lamine y colab. (1992) consideran que para Pe'_L del orden de 100 es factible asumir flujo pistón. En consecuencia, teniendo en cuenta que el valor obtenido surge de la correlación más desventajosa, resulta adecuado asumir que el comportamiento de la fase líquida se represente mediante un modelo de flujo pistón y que cualquier desviación al mismo será pequeña, no afectando significativamente la calidad de los resultados obtenidos.

El comportamiento de la fase vapor ha sido poco estudiado. La información brindada en algunos trabajos generales de revisión se muestra poco confiable (Hoffman, 1978) o directamente se ignora cualquier desviación respecto al flujo pistón (Zhukova y colab., 1990) aunque se planteen modelos generales incluyendo un término de dispersión axial en fase vapor. En los trabajos donde se modelan sistemas de reacción específicos de lecho relleno con flujo bifásico ascendente (Van Gelder y colab., 1990; Krishnan y colab., 1991; Khadilkar y colab., 1996; Julcour y colab., 1999) se asume directamente flujo pistón para la fase vapor. Esta será la condición que se retendrá en la continuación del trabajo.

e) Las fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio en el ingreso a la zona de reacción.

Esta hipótesis es adoptada en todas las simulaciones de reactores trifásicos de lecho fijo con flujo ascendente (Van Gelder y colab., 1990; Krishnan y colab., 1991). Las fases líquida y vapor están en contacto en la zona de distribución previa al propio lecho catalítico, por lo tanto es absolutamente razonable que a partir de este contacto se alcance una condición de equilibrio líquido-vapor o muy cercana a ella. Probablemente la única consideración a realizar es cómo se alcanza dicha condición de equilibrio. Van Gelder y colab. (1990) asumen que el proceso es adiabático, en consecuencia las composiciones y la condición entálpica del líquido y vapor en las corrientes de ingreso son diferentes que al entrar en contacto con el lecho catalítico propiamente dicho.

Teniendo en cuenta que el objetivo propuesto es analizar estrictamente el funcionamiento del lecho catalítico, es válido adoptar la condición de equilibrio líquido-vapor, sin necesidad de discutir específicamente como se alcanza dicha condición en la entrada a la zona de reacción. En la sección 3.3.1 se detallará como se ha evaluado la condición de equilibrio líquido-vapor.

g) A una dada posición axial, la temperatura de todas las fases es la misma en todo el radio del lecho.

Esta hipótesis incluye dos aspectos. Por un lado considera que no existe un perfil radial de temperatura. Esta hipótesis está sustentada en la situación analizada, un reactor adiabático con una distribución radial uniforme de las fases líquida y vapor.

El segundo aspecto es que no hay diferencia de temperaturas entre las fases. Esta condición implica que la velocidad de liberación de calor por reacción química es sustancialmente menor que la velocidad de transferencia de calor y de esta forma todas las fases tienen la misma temperatura, aunque esta varíe a lo largo del lecho. Esta condición es la normalmente empleada en la simulación de reactores trifásicos de lecho fijo, particularmente con flujos ascendentes, y por lo tanto es muy escasa la información sobre coeficientes de transferencia de calor. Se asumió esta hipótesis para el desarrollo del modelo y, a partir de los resultados obtenidos, se realizó una verificación “*a posteriori*”, de que la hipótesis era válida.

De utilizarse un planteo riguroso, la transferencia de calor entre las fases debería considerarse en forma conjunta con la variación de temperatura de cada fase a lo largo del reactor, teniendo en cuenta la generación de calor por reacción y la vaporización.

Para evaluar la magnitud de los gradientes de temperatura se tomará una situación simplificada, que es la más conservativa, y consiste en asumir que todo el calor generado por reacción se debe transferir entre las fases. En primer lugar se presenta la evaluación entre el seno del líquido y la superficie del sólido, para luego considerar la evaluación entre el seno del líquido y del vapor.

La elevación de temperatura entre la superficie del catalizador y el seno de la fase líquida puede evaluarse simplemente como:

$$\Delta T_{SL} = Q_R / h_{LS} \quad (5)$$

donde Q_R representa el calor liberado por reacción por unidad de área y h_{LS} es el coeficiente de transferencia de calor líquido-sólido.

Para evaluar Q_R es suficiente adoptar la siguiente aproximación: dado que las reacciones de isomerización tienen un calor de reacción muy bajo, se evalúa solo el calor liberado por las reacciones de hidrogenación, que es similar para cualquier doble ligadura y del orden de 125 kJ / mol. En consecuencia, es posible evaluar el flujo de H₂ hacia el catalizador y afectarlo por dicho valor para obtener Q_R .

Para la evaluación del coeficiente de transferencia de calor no se conoce una correlación específica, por lo tanto se han empleado diferentes alternativas. Se tomaron correlaciones para un lecho fijo con flujo monofásico Wakao y colab. (1979), presentada en el Apéndice, aplicándola a

este sistema con las propiedades del líquido. La aproximación aparece como razonable teniendo en cuenta que la retención de líquido en régimen burbuja es alta y que las burbujas originarán un movimiento adicional del fluido que favorezca la transferencia. La segunda alternativa fue emplear la analogía de Chilton-Colburn (Sherwood y colab., 1975) entre el coeficiente de transferencia de materia y calor

$$h_{LS} = (Sc_L / Pr_L)^{2/3} \rho_L c_{pL} \kappa_{LS} \quad (6)$$

dado que se dispone de correlaciones para evaluar el coeficiente de transferencia de materia (ver Apéndice).

Las dos alternativas dieron coeficientes lógicos y por lo tanto, a efectos de posicionar el análisis en la situación más conservativa, se retuvo el coeficiente más pequeño, que resultó el calculado con la correlación de Wakao y colab. (1979), cuyo valor para las condiciones de base del sistema resultó:

$$h_{LS} = 1076.8 \text{ W / m}^2 \text{ K}$$

La elevación de temperatura entre la superficie del sólido y el seno del fluido resulta:

$$\Delta T_{SL} = T_S - T_L = \frac{\kappa_L}{h_{LS}} C_T (x_{H_2} - x_{H_2}^S) (-\Delta H)_{hid} \quad (7)$$

y reemplazando valores se obtiene:

$$\Delta T_{SL} = T_S - T_L \cong 814.762 (x_{H_2} - x_{H_2}^S) \quad (7a)$$

Se indica como un valor aproximado por el valor tomado para el calor de reacción.

El flujo de H₂, y por lo tanto la liberación de calor por reacción, varía punto a punto en el reactor. El máximo valor posible sería para la máxima concentración de H₂ en el seno de la fase líquida y un valor nulo en la superficie del catalizador (máxima velocidad de transferencia de H₂) que conduce a:

$$\Delta T_{SL_{max}} = T_S - T_L \cong 3.45 \text{ K}$$

que nos indica que los valores reales serán pequeños. Para evaluar los valores reales se empleará el valor del flujo en la zona inmediata posterior al ingreso a la zona de reacción, ya que allí se tiene un valor representativo de condiciones críticas. La condición de ingreso ($Z_L = 0$) también se empleó, pero no resulta la más adecuada porque al asumirse que existe equilibrio líquido-vapor en la entrada se obtienen valores que no incorporan la transferencia del H₂ desde el vapor al seno del líquido y que influyen significativamente en el comportamiento del reactor. En consecuencia, el valor más realista resultó:

$$\Delta T_{SL} (Z_L = 0.1\text{m}) = T_S - T_L \cong 0.13 \text{ K}$$

La diferencia de temperatura entre el seno de las fases líquida y vapor puede evaluarse a partir de:

$$\Delta T_{LV} = \frac{(a_v^{LS} / a_v^{LV}) Q_R}{1/h_{LV} + 1/h_{VL}} \quad (8)$$

donde h_{LV} y h_{VL} son los coeficientes de transferencia de calor en la interfase líquido vapor del lado del líquido y del vapor respectivamente.

Nuevamente el problema más serio es la evaluación de los coeficientes de transferencia de calor, atento a la escasa información disponible en bibliografía. Dado que en este caso no se puede recurrir a la información de un sistema con flujo monofásico, se consideró adecuado emplear relaciones equivalentes a la (6) para cada coeficiente, teniendo en cuenta que existen correlaciones para evaluar el coeficiente de transferencia de materia líquido-vapor del lado líquido (ver Apéndice) y fue necesario evaluar el coeficiente de transferencia de materia para la fase vapor (ver punto h) de esta sección). A partir de esta información los coeficientes obtenidos fueron:

$$h_{LV} = 352.76 \text{ W / m}^2 \text{ s} \qquad h_{VL} = 259.26 \text{ W / m}^2 \text{ s}$$

Para la evaluación de a_v^{LV} se empleó la correlación de Lara Márquez (ver Apéndice) mientras que el valor de a_v^{LS} se obtuvo a partir de la porosidad del lecho y el diámetro de pastilla, siendo los valores resultantes:

$$a_v^{LS} = 1466.67 \text{ m}^{-1} \qquad a_v^{LV} = 537.6 \text{ m}^{-1}$$

Reemplazando en la (8), en forma similar a las expresiones (7) y (7a), resulta:

$$\Delta T_{LV} = T_L - T_V = 15882.95 (x_{H_2} - x_{H_2}^S) \quad (9)$$

Tomando, al igual que para evaluar la diferencia de temperatura entre líquido y sólido, la zona crítica del reactor, correspondiente a $Z_L = 0.1 \text{ m}$, resulta

$$\Delta T_{LV} (Z_L = 0.1\text{m}) = T_L - T_V \cong 2.55 \text{ K}$$

Teniendo en cuenta que este es el máximo valor a lo largo del reactor y que surge considerando que todo el calor generado se debe transferir entre las fases líquido y vapor, lo cual es extremadamente conservador, resulta razonable asumir la isoterminia entre las fases.

h) Se desprecia la resistencia a la transferencia de materia en la fase vapor.

Para verificar si la resistencia a la transferencia de materia en fase vapor puede tener alguna importancia, se empleará la siguiente expresión (Wesselingh y Krishna, 2000) para la fuerza impulsora del H₂ en fase vapor:

$$\delta x^V = x_{H_2}^V - x_{H_2}^I = \frac{x_{HC}^V \mathcal{N}_{H_2}^{VL} + x_{H_2}^V (-\mathcal{N}_{HC}^{VL})}{C_T^V \kappa_{H_2}^{VL}} \quad (10)$$

Se asumió que los coeficientes binarios de transferencia de material entre el H₂ y cada especie de hidrocarburo tenían el mismo valor, $\kappa_{H_2}^{VL}$, y fueron evaluados a partir de la correlación presentada por Wesselingh y Krishna (2000) para burbujas con interfase móvil resultando $\kappa_{H_2}^{VL} = 0.0203$ m/s.

En la ecuación (10) $x_{HC}^V = 1 - x_{H_2}^V$ es la fracción molar del conjunto de hidrocarburos. Dado que $\mathcal{N}_{H_2}^{VL}$ estará controlado por la muy baja solubilidad del H₂ en el líquido ($K_{H_2} = 62.78$), es aceptable asumir que este flujo no generará ningún gradiente de concentración en la fase vapor. En cambio, la magnitud de $(-\mathcal{N}_{HC}^{VL})$ no es fácilmente predecible y por lo tanto se realizó una verificación *a posteriori*. Los resultados de la simulación, asumiendo las hipótesis h) e i), pueden ser utilizados para estimar $(-\mathcal{N}_{HC}^{VL})$, $(\mathcal{N}_{H_2}^{VL})$ e $x_{H_2}^V$. Si bien se obtuvieron valores de $(-\mathcal{N}_{HC}^{VL})$ hasta cinco veces mayores que los de $(\mathcal{N}_{H_2}^{VL})$, se verificó, empleando la expresión (10), que δx^V permanece con certeza por debajo del 1% de los valores de $x_{H_2}^V$ o x_{HC}^V . En consecuencia puede concluirse que no hay gradientes de composición en la fase vapor, tanto para el H₂ como para el conjunto de hidrocarburos. La misma conclusión puede aplicarse a cada especie de hidrocarburo en particular.

- i) Se desprecia la resistencia a la transferencia de materia líquido-vapor en fase líquida para los hidrocarburos, considerándose solo la del H₂.

Los hidrocarburos se encuentran originalmente en fase líquida y están en equilibrio con la composición de fase vapor en el ingreso al reactor. Al avanzar la reacción se producirá una transferencia de los insaturados desde la fase vapor a la líquida para reaccionar; por otra parte, y teniendo en cuenta la exotermicidad de las reacciones, se producirá vaporización de todos los hidrocarburos. Sin embargo, ninguna de estas velocidades de transferencias son altas; el caudal molar de insaturados es mucho mayor en fase líquida que en fase vapor, en consecuencia la velocidad de transferencia gas-líquido no es significativa; por otra parte, las corrientes están fuertemente diluidas en insaturados, lo cual limita la generación de calor y por lo tanto las vaporizaciones. Estas condiciones han permitido ignorar la resistencia a la transferencia de materia para los hidrocarburos en la interfase líquido-vapor del lado del líquido y de esta forma simplificar razonablemente el planteo del sistema. En cambio la situación es diferente para el H₂, teniendo en cuenta que su fase original es el vapor y debe transferirse a la fase líquida para

reaccionar. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que el requerimiento de H₂ es mucho mayor que el de cualquier hidrocarburo, ya que participa en todas las reacciones de hidrogenación. En consecuencia, se ha retenido la resistencia a la transferencia de materia para el H₂ desde la interfase líquido-vapor del lado del líquido.

j) No se plantean explícitamente las resistencias a la transferencia de materia en el interior de la pastilla.

Esta hipótesis se sustenta en el procedimiento de obtención y regresión de los datos cinéticos experimentales. Se recuerda que se trabajó con el tamaño comercial de la pastilla, que se empleará en la simulación del reactor y no se explicitaron en la regresión las resistencias difusionales internas. Por lo tanto, los resultados informados en Tabla 2 incluyen posibles efectos debidos a la transferencia de materia en el interior de la pastilla. Resultados de hidrogenación selectiva, obtenidos con catalizadores y condiciones similares a los estudiados (Capítulo VII, Parte II) sugieren que el sistema trabaja en condiciones donde la resistencia a la transferencia de materia en el interior de la pastilla es muy importante, a pesar de tratarse de catalizadores de tipo “egg-shell”.

3.3. Modelo matemático del reactor

El objetivo de esta sección es presentar las ecuaciones del modelo matemático seleccionado, la evaluación y valores de sus parámetros y el método de resolución empleado, a efectos de completar las herramientas necesarias para llevar a cabo el análisis del comportamiento del reactor.

Para el planteo del modelo se deben tener en cuenta las hipótesis postuladas en el punto 3.2.2. En primer lugar se presentará la evaluación de las composiciones y caudales de cada fase al entrar a la zona de reacción propiamente dicha. Seguidamente, se plantearán las ecuaciones de la zona de reacción: las etapas de transporte de materia a una altura genérica del reactor, tanto en la interfase gas-líquido, del lado del líquido, como en la interfase líquido-sólido, los balances de materia en el reactor, el balance de energía y la evaluación de la pérdida de carga.

3.3.1. Cálculo de la composición y caudales en la entrada a la zona de reacción

Como se indicó en la sección 3.2., en la Tabla 4 se presentaron los valores de composición y caudal de la corriente de hidrocarburos a tratar y el caudal de H₂, pero en el punto e) de la

sección 3.2.2. se asumió que al entrar en contacto con el lecho catalítico las fases están en equilibrio líquido-vapor. A continuación se describe el procedimiento para evaluar las composiciones y caudales de cada fase al ponerse en contacto con el lecho catalítico, asumiendo que el proceso para alcanzar el equilibrio líquido-vapor se lleva a cabo en forma isotérmica.

La información disponible para el cálculo del equilibrio líquido-vapor son la temperatura, T^0 , presión, P^0 , y caudales molares globales de cada componente, F_j^0 .

El caudal molar global se puede evaluar a partir de:

$$F^0 = \sum_{j=1}^{N_c} F_j^0 \quad (11)$$

donde N_c es el número total de componentes que ingresan al reactor, lo que permite evaluar la fracción molar global de cada componente como

$$X_j^0 = \frac{F_j^0}{F^0} \quad (12)$$

El caudal molar global de cada componente se puede escribir como la suma de los caudales molares de dicho componente en cada fase:

$$F^0 X_j^0 = V^0 x_j^{V,0} + L^0 x_j^0 \quad (13)$$

y, en forma análoga para el caudal molar global, se tiene:

$$F^0 = V^0 + L^0 \quad (14)$$

La constante de equilibrio líquido-vapor es:

$$K_j = \frac{x_j^{V,0}}{x_j^0} \quad (15)$$

Utilizando (14) y (15), a partir de la (13) se puede expresar la fracción molar de cualquier componente en fase vapor como:

$$x_j^{V,0} = \frac{K_j X_j^0 F^0}{V^0 (K_j - 1) + F^0} \quad (16)$$

Una expresión equivalente se puede obtener para x_j^0 .

Considerando que la suma de las fracciones molares de cada componente en cada fase debe ser igual a la unidad, a partir de las expresiones obtenidas para $x_j^{V,0}$ y x_j^0 . Se llega a la ecuación de Rachford-Rice (Perry y colab., 1997):

$$\sum_{j=1}^{N_c} \frac{(K_j - 1) F^0 X_j^0}{V^0 (K_j - 1) + F^0} = f(V^0) = 0 \quad (17)$$

La resolución de esta ecuación permite calcular V^0 . Con esta información se obtiene L^0 a

partir de la (14), $x_j^{V,0}$ de la (16) y x_j^0 de la (15).

Las constantes de equilibrio líquido-vapor de cada uno de los componentes de la mezcla, K_j , fueron computadas mediante la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave modificada por Graboski y Daubert (1979) para ser empleada en mezclas de hidrocarburos que contienen H₂.

3.3.2. Etapas de transporte de materia

En la interfase líquido-vapor, del lado del líquido, se ha considerado que la única resistencia significativa es para el transporte de H₂; el flujo para el mismo se puede expresar como:

$$\mathcal{N}_{H_2}^{LV} = \kappa_{H_2}^{LV} C_T^L (x_{H_2}^I - x_{H_2}) + \mathcal{N}_T^{LV} x_{H_2} \quad (18)$$

El efecto del flujo total \mathcal{N}_T^{LV} sobre el coeficiente de transferencia de materia fue despreciado, ya que en la práctica se verifican valores pequeños para la relación ($\mathcal{N}_T^{LV} / \kappa_{H_2}^{LV}$).

El flujo entre el seno del líquido y la superficie del catalizador es:

$$\mathcal{N}_j^{LS} = \kappa_j^{LS} C_T^L (x_j - x_j^S) + \mathcal{N}_T^{LS} x_j \cong \kappa_j^{LS} C_T^L (x_j - x_j^S) \quad \forall j \quad (19)$$

Esta expresión resulta al considerar que todas las especies que participan en las reacciones, incluido el H₂, están muy diluidas y que, dada la estequiometría de las reacciones, $\mathcal{N}_T^{LS} = \mathcal{N}_{H_2}^{LS}$, resultando lo suficientemente pequeño como para realizar la aproximación expresada en la (19).

3.3.3. Balances de materia en el reactor

A efectos de evaluar el caudal molar total de cualquier componente, F_j , en una dada posición axial, es necesario escribir solamente las ecuaciones diferenciales de conservación de un número de componentes claves. Este número debe ser igual al número de reacciones linealmente independientes.

En la Tabla 1 se presentó el esquema de reacciones; de las nueve reacciones indicadas es sencillo verificar que solo cinco son linealmente independientes. En consecuencia, es factible seleccionar los cinco compuestos insaturados, los cuales se identificarán con $j = 1, \dots, 5$, como especies clave. Para ellos se plantean los balances de materia en el reactor como:

$$\frac{1}{S} \frac{dF_j}{dZ_L} = \rho_b R_j^S; \quad j = 1, \dots, 5 \quad ; \quad F_j(0) = F_j^0 \quad (20)$$

donde R_j^S es la velocidad neta de producción de la especie j , expresado de acuerdo al esquema de reacciones de la Tabla 1.

El supraíndice "S" significa que las velocidades de reacciones se deben evaluar con las fracciones molares de la superficie de la pastilla catalítica, x_j^S , (ver hipótesis j del punto 3.2.2.), en consecuencia, teniendo en cuenta como se ha expresado el flujo entre el seno del líquido y la superficie de la pastilla, ecuación (19), para evaluar R_j^S se plantea:

$$a_v^{LS} \kappa_j^{LS} C_T^L (x_j - x_j^S) = \rho_b R_j^S; \quad j = 1, \dots, 5 \quad (21)$$

Los caudales molares de las especies no-clave se evalúan como:

$$F_j = F_j^0 + \sum_{k=1}^5 \alpha_{e,kj} (F_k - F_k^0); \quad j > 5 \quad (22)$$

donde $\alpha_{e,kj}$ es el coeficiente estequiométrico de las especies no-clave ($j > 5$) en las reacciones de formación de especies clave ($1 \leq k \leq 5$).

Es necesario plantear una ecuación adicional para el H₂ en la fase líquida, teniendo en cuenta la resistencia al transporte de materia del mismo en la interfase líquido-vapor del lado del líquido mencionada previamente

$$\frac{1}{S} \frac{dL_{H_2}}{dZ_L} = a_v^{LV} \mathcal{N}_{H_2}^{LV} - a_v^{LS} \mathcal{N}_{H_2}^{LS} \quad (23)$$

Teniendo en cuenta como se expresan los flujos, ecuaciones (18) y (19), y que

$$L_{H_2} = x_{H_2} L$$

y

$$dL/dZ_L = (a_v^{LV} S) N_T^{LV} - (a_v^{LS} S) N_T^{LS}$$

la ecuación (23) se puede expresar como:

$$\frac{L}{S} \frac{dx_{H_2}}{dZ_L} = C_T^L a_v^{LV} \kappa_{H_2}^{LV} (x_{H_2}^I - x_{H_2}) - C_T^L a_v^{LS} \kappa_{H_2}^{LS} (x_{H_2} - x_{H_2}^S); \quad x_{H_2}(0) = x_{H_2}^0 \quad (24)$$

Para especificar la composición en ambas fases, x_j e y_j , se deben considerar las relaciones de equilibrio en la interfase líquido-vapor, las cuales, teniendo en cuenta que el H₂ es la única especie con limitaciones al transporte de materia entre las fases líquida y vapor, resultan:

$$x_j^V = K_j x_j \quad j \equiv \text{hidrocarburo} \quad (25a)$$

$$x_{H_2}^V = K_{H_2} x_{H_2}^I \quad (25b)$$

Se debe verificar que:

$$\sum_{j=HC} x_j^I + x_{H_2}^I - (\sum_{j=HC} x_j^V + x_{H_2}^V) = \sum_{j=HC} (x_j^I - x_j^V) + (x_{H_2}^I - x_{H_2}^V) = 0 \quad (26)$$

Teniendo en cuenta que se puede ignorar la resistencia a la transferencia de materia para los hidrocarburos en la interfase líquido-vapor del lado del líquido y las relaciones (25), la (26) se puede escribir como:

$$\sum_{j=HC} \left(\frac{x_j^V}{K_j} - x_j^V \right) + \left(\frac{x_{H_2}^V}{K_{H_2}} - x_{H_2}^V \right) = 0 \quad (27)$$

Dado que:

$$F X_j = V x_j^V + L x_j \quad \forall j \quad (28)$$

y

$$F = V + L \quad (29)$$

De las (28) y (29) se obtiene:

$$x_{H_2}^V = \frac{1}{(V/F)} [X_{H_2} - (1-(V/F)) x_{H_2}]$$

y

$$x_j^V = \frac{K_j X_j}{1 + (V/F) (K_j - 1)}$$

Reemplazando en la (27) se obtiene la ecuación de Rachford-Rice (Perry y colab., 1997), escrita en forma ligeramente modificada, como:

$$\frac{(1-K_{H_2}) [X_{H_2} - (1-V/F) x_{H_2}]}{K_{H_2} (V/F)} + \sum_{j=HC} \frac{(1-K_j) X_j}{1 + (K_j - 1) (V/F)} = 0; \quad X_j = F_j / F \quad (30)$$

donde F, L y V son los flujos molares totales, del líquido y del vapor.

Con el valor de (V/F) que satisface la ecuación (30) se calculan los x_j^V y x_j .

3.3.4. Balances de energía en el reactor

De acuerdo a las hipótesis asumidas no existe diferencia de temperatura entre las fases, en consecuencia es suficiente llevar a cabo un enfoque pseudohomogéneo del reactor, por lo tanto se debe plantear una única ecuación para el balance de energía. Teniendo en cuenta que se considera flujo pistón y que el reactor es adiabático, el balance resultante es:

$$\left(\sum_{j=1}^{j=Nc} (c_{p,j}^L L_j + c_{p,j}^V V_j) \right) \frac{dT}{dZ_L} = \sum_{k=1}^{k=5} (-\Delta H_k)_L^0 \frac{dF_k}{dZ_L} + \sum_{j=1}^{j=Nc} H_{v,j} \mathcal{N}_j^{VL} a_v^{LV} S \quad (31)$$

donde

$$T=T^0 \quad \text{en} \quad Z_L=0$$

en la expresión (31) el término de la izquierda representa la velocidad de acumulación de energía térmica por unidad de longitud del reactor, el primer término de la derecha la velocidad de producción de energía térmica por reacciones químicas y el segundo término de la derecha la velocidad de transferencia de energía asociada al transporte de materia a través de la interfase líquido-vapor, ambos por unidad de longitud de reactor. ΔH_k es el calor de formación de la especie k y $H_{v,j}$ es el calor de vaporización de la especie j.

Teniendo en cuenta que

$$-\frac{dV_j}{dZ_L} = (a_v^{LV} S) \mathcal{N}_j^{LV} \quad (32)$$

donde

$$V_j=V_j^0 \quad \text{en} \quad Z_L=0$$

es posible integrar el balance de energía, ec.(31), entre la entrada al lecho catalítico y un punto genérico del reactor para obtener:

$$T = T^0 + \frac{Q_r + Q_v}{C_p} \quad (33)$$

donde:

$$Q_r = \sum_{k=1}^5 (-\Delta H_k)_L^0 (F_k - F_k^0) \quad (33a)$$

$$Q_v = \sum_{j=1}^{NC} H v_j^o (V_j - V_j^o) \quad (33b)$$

$$C_p = \sum_{j=1}^{NC} (c_{pj}^L L_j + c_{pj}^V V_j) \quad (33c)$$

Las capacidades caloríficas c_{pj}^L y c_{pj}^V en forma estricta deberían evaluarse como valores promedios entre la entrada al lecho y una posición genérica del mismo, pero su evaluación solamente en la entrada del lecho no introduce un error significativo, particularmente porque la elevación de temperatura a lo largo del lecho, como se comprobará al llevar a cabo la resolución del modelo, no es muy elevada.

3.3.5. Evaluación de la pérdida de carga

La variación de la presión P respecto de la posición axial Z_L en el lecho catalítico, puede expresarse como:

$$\frac{dP}{dZ_L} = \Delta P_b - P_s \quad P = P^0 \quad \text{en} \quad Z_L=0 \quad (34)$$

Esta ecuación contempla la caída de presión a través del lecho catalítico como una pérdida de presión dinámica, ΔP_b , y la variación de la presión estática, P_s , inherente a la columna hidrostática gas-líquido. Las expresiones para evaluar ΔP_b y P_s se incluyen en el Apéndice.

3.3.6. Parámetros y resolución del modelo matemático del reactor

Tanto para verificar las hipótesis del modelo, presentadas en el punto 3.2.2, como para la resolución del mismo, teniendo en cuenta las ecuaciones presentadas en el punto 3.3., se deben disponer de correlaciones confiables para la evaluación de los parámetros fluidodinámicos y de transporte del sistema en estudio. A través de la revisión de la bibliografía en reactores de lecho fijo con flujo bifásico ascendente (Hoffmann, 1986; Zhukova y colab., 1990; Lara Márquez, 1992; Martínez y colab., 1994), y teniendo en cuenta las condiciones de trabajo "base" del sistema, se han seleccionado las correlaciones presentadas en el Apéndice para la evaluación de los parámetros fluidodinámicos y de transporte.

Para evaluar la condición de entrada a la zona de reacción hay que resolver solamente una

ecuación no lineal (17).

El modelo planteado para la zona de reacción, conformado por siete ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden (20, 24 y 34) , seis ecuaciones algebraicas no lineales (21 y 30) y relaciones lineales entre las variables, fue resuelto mediante el programa DDASAC (Stewart y colab., 1992).

4. CONCLUSIONES

El objetivo de este Capítulo fue desarrollar las herramientas necesarias para obtener el modelo de un reactor trifásico de lecho fijo para purificación, mediante hidrogenación catalítica de olefinas y diolefinas, de una corriente C₃-C₄ destinada a propelentes, que permitiese analizar su comportamiento ante diferentes condiciones operativas. Con este fin se desarrollaron dos etapas complementarias.

En primer lugar, se realizó un estudio experimental en un reactor de laboratorio, utilizando un catalizador comercial con base Pd, de tipo "egg-shell", empleando una carga industrial y otra preparada "ad-hoc" en el laboratorio, y utilizando las condiciones de operación en las cuales es factible llevar a cabo el proceso de acuerdo a la información provista por los proveedores del catalizador. Se obtuvo el esquema de reacción, donde se destaca la aparición de 2-butenos, que no están presentes en la carga original pero se forman por hidrogenación del 1,3-butadieno e hidroisomerización del 1-buteno. La aparición de los 2-butenos es de gran significación para el posterior análisis, ya que se verificó que son los insaturados más difíciles de hidrogenar, particularmente el *trans* 2-buteno.

A partir de la regresión de los resultados experimentales se obtuvieron los parámetros de expresiones cinéticas efectivas representativas del esquema cinético obtenido, las que podrán incorporarse en un simulador del reactor industrial, ya que se emplearon las pastillas de catalizador en su tamaño comercial. Las expresiones obtenidas son sencillas y no se orientaron a describir un mecanismo cinético, pero representan satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos. Uno de los aspectos más destacados es que, en el rango estudiado, las reacciones de hidrogenación dependen de la concentración de H₂, pero las reacciones de isomerización de 1-buteno resultaron independientes de la misma. Las energías de activación obtenidas son comparables a valores reportados en la literatura para procesos similares.

En segundo término, se llevó a cabo la selección del tipo de reactor y el desarrollo del modelo matemático del mismo. Con estos fines se realizó una extensa revisión bibliográfica y se emplearon diversos criterios propuestos en la literatura.

Teniendo en cuenta el tipo de carga a procesar y las condiciones de operación sugeridas, se encontrarán dos fases fluidas, por lo que el sistema constituirá un reactor trifásico. Dentro de las diversas alternativas para los mismos, la más apropiada resulta la del reactor trifásico de lecho fijo. Estos reactores presentan esencialmente dos modos de operación, con flujos en cocrriente ascendente ("*upflow*") o descendente ("*trickle-bed*"). La elección entre ambos modos de operación es difícil de definir cuantitativamente, ya que los criterios encontrados en la

bibliografía son cualitativos y para el sistema en estudio no existen marcadas ventajas de una forma de operación sobre la otra. Sin embargo, teniendo en cuenta principalmente los criterios de distribución de líquido y eficiencia de mojado, el modo ascendente aparece como más adecuado y fue retenido para la continuidad en el estudio.

Se definió un conjunto de condiciones "base", teniendo en cuenta las características de la carga a tratar, el catalizador a emplear, las condiciones de operación definidas y características geométricas de reactores similares de la industria. Estas condiciones constituyen el eje sobre el cual se evaluaron propiedades de los fluidos y se obtuvieron los parámetros fluidodinámicos y de transporte del reactor, empleando un conjunto de correlaciones seleccionadas a partir de la revisión bibliográfica.

Para el planteo del modelo matemático del reactor se consideró un conjunto de hipótesis conducentes a obtener un modelo que retuviese los principales fenómenos que afectan el comportamiento del reactor, sin incorporar aquellos aspectos que generasen una mayor complejidad matemática pero no tuviesen significación en los resultados. Estas hipótesis eran inmediatas, por ejemplo, considerar un reactor adiabático, o fueron verificadas "*a priori*", empleando la información y criterios disponibles o "*a posteriori*" a partir de los resultados obtenidos con el modelo finalmente retenido. De esta forma se planteó un modelo de reactor adiabático, con flujo pistón en ambas fases fluidas y mojado externo total de las pastillas; no se consideró la presencia de gradientes radiales ni interfaciales de temperatura; la resistencia a la transferencia de materia en la fase vapor fue despreciable, al igual que para los hidrocarburos en la interfase líquido-vapor del lado del líquido, pero se retuvo la resistencia a la transferencia de materia para el H₂ en la interfase líquido-vapor del lado del líquido así como en la interfase líquido-sólido para todas las sustancias.

A partir de estas hipótesis se escribieron las ecuaciones que constituyen el modelo matemático del reactor y se seleccionó un procedimiento para la resolución del mismo. Incorporando los parámetros fluidodinámicos, de transporte y la información cinética obtenida a partir del estudio experimental, se conformó la herramienta requerida para analizar el comportamiento del reactor y la incidencia de las variables operativas.

Apéndice

1) Evaluación de las propiedades termodinámicas y de transporte de la mezcla en fase líquida y en fase vapor:

Teniendo en cuenta que la evaluación de las siguientes propiedades no representa un carácter distintivo del desarrollo del trabajo, y que se han empleado métodos estándar en su cálculo, solamente se hará referencia a la fuente bibliográfica donde está propuesta la metodología de cálculo:

- Densidad del líquido y del vapor
- Viscosidad del líquido y del vapor
- Coeficientes de difusión de los hidrocarburos
- Tensión superficial
- Calores latentes de vaporización
- Entalpías de formación
- Calor específico del líquido y del vapor
- Conductividad del líquido y del vapor

Evaluadas a partir de métodos presentados en Reid y colab. (1987)

- Coeficiente de difusión de H₂ en fase líquida

Evaluado con la correlación de Akgerman y Gainer (1972).

2) Correlaciones empleadas en la estimación de parámetros fluidodinámicos y de transporte:

En este caso se presentarán en forma detallada las correlaciones empleadas teniendo en cuenta que son distintivas del tipo de reactor estudiado.

- *Número de Peclet (Dispersión Axial)*

a) Stiegel y Shah (1977)

$$Pe_L = \frac{v_{s,L} d_{ps}}{D_{ax}} = v_L 0.128 Re_{Ls}^{0.245} Re_{Vs}^{-0.16} \left[\frac{a_v^{LS}}{(1-\epsilon_L)} d_{ps} \right]^{0.53}$$

siendo: $Re_{Ls} = \frac{v_{s,L} \rho_L d_{ps}}{\mu_L}$; $Re_{Vs} = \frac{v_{s,V} \rho_V d_{ps}}{\mu_V}$

El valor de v_L , requerido en esta expresión, fue evaluado a partir de la correlación presentada por los propios autores (Stiegel y Shah, 1977)

b) Cassanello y colab. (1998)

$$Pe_L = 0.026 (Re_L \xi_{VL})^{0.302}$$

siendo $\xi_{VL} = \frac{1}{\epsilon_L} (v_{s,L} + v_{s,V}) \Delta P_b + \frac{(v_{s,L} \rho_L + v_{s,V} \rho_V)}{\epsilon_L} g$

➤ *Pérdida de Carga:*

- *Pérdida de carga dinámica:* Turpin y Hungtinton (1967)

$$\Delta P_b = \frac{2 f_{VL} v_{s,V}^2 \rho_V}{d_h}$$

donde: $\ln f_{VL} = 8 - 1.12 \ln \omega - 0.079 \ln^2 \omega + 0.0152 \ln^3 \omega$ $\omega = \frac{Re_V^{1.167}}{Re_L^{0.767}}$;

estando Re_V y Re_L calculados con d_h como longitud característica

- *variación hidrostática:*

$$P_s = 9.81 [(v_L / \epsilon_L) \rho_L + ((1 - v_L) / \epsilon_L) \rho_V]$$

➤ *Coefficiente de transferencia de materia liquido-sólido*: Mochizuki (1982)

$$\frac{\kappa_j^{LS} d_{hc}}{\mathcal{D}_j^L} = \begin{cases} (Sc_j^L)^{1/3} (1000 d_{ps}^{-2.2}); & Re_{L,m} < Re_c \\ 550 (Sc_j^L)^{1/3} Re_{L,m}^{0.14} d_{ps}; & Re_c < Re_{L,m} < Re_s \\ 0.75 (Sc_j^L)^{1/3} Re_{L,m}^{0.5}; & Re_{L,m} > Re_s \end{cases}$$

donde: $Re_{L,m} = \frac{v_{s,l} \rho_L d_{hc}}{\mu_L}$;

$$Re_c = 0.312 \exp(341 d_{ps}) \quad Re_s = 7.77 \exp(334 d_{ps}) \quad d_{ps} [=] m$$

➤ *Coefficiente de transferencia de materia desde la interfase liquido-vapor al seno del liquido y área interfacial liquido-vapor*: Lara Márquez (1992)

$$\kappa_j^{LV} a_v^{LV} = 40 (\mathcal{D}_j^L)^{0.5} \xi_{LV}^{0.5} \quad a_v^{LV} = 2.36 \frac{(1-v_L/\epsilon_L) \rho_L^{0.2} \xi_{LV}^{0.4}}{\sigma^{0.6}}$$

ξ_{LV} : definido en la misma forma que en la correlación de Cassanello y colab. (1998)

➤ *Coefficiente de transferencia de materia desde el seno del vapor a la interfase liquido-vapor (interior de las burbujas)*: Wesselingh y Krishna (2000)

Para "interfases móviles",

$$\kappa_j^{VL} = \frac{0.4}{[1+(\rho_V/\rho_L)^{1/2}]^{1/2}} \left[\frac{g^2 (\rho_L - \rho_V)^2}{\mu_L \rho_L} (\mathcal{D}_j^V)^3 \right]^{1/6}$$

➤ *Retención líquida*: Yang y colab. (1989)

$$v_L = \epsilon_L - 0.28 \frac{v_{s,v}}{v_{s,l} + v_{s,v}}$$

➤ *Coefficiente de transferencia de calor liquido-sólido*: Wakao y colab. (1979)

$$Nu_{LS} = h_{LS} d_p / \lambda = 2 + 1.1 Re_L^{0.6} Pr_L^{1/3}$$

II ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

1. INTRODUCCION

En este Capítulo se presentarán los resultados obtenidos para analizar el comportamiento de un reactor de hidrogenación total de un corte C₃-C₄, empleando el modelo matemático presentado en el Capítulo I, incorporando las expresiones cinéticas allí obtenidas.

Para el análisis se partió del conjunto de valores "base" indicados en la Tabla 4 , Cap. I.

Se ha fijado un nivel de tolerancia de 20 ppm totales de insaturados en la salida del reactor. Aunque este es un valor razonable, una eventual modificación del mismo (menor nivel de insaturados requerido) no invalida los resultados que se presentarán. Con estas condiciones, y los parámetros calculados, la longitud de reactor requerida para alcanzar la especificación de insaturados es la indicada en Tabla 4 , Cap. I . Esta longitud se tomará como un valor "base" en instancias posteriores de análisis.

Se ha enfrentado el análisis de acuerdo al siguiente procedimiento: en primer lugar se ha propuesto comprender como es el funcionamiento del reactor para las condiciones "base", realizando un pormenorizado análisis y explicación física de la variación de cada variable dependiente a lo largo del reactor. Adquirido este conocimiento, se pasó a estudiar la influencia de las variables operativas sobre el comportamiento del reactor. Esencialmente se analizó la influencia de la presión total de trabajo, temperatura de alimentación y relación entre caudal molar de H₂ alimentado a caudal molar total de hidrocarburos. Se ha seleccionado el estudio de estas tres variables porque son las que, en principio, se pueden modificar en la operación de una planta para afectar el comportamiento del reactor. Al análisis de la influencia de la temperatura, se consideró adecuado completarlo con un análisis paramétrico de la incidencia de las características del sistema catalítico, para lo cual se analizó la respuesta del reactor ante variaciones en la energía de activación del sistema de reacciones.

Finalmente, se analizó la influencia de un cambio de la carga al reactor mediante la variación en la composición de impurezas, en este caso insaturados. Si bien esta no es un variable operativa del reactor, sí es altamente factible que sea una variación realista en la operación del mismo.

2. ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR PARA LAS CONDICIONES "BASE"

En la Fig.1 se muestra la variación de la fracción molar en fase líquida de cada insaturado y las ppm totales de insaturados a lo largo del reactor. Para el análisis se debe recordar el esquema de reacción de la Tabla 1 Cap. I.

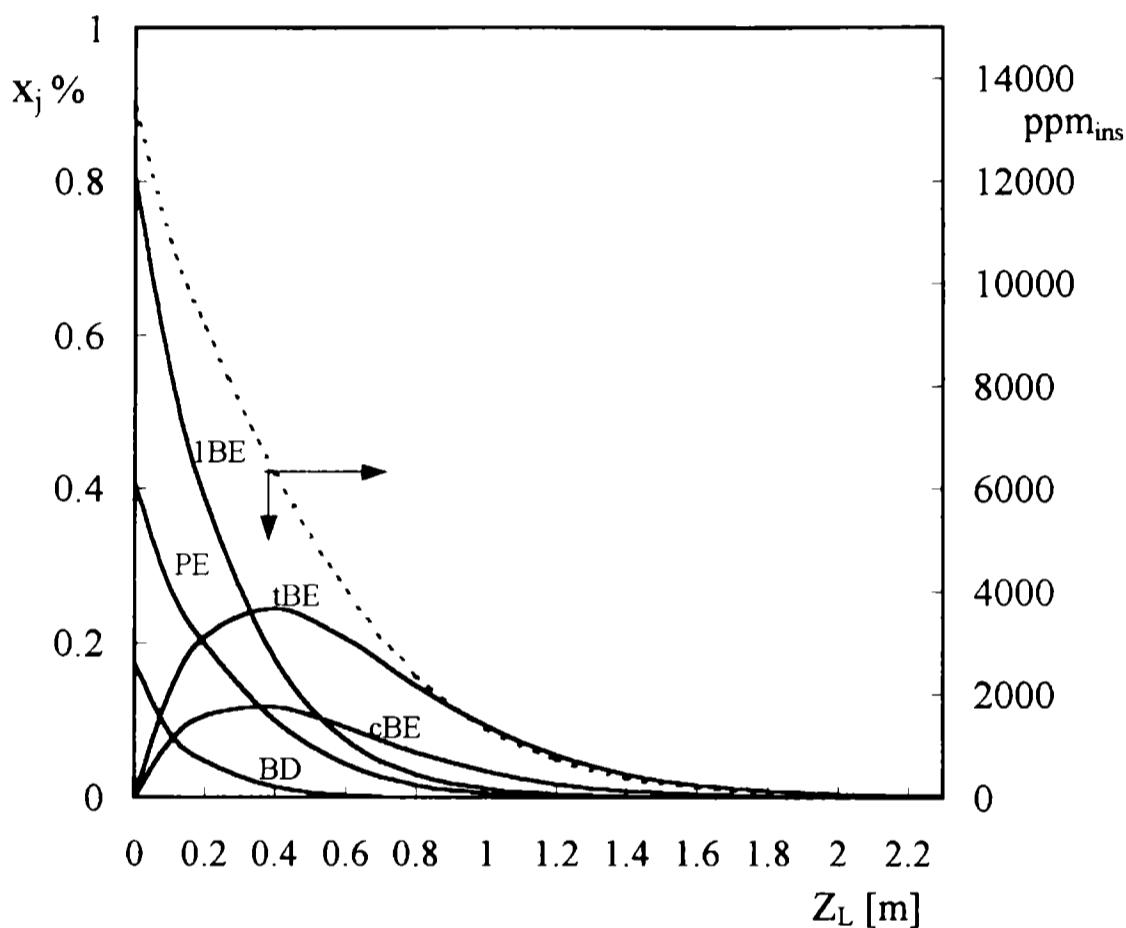


Figura 1: Perfiles de la fracción molar de insaturados en fase líquida y cantidad total de insaturados a lo largo del reactor. Caso base (Tabla 4 Cap. I)

PE: propeno
cBE: *cis* 2-buteno
BD: 1,3-butadieno
tBE: *trans* 2-buteno
1BE: 1-buteno

De los tres compuestos presentes en la carga se observa que el 1,3-butadieno y el propeno se hidrogenan más rápidamente que el 1-buteno. Para llegar a esta afirmación, además de la observación de los perfiles de composición, se debe recordar la información cinética obtenida, ya que el 1-buteno, si bien está presente en la carga, también se forma como consecuencia de la hidrogenación del 1,3-butadieno (reacción 2) y su camino de desaparición es diferente al de los otros compuestos, ya que además de la hidrogenación a n-butano (reacción 5), desaparece por isomerización a 2-butenos (reacciones 8 y 9).

Por otra parte, aunque no están presentes en la carga, aparecen los 2-butenos, *cis* y *trans*, que se forman por hidrogenación del 1,3-butadieno (reacciones 3 y 4) y por hidroisomerización

del 1-buteno (reacciones 8 y 9). Estos pasan por un máximo, ya que para un dado conjunto de concentraciones, la producción neta de cis o trans 2-buteno se iguala con su velocidad de consumo, esencialmente dada por sus respectivas hidrogenaciones a n-butano (reacciones 6 y 7). Sus velocidades de hidrogenación, la vía más importante de eliminación de estos compuestos, son muy lentas, particularmente para el trans 2-buteno, lo que origina que la segunda parte del reactor esté esencialmente destinada a este fin.

En la Fig. 2 se presentan los perfiles de la fracción molar de H₂ a lo largo del reactor en cuatro puntos del sistema: el seno de la fase vapor, la interfase gas-liquido, el seno de la fase líquida y la superficie del catalizador. Esta Figura será de utilidad para analizar la influencia del transporte de materia.

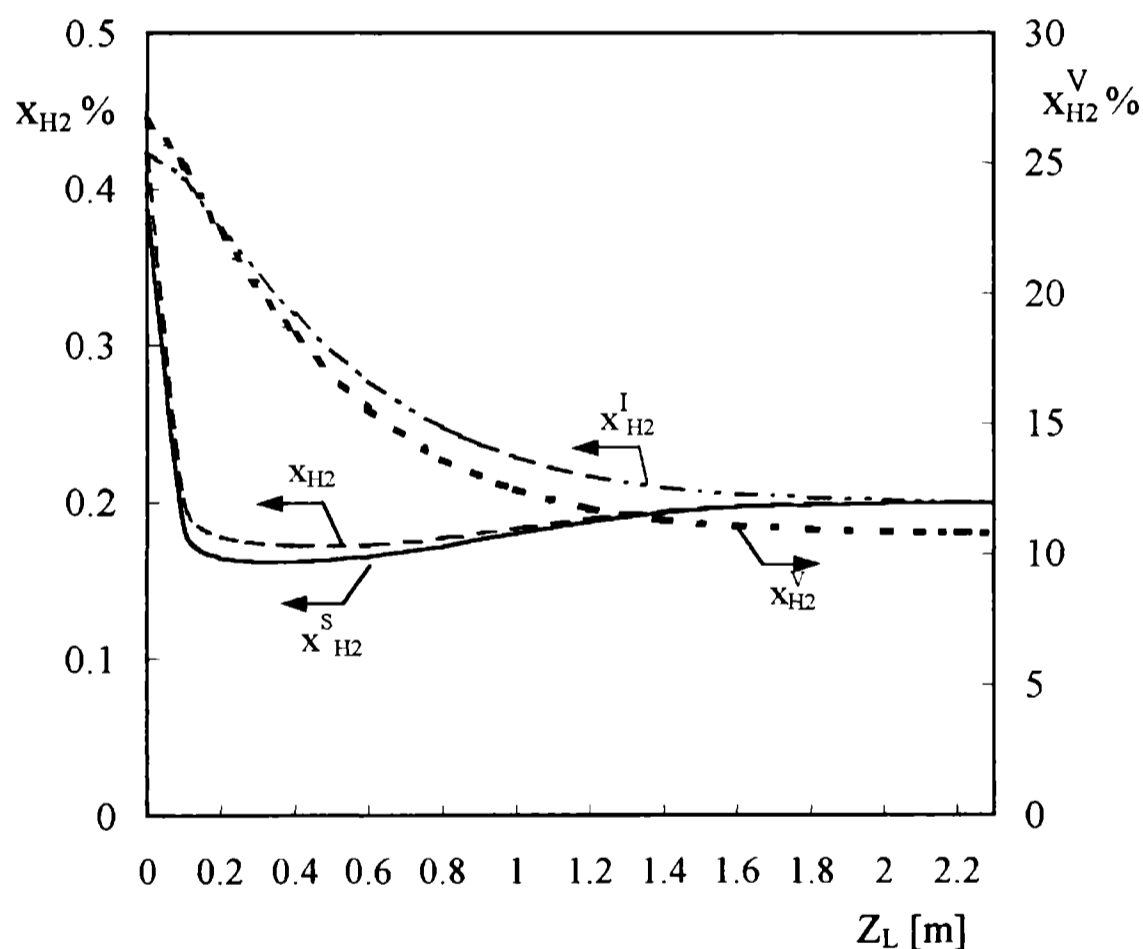


Figura 2: Perfiles de la fracción molar de H₂ a lo largo del reactor. Caso base (Tabla 4 Cap. I)

$x_{H_2}^V$: seno de la fase vapor
 x_{H_2} : seno de la fase líquida

$x_{H_2}^I$: interfase líquido-vapor
 $x_{H_2}^S$: superficie del catalizador

En la primera parte del reactor se observa una brusca caída en la fracción molar de H₂ en fase líquida, x_{H_2} , la cual se explica por la alta velocidad de hidrogenación del 1,3-butadieno y del propeno y una limitación significativa en la velocidad de transporte de materia en la interfase gas-liquido, del lado del líquido, evidenciada por la diferencia entre x_{H_2} y el valor de equilibrio

en la interfase, $x_{H_2}^I$. Luego de alcanzar una longitud de aproximadamente $Z_L=0.2$ m, cuando se ha consumido una fracción importante de 1,3-butadieno y propeno, la velocidad de consumo y de transporte de H₂ tienden a equilibrarse, lo cual explica la nivelación en las curvas de x_{H_2} , pero manteniendo la diferencia en los niveles entre interfase y seno de la fase líquida. Solamente hacia el final del reactor, cuando solo se verifican las lentas hidrogenaciones de los 2-butenos, desaparecen los problemas de transporte de H₂ en la interfase gas-líquido y el seno de la fase líquida alcanza el valor de saturación.

En cambio, el transporte de materia entre el seno de la fase líquida y la superficie del catalizador se revela como suficientemente rápido, ya que prácticamente a ninguna longitud del reactor existe una diferencia apreciable entre x_{H_2} y el valor en la superficie del catalizador, $x_{H_2}^S$.

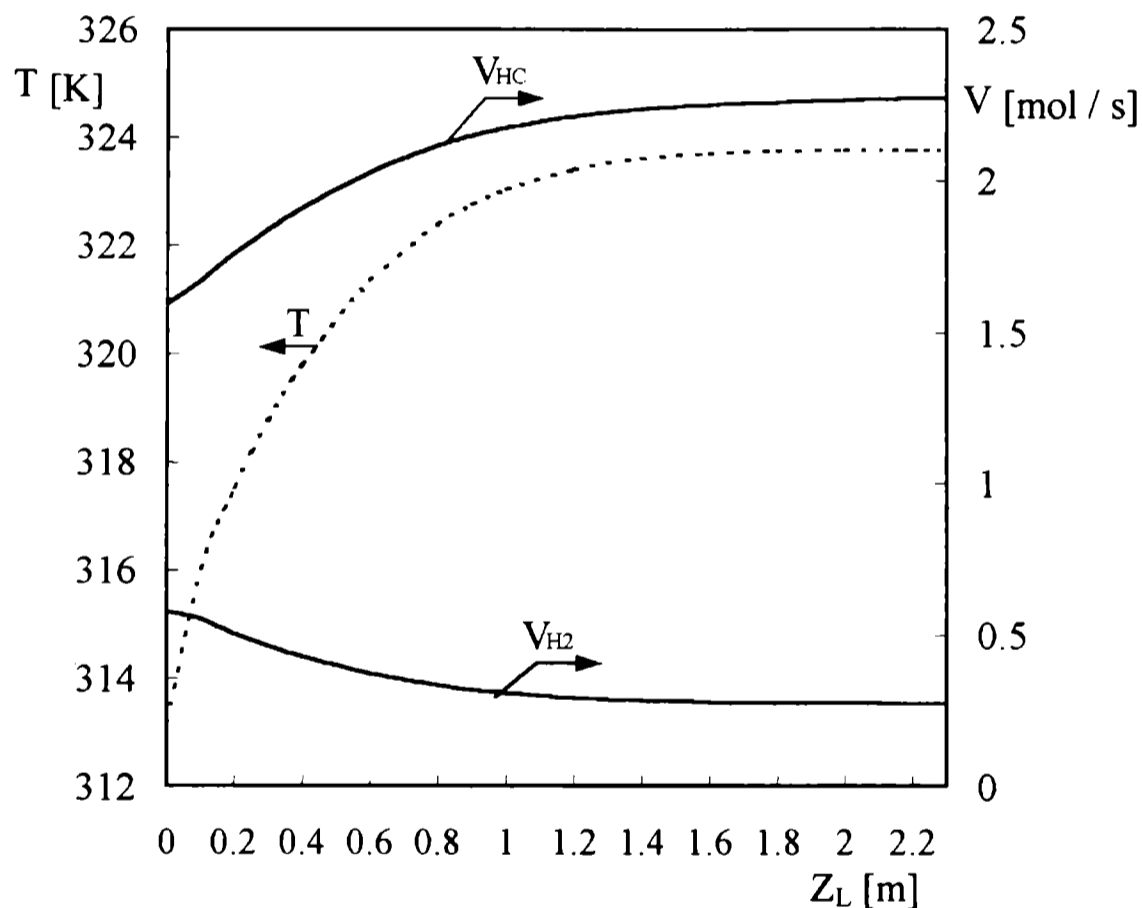


Figura 3: Perfiles de temperatura (T), caudal molar de H₂ en fase vapor (V_{H_2}) y caudal molar total de hidrocarburos (V_{HC}) a lo largo del reactor. Caso base (Tabla 4 Cap. I)

La fracción molar de H₂ en fase vapor, $x_{H_2}^V$, disminuye, y sigue esta variación $x_{H_2}^I$ con la cual está en equilibrio, por dos razones: por el consumo de H₂ en las hidrogenaciones, pero esencialmente porque al producirse un aumento de temperatura se vaporiza una fracción de hidrocarburos disminuyendo la presión parcial de H₂. Este comportamiento se comprende más claramente a partir de las curvas presentadas en la Fig. 3.

Todas las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, del orden de 125 kJ / mol por doble ligadura, mientras que las reacciones de isomerización de butenos ponen en juego muy bajos calores de reacción. En consecuencia, al producirse las reacciones de hidrogenación de insaturados se verifica una liberación de calor. Esto produce una elevación de la temperatura, como se muestra en la Fig. 3, pero dada la volatilidad de los hidrocarburos de la mezcla, parte del calor liberado por la reacción es empleado en la volatilización de los mismos, lo que da lugar a un aumento continuo del caudal de hidrocarburos en fase vapor, V_{HC} , a lo largo del reactor, como se verifica en la Fig. 3. Alrededor del 30 % del calor liberado por la reacción es empleado en la volatilización de los hidrocarburos y, por lo tanto, en una proporción equivalente se ve disminuido el aumento de temperatura respecto a una situación en la cual no hubiese sustancias volátiles. La consecuencia sobre el caudal molar de H₂, V_{H_2} , es que se verifica una disminución del mismo a lo largo del reactor. En la salida del lecho se verifica un incremento del 42 % en V_{HC} , lo cual afecta significativamente sobre el nivel de elevación de temperatura y la variación de la fracción de H₂ a lo largo del lecho y, como consecuencia, en el comportamiento del reactor; sin embargo, representa solamente el 2.5 % del caudal total de hidrocarburos alimentado, lo cual indica que la mayor parte de los mismos permanece en fase líquida.

Para el caso analizado, aunque V_{HC} aumenta y V_{H_2} disminuye a lo largo del lecho, el resultado neto es un aumento del caudal total de la fase vapor, lo cual afecta favorablemente el transporte de materia en la interfase líquido-vapor del lado del líquido, aumentando ($a_v^{LV} \kappa_{H_2}^{LV}$) en un 27 % a lo largo del lecho. Este incremento es importante teniendo en cuenta el análisis de la Fig. 2 sobre la incidencia del transporte de materia.

En general, de las Figs. 1, 2 y 3 se desprende que el reactor presenta dos zonas claramente diferenciadas en cuanto a su comportamiento. En la zona inicial (hasta aproximadamente 1 m) se observan las variaciones más importantes en cuanto a consumo de insaturados, aumento de temperatura y variación de los caudales de vapor. Allí es significativa la influencia de la resistencia al transporte de materia líquido-vapor. La segunda zona presenta muy pequeñas variaciones de temperatura y caudales y está destinada esencialmente a eliminar los 2-butenos, que son los compuestos más difíciles de hidrogenar para alcanzar la especificación de insaturados establecida.

Para analizar el impacto cuantitativo de la resistencia a la transferencia de materia sobre el comportamiento del reactor, se realizó una simulación ignorando todas las resistencias externas al transporte de materia. Los resultados obtenidos se representan en la Fig. 4, donde solamente se indican las variaciones de la concentración total de insaturados en ppm y la variación del trans 2-buteno, considerando o no la resistencia al transporte de materia.

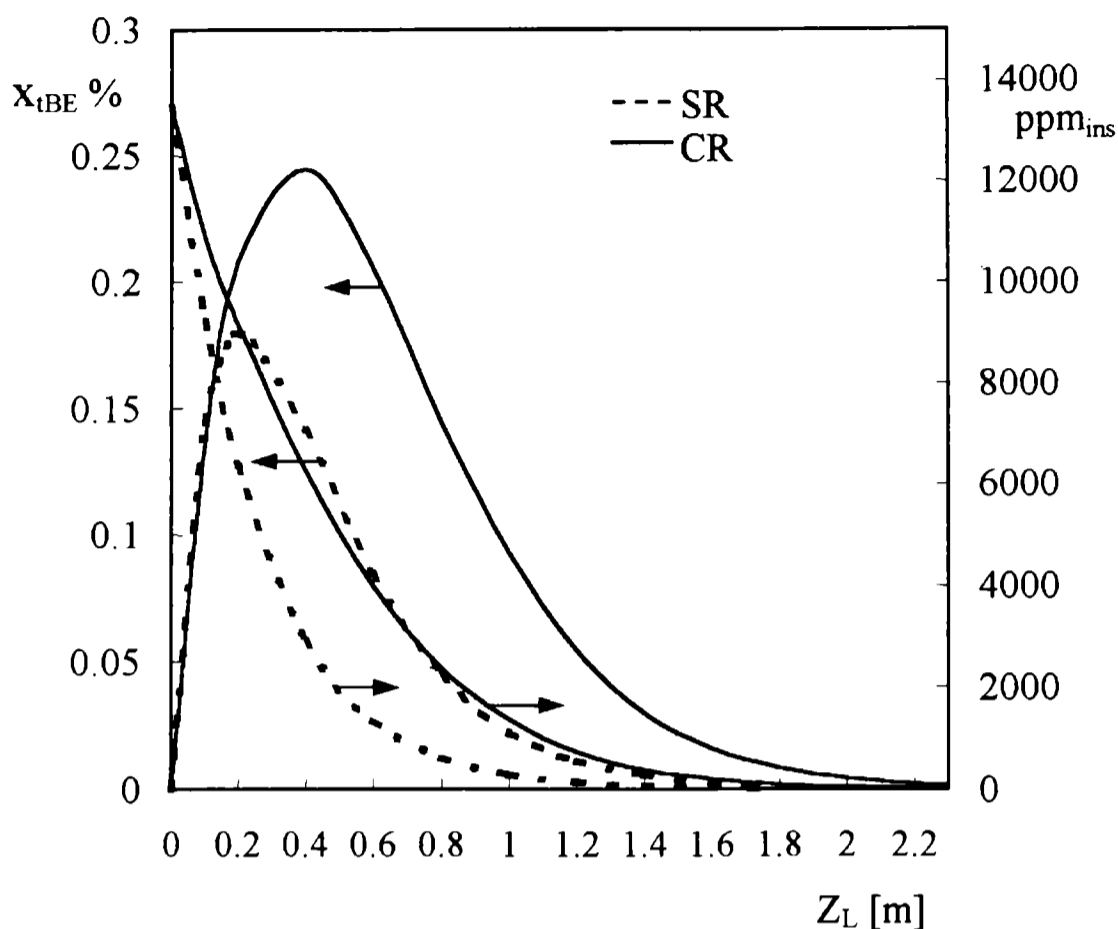


Figura 4: Influencia de la resistencia externa a la transferencia de materia sobre el comportamiento del reactor.

Al ignorarse la resistencia al transporte de materia la longitud del lecho, o en forma equivalente la masa de catalizador, se reduce en aproximadamente un 26 %. Esto se debe a un doble efecto; por una parte las velocidades de hidrogenación aumentarán ya que $x_{H_2}^S$ aumenta y por otra parte se mejora la selectividad de la desaparición de 1-buteno, ya que aumenta su velocidad de hidrogenación pero no la de isomerización; por esta razón el trans 2-buteno (y de la misma forma el cis 2-buteno) alcanza un menor nivel máximo, como se muestra en la Fig. 4, lo cual es sumamente benéfico ya que los 2-butenos son las sustancias más lentas para hidrogenar.

3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES OPERATIVAS

Para estos análisis se emplearán dos alternativas, que son equivalentes pero que, de acuerdo a la variable analizada, permiten una mejor descripción del comportamiento del sistema. En la mayor parte de los casos se fija la longitud de reactor y se compara el contenido total de insaturados a la salida, la segunda opción es establecer una especificación de insaturados y calcular la masa de catalizador requerida, expresada como longitud de reactor.

3.1. Caudal de H₂ alimentado

El caudal mínimo de H₂ a alimentar al reactor debe ser el correspondiente al valor estequiométrico con la concentración de insaturados. A partir de este valor mínimo se puede aumentar el caudal de H₂ y analizar su impacto sobre la performance del reactor. Sin embargo, debe tenerse presente que al utilizarse un gran exceso de H₂ por sobre el valor estequiométrico, será mayor la pérdida de carga y se deberán manejar altas relaciones de reciclo. Aunque se debe estar atento a estas consideraciones, se realizará el análisis solo sobre el comportamiento del reactor. El impacto del caudal de H₂ a utilizar sobre el funcionamiento general de la planta escapa del marco de esta Tesis.

Tabla 1: Efecto del caudal molar de H₂ alimentado sobre el comportamiento del reactor.

F _{H2} (caso) [mol / s]	F _{H2} /F _{H2(es)}	V ⁰ [mol / s]	ΔV [mol / s]	V ⁰ _{HC} [mol / s]	ΔV _{HC} [mol / s]	ΔT = T ^e -T ⁰ [K]
0.627 (a)	1.78	2.04	0.32	1.50	0.63	10.86
0.667 (b)	1.90	2.17	0.38	1.59	0.68	10.61
1.253 (c)	3.56	3.94	0.81	2.78	1.13	8.41
1.880 (d)	5.35	5.69	1.04	3.90	1.36	7.19
2.507 (e)	7.13	7.34	1.18	4.92	1.51	6.39

Se han fijado para el estudio cinco niveles de F_{H₂}⁰ partiendo de un valor igual a 1.78 veces el valor estequiométrico, caso (a) de Tabla 1, hasta un valor cuatro veces superior, caso (e) de Tabla 1. El caso base es el indicado como (b) en la Tabla 1. El análisis se llevará a cabo teniendo en cuenta los resultados presentados en la Tabla 1 y en la Fig. 5.

Es razonable esperar que un incremento en el caudal molar de H₂ genere, de alguna forma, un aumento de la fracción molar de H₂, en la superficie del catalizador, $x_{H_2}^S$. La influencia de este aumento es inmediata, sustentada en una explicación análoga a la empleada al analizar la influencia derivada al ignorar la resistencia al transporte de materia.

En la Fig. 5 se muestra que $x_{H_2}^S$ incrementa significativamente ante un aumento de $F_{H_2}^0$, provocando una fuerte reducción en la masa de catalizador requerida para alcanzar la especificación de 20 ppm a la salida del lecho, que corresponde al punto de finalización de cada curva de la Fig. 5. Para una duplicación de $F_{H_2}^0$, se logra una disminución del 33 % en la masa de catalizador requerida, casos (a) y (c), mientras que la masa requerida se reduce a la mitad al cuadruplicar el caudal molar de H₂.

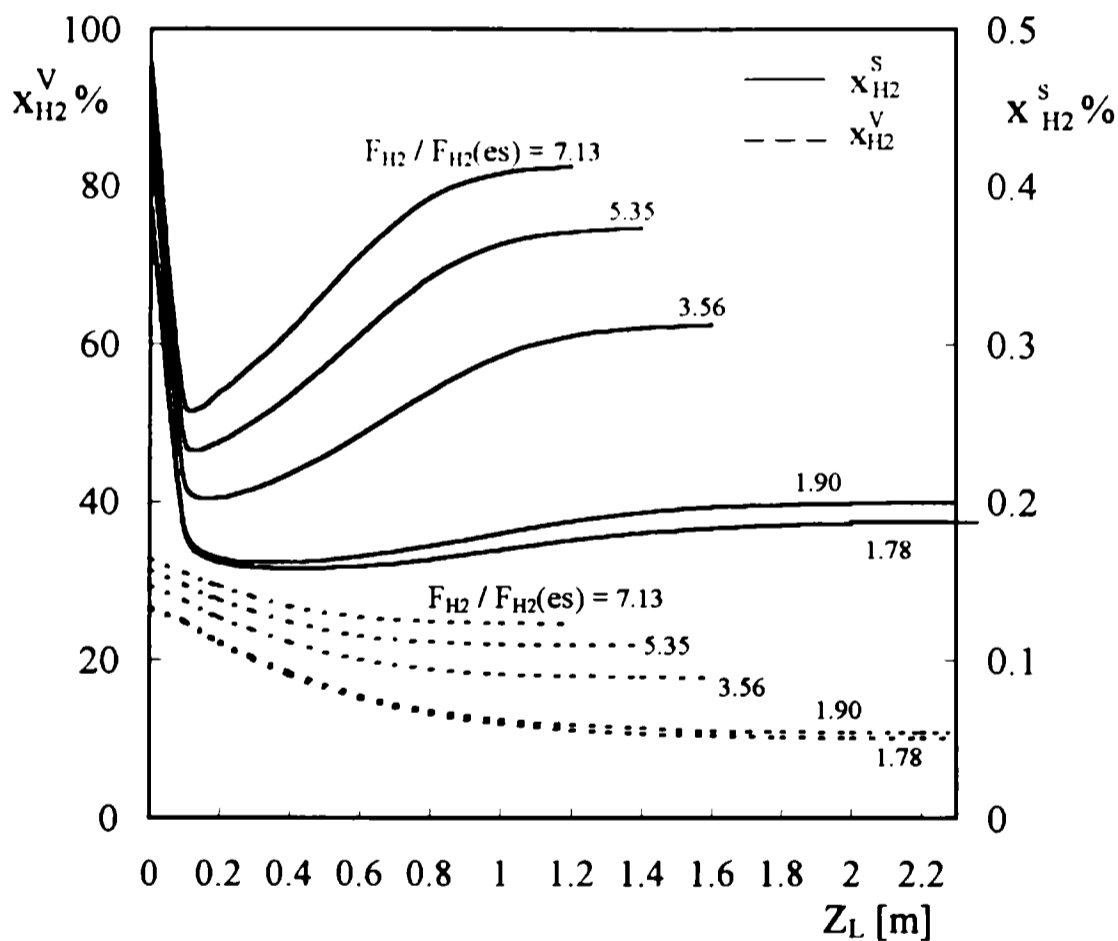


Figura 5: Influencia del caudal molar de H₂ alimentado sobre los perfiles de la fracción molar de H₂ a lo largo del reactor.

El incremento de $x_{H_2}^S$ con $F_{H_2}^0$ se explica primariamente por los mayores niveles de la fracción molar de H₂ en fase vapor, $x_{H_2}^V$, como se muestra en la Fig. 5, pero también porque se alcanzan mayores valores de caudal total de vapor, como se indica en la Tabla 1 lo que conduce

a mayores valores de $(a_v^{LV} \kappa_{H_2}^{LV})$.

Por su parte, el incremento en los niveles de $x_{H_2}^V$ se puede explicar por dos efectos. Por una parte, un efecto directo es debido a que se tienen mayores valores de la fracción molar total de H₂, $X_{H_2} = F_{H_2}/F_T$, lo que se aprecia en los valores de $x_{H_2}^V$ en el comienzo del lecho ($Z_L=0$) en la Fig. 5, donde la temperatura es la misma para todos los niveles de $F_{H_2}^0$ considerados. Sin embargo, este efecto solo conduce a diferencias relativamente pequeñas entre las condiciones analizadas.

El segundo efecto, y que se revela como el más importante, se debe a que mayores cantidades de hidrocarburos son vaporizadas a lo largo del lecho al aumentarse $F_{H_2}^0$ como se aprecia en la Tabla 1, sin embargo, la variación del caudal de hidrocarburos en fase vapor relativa al caudal total de vapor en las condiciones de entrada, $\Delta V_{HC}/V^0$, disminuye al aumentar $F_{H_2}^0$, lo que conduce a una menor disminución de $x_{H_2}^V$ a lo largo del lecho, como se aprecia en la Fig. 5.

Por otra parte, al vaporizarse una mayor cantidad de hidrocarburos la elevación de temperatura es mucho menor al aumentar $F_{H_2}^0$, como se aprecia en la Tabla 1. Este es un efecto perjudicial, ya que es menor el incremento en los coeficientes cinéticos, pero en general se revela que este es un efecto secundario y en definitiva está absolutamente sobre compensado por el efecto benéfico del incremento de $x_{H_2}^S$.

En resumen, el caudal molar de H₂ alimentado es una variable operativa de enorme importancia, tanto para el diseño como para la operación de un sistema de reacción como el aquí estudiado. Sin embargo, el análisis del efecto de su variación sobre el comportamiento del reactor no es obvio. De no haberse considerado la influencia del transporte de materia ni la elevación de temperatura, el efecto de $F_{H_2}^0$ no hubiese sido pronunciado, ya que solamente se manifestaría mediante la variación en X_{H_2} en la entrada del reactor. Asimismo, esta variación hubiese sido marginal para una mezcla con una composición algo diferente, donde solo los C₄ estuviesen presente, o sea sin compuestos C₂ y C₃, ya que en ese caso todos los hidrocarburos hubiesen tenido volatilidades similares y la mezcla H₂/HC se hubiese comportado prácticamente como un sistema pseudo-binario, con una composición de equilibrio de fases definida solo por P y T e independiente de X_{H_2} (Bressa, 2001).

3.2. Presión de operación

Una forma directa de incrementar la fracción de H₂ solubilizado en fase líquida es elevar la presión de operación. La presión parcial de la mezcla de hidrocarburos en las condiciones "base" (T = 313.16 K) es aproximadamente $p_{HC} = 7.5$ atm, en consecuencia, la diferencia con la presión total (P- p_{HC}) aproximadamente iguala a la presión parcial de H₂, p_{H_2} . Por lo tanto, un incremento en la presión de operación, por ejemplo de 12 atm a 15 atm, provoca un marcado incremento en p_{H_2} . En forma directa incrementa el valor de equilibrio en fase líquida, $x_{H_2}^I$, y las fracciones de H₂ en el seno del líquido y en la superficie del catalizador, como se aprecia en la Fig. 6.

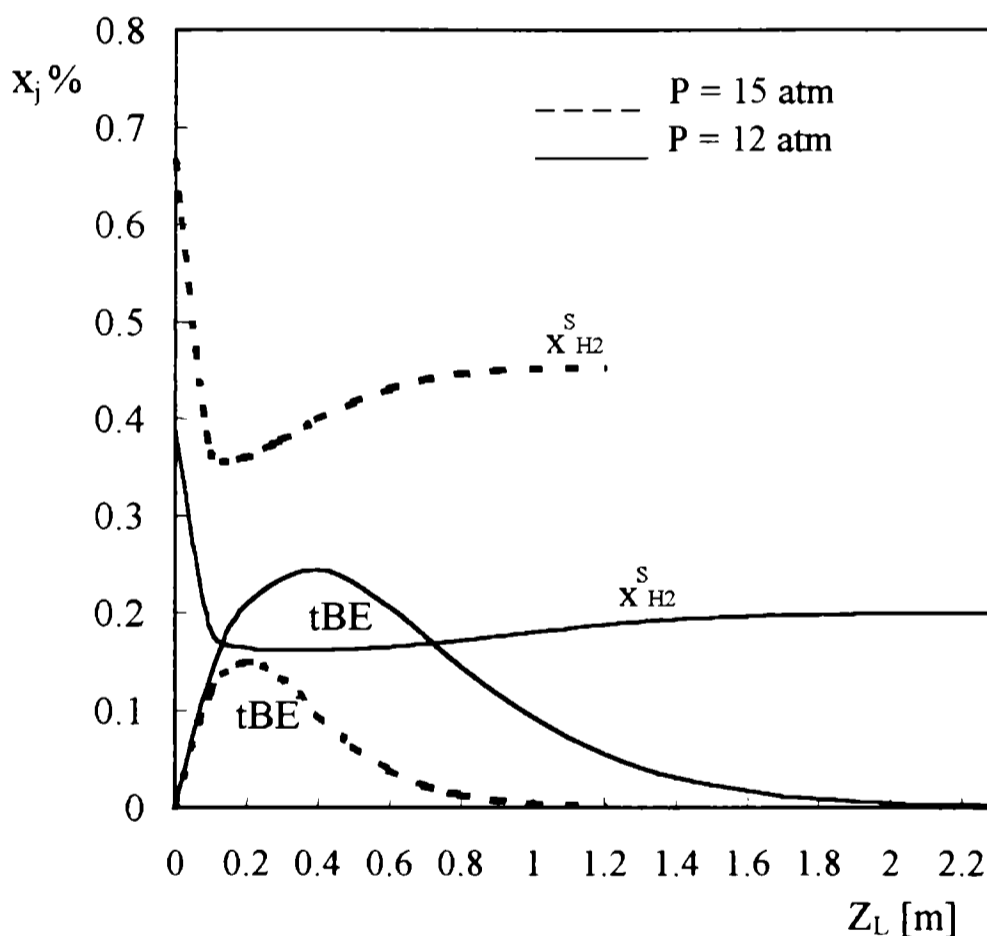


Figura 6: Influencia de la presión total de operación sobre los perfiles de la fracción molar de H₂ (en la superficie del catalizador) y de la fracción molar de *trans* 2-buteno.

Otro efecto del aumento de la presión total de operación se aprecia a lo largo del lecho. Al aumentarse la presión total se restringe la vaporización de hidrocarburos, se produce un mayor aumento de temperatura a lo largo del lecho, pero con una menor disminución de la fracción molar de H₂ en fase vapor. Estas observaciones se ejemplifican en la Tabla 2, que indican la

variación de tres relaciones entre la entrada y la salida del lecho para las dos presiones de operación analizadas.

Tabla 2: Influencia de la presión total sobre el comportamiento del reactor.

Variación Entrada-Salida	P = 12 atm	P = 15 atm
ΔV_{HC}	0.6807 mol / s	0.0774 mol / s
ΔT	10.6 K	13.2 K
$x_{H_2}^{V,e} / x_{H_2}^0$	0.4051	0.5093

La elevación en la fracción molar de H₂ en la superficie del catalizador, $x_{H_2}^S$, que afecta directamente las velocidades de hidrogenación, así como el mayor incremento de temperatura, aunque su aporte sea marginal, son efectos que conducen a que se pueda alcanzar la especificación de insaturados con menores masa de catalizador al aumentar la presión de operación. Nuevamente, como se observa en la Fig. 6, la fracción molar de trans 2-buteno se mantiene en niveles mucho menores al incrementarse la presión total de operación, por la mejora en la selectividad hacia n-butano en el consumo de 1-buteno. Ya se ha visto que esta situación mejora el comportamiento del reactor. La consecuencia de todos estos efectos benéficos, es que se alcanza la especificación de impurezas con aproximadamente un 50 % menos de masa de catalizador, lo cual se visualiza en el punto donde finaliza cada curva en la Fig. 6, al incrementarse de 12 a 15 atm la presión total de operación. En forma equivalente, esta conclusión se puede visualizar como la posibilidad de incrementar el tiempo de operación de una masa dada de catalizador.

A partir de los resultados presentados se puede concluir que un incremento entre 0 a 1 atm por sobre la presión de vapor de los hidrocarburos tendrá un significativo efecto sobre la cantidad de catalizador requerida para alcanzar la especificación de impurezas o sobre el tiempo en servicio de una carga dada de catalizador, teniendo en cuenta que este pueda sufrir un proceso de desactivación. Obviamente, al trabajar a mayores presiones totales se incrementarán los costos. Sin embargo, en los niveles analizados, los costos fijos no deberán variar fuertemente aunque si se verificará un incremento en el costo operativo. No obstante esta desventaja, la posibilidad de mejorar significativamente el comportamiento del reactor al incrementarse las velocidades de hidrogenación con un aumento de la presión total de operación debe considerarse una alternativa de gran interés para la operación de la planta, ya que siempre es esperable una

desactivación del catalizador. Los resultados que se presentarán en la próxima sección valorizan en forma adicional esta alternativa en la operación del reactor.

3.3. Temperatura de alimentación

La incidencia de una modificación de la temperatura sobre el comportamiento del reactor se puede analizar teniendo presente que influye sobre dos aspectos del sistema. Por una parte, un aumento de temperatura produce un incremento en los coeficientes cinéticos; por otra parte, un aumento de temperatura incrementa la cantidad de hidrocarburos volatilizada, lo que produce una disminución en la fracción molar de H₂ en fase vapor y por consecuencia en $x_{H_2}^S$, lo cual disminuirá las velocidades de hidrogenación. En consecuencia, como se presentan dos tendencias contrapuestas, la respuesta definitiva solo puede surgir a partir de un análisis cuantitativo.

Tabla 3: Efecto de la temperatura de alimentación sobre el comportamiento del reactor.

T ⁰ [K]	Salida del reactor (ppm de insaturados)	ΔT [K]	V ⁰ _{HC} [mol / s]	ΔV _{HC} [mol / s]
303.16	1.5	12.92	0.854	0.137
313.16	20.0	10.60	1.592	0.681
323.16	265.0	6.57	3.582	1.542

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos variando la temperatura de alimentación en ±10 K a partir del valor del caso base, que es T⁰=313.16 K. La concentración de insaturados en la salida del reactor, expresada como ppm, aumenta aproximadamente un orden de magnitud cuando la temperatura de alimentación se incrementa en 10 K. El fuerte incremento en V_{HC} que se produce al aumentar la temperatura de alimentación, no solo en el valor de ingreso de V_{HC}, sino también a lo largo del reactor como indica la última columna de la Tabla 3, causa una dilución muy fuerte del H₂ en fase vapor y por consiguiente baja $x_{H_2}^S$ en un nivel tal que supera cualquier mejora originada en un aumento en los coeficientes cinéticos. Asimismo, y a la inversa de lo visto al aumentar la presión total, al disminuir $x_{H_2}^S$ se produce una disminución de la velocidad de hidrogenación de 1-buteno, pero no se ve afectada la velocidad de isomerización a 2-butenos, lo que conduce a un aumento de los mismos y por lo tanto a tener que eliminar los insaturados con menos velocidad de reacción. En conclusión, un aumento de temperatura resulta

netamente perjudicial para el comportamiento del reactor y por lo tanto no aparece como una variable a modificar a efectos de recuperar la actividad cuando se produce la desactivación del catalizador.

Los resultados obtenidos surgen del impacto que tiene un aumento de la temperatura sobre el proceso de vaporización y sobre las constantes específicas. La variación de estas últimas está determinada por su energía activación, en consecuencia, resulta de interés analizar el comportamiento del sistema si se empleasen otros catalizadores, con diferentes energías de activación. Para llevar a cabo un análisis paramétrico se supuso que las energías de activación de todas las reacciones eran iguales y se modificaron los factores preexponenciales de las constantes específicas, de tal forma que cada constante específica mantuviese el valor a 313.16 K, la temperatura de entrada en las condiciones "base", independientemente de la energía de activación.

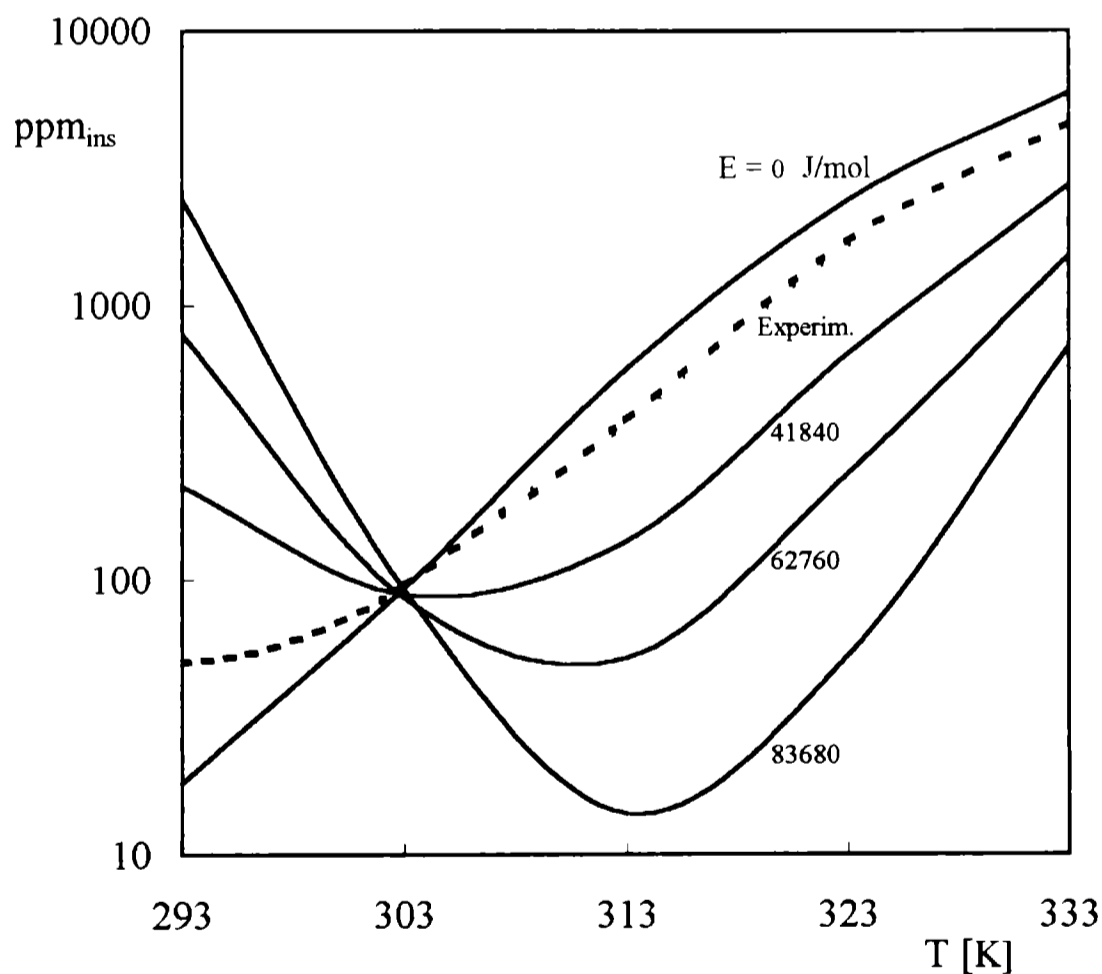


Figura 7: Influencia de la temperatura de alimentación sobre el comportamiento del reactor (expresado como la cantidad total de insaturados a la salida) para cinco niveles de energías de activación.

La concentración de insaturados totales a la salida de un lecho de $Z_T=1.4$ se grafican en la Fig. 7 en función de la temperatura de entrada al reactor, T^0 , para diferentes valores de la energía

de activación E. Se han representado únicamente valores de T^0 superiores a 293 K (20 °C), ya que valores por debajo de la temperatura ambiente no resultan razonables. Se incluyen las curvas para los valores experimentales de energía de activación indicados en la Tabla 2 Cap. I así como para $E=0$. Este último valor se incluye para ejemplificar la situación límite que refleja exclusivamente el efecto de T^0 sobre la dilución del H₂ en la fase vapor.

Para cualquier valor de E mayor que cero se encuentra un rango, a bajas temperaturas, en el cual un incremento de T^0 produce un efecto favorable, disminuyendo la cantidad de insaturados a la salida del reactor, pero esta tendencia se revierte luego de un valor crítico, T_{crit}^0 , que aumenta al aumentar E.

El valor de T_{crit}^0 para el catalizador ensayado es bajo, del orden de 290 K, debido a que las energías de activación efectivas estimadas son bajas. Se aprecia en la Fig. 7 que el comportamiento global para valores de T^0 superiores a T_{crit}^0 no difiere demasiado del caso hipotético de $E=0$.

Dado que se ha señalado que el catalizador analizado estaría sujeto a fuertes resistencias difusionales, los valores de energía de activación presentados en la Tabla 2 Cap. I serían la mitad de los valores intrínsecos, los cuales tendrían valores del orden de 30000-40000 J / mol. De esta forma, la curva de $E=41000$ J / mol de la Fig. 7 estaría representando el comportamiento de un catalizador con las mismas características cinéticas del estudiado, pero sin limitaciones difusionales. El valor de T_{crit}^0 se incrementa hasta aproximadamente 303 K, pero aun en este caso el rango de valores de T^0 en el cual un aumento de temperatura resulta favorable al comportamiento del reactor, es muy limitado.

Los otros valores de E analizados son improbables para un catalizador de base Pd, pero resultan útiles para visualizar que la influencia final de la temperatura puede cambiar ya que depende del sistema analizado. Lo mismo puede señalarse, a pesar de que la tendencia general es invariable, para sistemas con una volatilidad más baja de los hidrocarburos, por ejemplo al trabajar a mayores presiones totales o con menor contenido de C₃.

En definitiva, el efecto de la temperatura sobre el comportamiento del reactor no se puede predecir sin pasar por un análisis cuantitativo. Para el sistema estudiado un incremento de temperatura, dentro de los límites de una operación industrial por sobre valores ambientales, resulta perjudicial para el comportamiento del reactor, por lo que se deben considerar la modificación de otras variables operativas, como la presión total de operación o el caudal molar de H₂, a efectos de mejorar la performance del reactor.

3.4. Fracción de insaturados en la alimentación

La influencia que tendrá sobre el comportamiento del reactor, y particularmente en alcanzar la especificación de insaturados, un aumento o disminución de la cantidad global de insaturados en la alimentación es casi obvia y no merece una consideración particular. En cambio, resulta de interés analizar como influye en el comportamiento del reactor una variación entre las cantidades relativas de insaturados, pero manteniendo constante la fracción molar total de insaturados en la entrada al reactor.

Los resultados obtenidos al cambiar las cantidades relativas de cada insaturado, partiendo de la relación del caso base de la Tabla 4 Cap. I, el cual se mantiene como punto de referencia, se presentan en la Tabla 4. Tres casos corresponden a un nivel "alto" de propeno y tres a un nivel "bajo" de propeno y para cada caso se modifican los niveles de 1,3-butadieno y 1-buteno. Las otras condiciones, temperatura, presión total y caudal de H₂, son las mismas que en la situación "base". Para analizar la incidencia de cada insaturado se debe tener en cuenta el esquema de reacción de la Tabla 1 Cap. I, la información cinética de la Tabla 2 Cap. I y, además, que la hidrogenación de cada doble ligadura tiene aproximadamente el mismo calor de reacción.

Tabla 4: Influencia de las cantidades relativas de impurezas sobre el comportamiento del reactor.

Caso	Insaturado en la alimentación al reactor (ppm)			Insaturados en la salida del reactor (Z _T =2.3 m) (ppm)			
	PE	BD	1BE	Total	PE	1BE	tBE
Base	4303.5	1696.8	7869.2	18.35	0	0.5	15.8
I	10295.1	0	3574.4	3.25	0	0.086	2.84
II	10295.1	1787.78	1787.78	8.25	0.04	0.21	7.03
III	10295.1	3574.4	0	21.17	0.17	0.53	17.36
IV	2058.28	0	11809.91	10.30	0	0.27	9.025
V	2058.28	5904.34	5904.34	151.35	0.17	3.65	122.27
VI	2058.28	11809.91	0	1466.70	13.56	34.88	1047.28

Una primera conclusión general de los resultados presentados en la Tabla 4 es que la cantidad relativa de cada tipo de impureza que ingresa al reactor tiene un impacto significativo sobre el comportamiento del mismo, ya que aunque se mantiene las cantidades totales de impurezas en el ingreso, la fracción de insaturados a la salida puede diferir hasta en casi tres órdenes de magnitud.

Del conjunto de resultados se desprende que la eliminación de insaturados se ve facilitada cuando aumenta la proporción de propeno y se ve altamente desfavorecida cuando aumenta la proporción de 1,3-butadieno. Esencialmente este comportamiento se debe a que el propeno, además de tener una velocidad de reacción relativamente alta, se convierte únicamente en propano, en cambio el 1,3-butadieno y el 1-buteno producen los 2-butenos, que son las sustancias más difíciles de hidrogenar.

Por otra parte, para eliminar la misma cantidad molar de 1,3-butadieno que de propeno o 1-buteno, aunque este siga la vía de la isomerización (esta etapa pone en juego muy poco calor de reacción) el calor de reacción es el doble. En consecuencia, al aumentar la fracción de 1,3-butadieno la generación de calor aumenta sensiblemente, provocando un mayor aumento de temperatura, pero esencialmente una mayor vaporización. La consecuencia de operar a mayores niveles térmicos, como se vio previamente (Fig. 7), conduce a una mayor disminución en la presión parcial de H₂ a lo largo del reactor. Los efectos que esta variación tiene sobre el comportamiento del reactor son claramente perjudiciales.

4. CONCLUSIONES

Los resultados alcanzados al analizar el comportamiento del sistema estudiado, empleando el modelo planteado y la información cinética obtenida, demuestran que las conclusiones esenciales del análisis realizado son:

- La hidrogenación de los 2-butenos, especialmente el trans 2-buteno, son las más lentas, lo que provoca que aproximadamente la mitad del lecho esté destinada a la eliminación de estos compuestos que, aunque pueden no estar presentes en la alimentación, son formados por hidrogenación del 1,3-butadieno e hidroisomerización del 1-buteno.
- Las limitaciones al transporte de materia en la interfase líquido-vapor del lado del líquido, son las más importantes y tienen un fuerte impacto sobre el comportamiento del sistema.
- La volatilidad de los hidrocarburos es de una importancia crucial, y probablemente el aspecto más distintivo del sistema. Al tratarse esencialmente de reacciones de hidrogenación, y por lo tanto exotérmicas y operarse en un lecho adiabático, el calor liberado por reacción es empleado solo parcialmente en la elevación de temperatura. Una parte significativa del mismo provoca la volatilización de los hidrocarburos, lo cual disminuye la fracción molar de H₂ en fase vapor y, por lo tanto, la fracción molar del mismo en la superficie del catalizador, afectando el comportamiento del sistema tanto por el impacto directo sobre la velocidad de reacción como por una modificación en la selectividad hidrogenación/isomerización del 1-buteno.

Estas características del sistema permiten explicar la influencia de las diversas variables operativas estudiadas, pero muestran una incidencia muy particular, que no resulta de un análisis elemental de la información disponible. En muchas situaciones, donde la modificación de una variable provoca efectos contrapuestos, solamente se puede alcanzar una conclusión definitiva mediante el resultado numérico.

De esta forma, variables operativas que son empleadas típicamente en un sentido en la mayoría de los reactores catalíticos, como un aumento de temperatura para compensar la desactivación del catalizador, fallarían absolutamente de emplearse en la misma forma en este sistema, ya que la volatilización de los hidrocarburos, con la consiguiente disminución en la fracción molar de H₂ en fase vapor, es mucho más perjudicial que el beneficio alcanzado por la elevación de los coeficiente cinéticos. Consecuencias similares se observaron al realizar un estudio paramétrico sobre la energía de activación, representando el posible comportamiento de otros catalizadores.

Se ha demostrado, en cambio, que la modificación de otras variables operativas, como un incremento en la presión total de operación o en el caudal molar de H₂ alimentado, sí pueden compensar la pérdida de actividad del catalizador.

Por otra parte, el análisis realizado demostró que, a pesar de mantenerse la cantidad total de insaturados alimentada, la calidad de los mismos tiene un impacto significativo sobre el comportamiento del reactor, resultando el propeno el más beneficioso para la operación del reactor y el 1,3-butadieno el más perjudicial.

PARTE II

ESTUDIO CINETICO DE LA HIDROGENACION SELECTIVA DE UNA MEZCLA DE 1,3-BUTADIENO – 1-BUTENO EN FASE LIQUIDA

III PARTE EXPERIMENTAL

1. INTRODUCCION

En este capítulo se describirán todos los aspectos experimentales involucrados en los ensayos para estudiar el comportamiento de catalizadores comerciales en base a Pd en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en presencia de n-butenos, particularmente de 1-buteno.

Dado que la reacción transcurre en fase líquida se optó por ensayos de tipo discontinuo, teniendo en cuenta los factores que se exponen en la sección 2.

El sistema experimental constituyó un aspecto muy importante en el programa de actividades llevado a cabo, dado que el mismo comprendió su instalación completa y el desarrollo de todo el protocolo experimental. En adición, la forma de instalar las muestras de catalizadores se reveló como un aspecto trascendente, que demandó probar con diferentes alternativas.

A partir de disponer de un reactor experimental tipo tanque agitado, se ensayó el uso de catalizador molido en suspensión (sistema “slurry”), el uso de canastas rotativas y, finalmente, un sistema alojando el catalizador en un lecho externo al tanque agitado. En esta dos últimas opciones, los catalizadores fueron ensayados en su tamaño original.

El sistema de lecho externo fue considerado el mejor, y con el mismo se llevaron a cabo la mayor cantidad de ensayos. Este sistema es descrito en detalle en la sección 3 y el desarrollo de los ensayos en la sección 4, postergándose para la sección 5 la discusión y comparación entre los distintos esquemas ensayados.

2. GENERALIDADES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL Y MATERIALES PRINCIPALES

Dado que las reacciones catalíticas a estudiar se llevan a cabo en fase líquida, se decidió montar un sistema de reacción experimental que operara en forma discontinua con respecto a la mezcla de hidrocarburos.

Las consideraciones realizadas fueron de tipo presupuestario y operativo. Las cantidades estimadas de reactivos y el tiempo global de los ensayos resultan muy inferiores para una operación discontinua en comparación con una continua, en base a la obtención de la misma cantidad de información. Esta conclusión resulta de considerar que una misma muestra permite obtener información a una gran variedad de niveles de conversión en el sistema discontinuo, mientras que en el sistema continuo se deben realizar una secuencia equivalente de operaciones con distintos niveles de caudal de alimentación de reactivos.

Por otro lado, el sistema continuo requiere de instrumental para medición y control de caudal en cada línea de los componentes alimentados, mientras que el sistema discontinuo permite la carga secuencial de reactivos, minimizando la cantidad de instrumental.

El componente primario del sistema de reacción empleado es un tanque de 100 ml de capacidad nominal con una turbina impulsada mecánicamente. Este tanque aloja el lote de mezcla reactiva de hidrocarburos y se encuentra conectado a una línea de suministro de H₂ (calidad 99.999 %), que permite el ingreso al sistema de este gas durante la experiencia en cantidades suficientes para mantener constante la presión total del sistema. Por lo tanto, de las sustancias participantes en la reacción, el H₂ constituye el único componente con adición sostenida. Dado que las experiencias son realizadas a temperatura constante, en niveles entre 25 y 50 °C, la presión parcial de la mezcla de hidrocarburos también se mantiene esencialmente constante y como consecuencia la presión parcial de H₂ (p_{H2}) también resulta constante. Fueron realizados ensayos, en distintas instancias de este estudio, con p_{H2} desde 0.2 atm hasta 8 atm.

Los hidrocarburos no saturados empleados en los lotes a procesar fueron 1,3-butadieno (BD) y 1-buteno (1BE), ambos de calidad 99.0 %, provistos en sendos cilindros de 1 kg como gas licuado.

Atentos al sistema de reacciones esperables cuando no existen compuestos acetilénicos en la mezcla de reactivos, que se muestra en la Fig. 1 (Derrien ,1986), podemos apreciar que la presencia inicial de BD permitirá la aparición de todas las especies. Por otro lado considerando que las reacciones de isomerización entre los n-butenos desfavorecen ampliamente al 1-buteno,

la presencia del mismo generará la aparición apreciable de cis 2-buteno (cBE) y trans 2-buteno (tBE) y la ocurrencia de las tres reacciones de hidrogenación. Por lo tanto, y teniendo en cuenta que las hidrogenaciones de cBE y tBE son de importancia secundaria en condiciones prácticas de un proceso de hidrogenación selectiva, se confinó este estudio a mezclas iniciales de BD y 1BE. Se recuerda que las reacciones de isomerización 7, 8 y 9 en el esquema de la Fig. 1 requieren de la presencia de H_2 (como fuera explicado en el Cap. I sección 2.2.1 Parte I), por lo que se las reconoce como reacciones de hidro-isomerización.

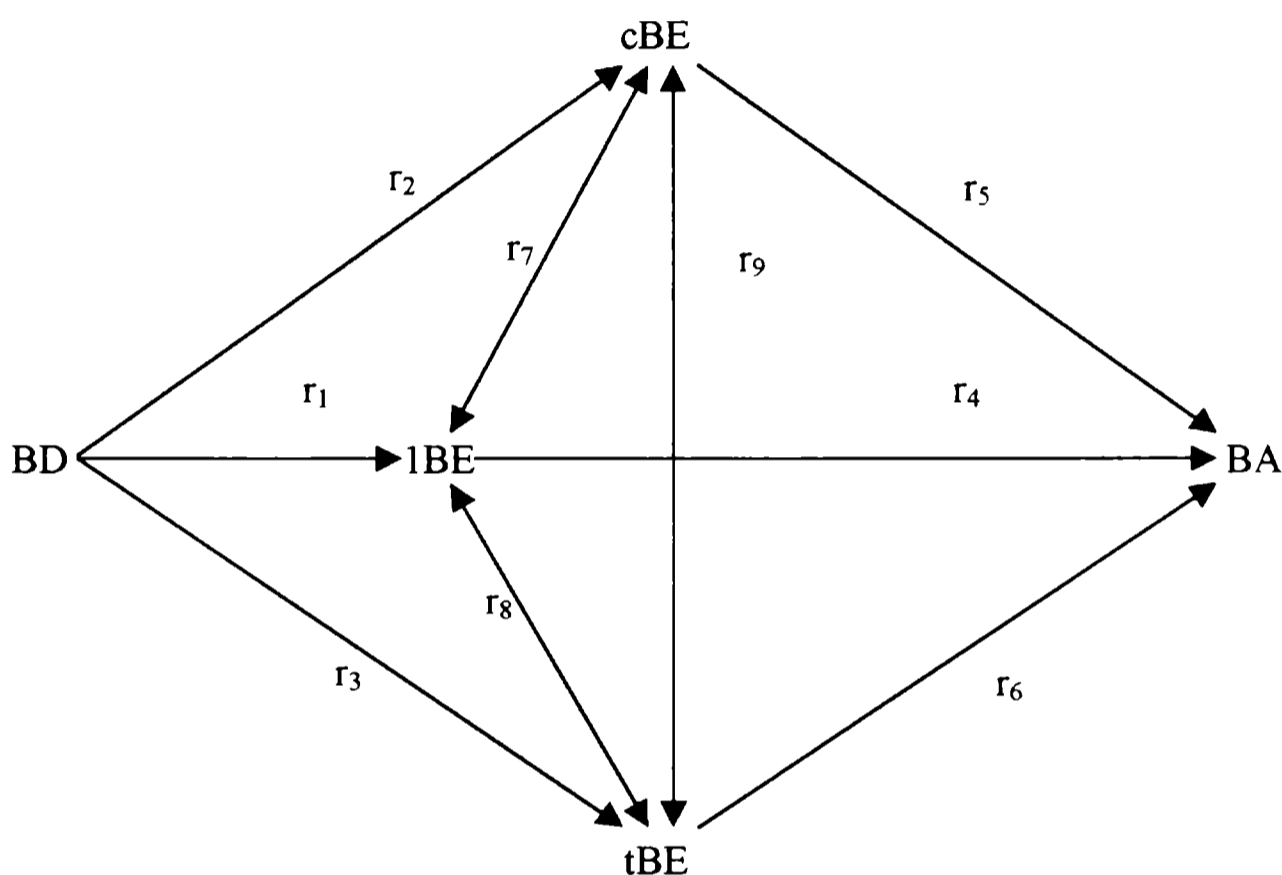


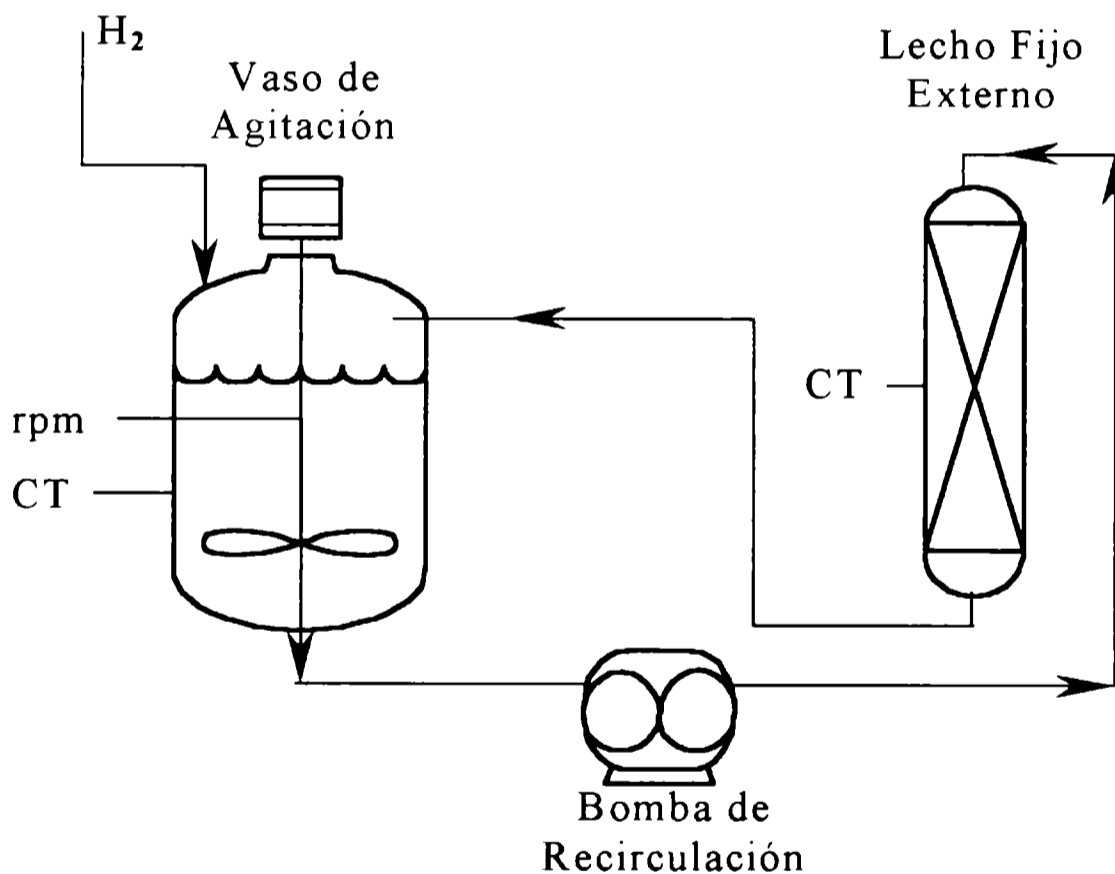
Figura 1: Esquema del sistema de reacción

Debido al hecho de que el BD constituye una impureza, su composición molar inicial en el lote nunca superó 3 %. Contenidos iniciales de 1BE de hasta 16 % fueron ensayados. Este es el nivel usual en cortes industriales ricos en olefinas C_4 y como se explicará con posterioridad, mayores concentraciones tampoco brindan información adicional.

Para completar la solución de hidrocarburos se empleó n-hexano (97 % HPLC) como solvente inerte. El uso de un solvente líquido en condiciones ambientales facilita significativamente la carga inicial de BD y 1BE y permite recoger muestras para análisis en estado líquido y mantenerlas (con las precauciones que se detallan en la sección 4.3.) hasta su procesamiento cromatográfico.

El último componente empleado para generar los lotes fue propano (calidad 99.99 %, provisto en cilindros como gas licuado). El mismo fue empleado para incrementar la presión

parcial de los hidrocarburos en los ensayos donde se operó con p_{H_2} del orden de 1 atm o inferiores, agregando inicialmente la cantidad necesaria para alcanzar una presión total de al menos 2 atm. Se requiere este nivel de presión total para la extracción de muestras para análisis. Puesto que la mayor cantidad de propano incorporado se encuentra disuelto en el líquido, la extracción de muestras de fase vapor no altera su proporción en la mezcla de hidrocarburos y tampoco lo hace la extracción de muestras líquidas. Por lo tanto, su fracción molar en el líquido se mantiene prácticamente constante durante el ensayo y consecuentemente su presión parcial. Ello permite, en definitiva, que p_{H_2} resulte esencialmente constante, debido al control de la presión total. Cabe comentar que el agregado de un gas con escasa solubilidad antes del inicio de la operación (por ejemplo N_2) para alcanzar la presión total fue desestimado, puesto que la cantidad total de materia extraída para los análisis al cabo de una experiencia resulta significativa, lo que conducía a disminuir la presión parcial de N_2 y aumentar la de H_2 .



CT: Control de Temperatura
rpm: Control de velocidad de agitación

Figura 2: Esquema básico del equipo experimental

Una cuestión relevante en el estudio realizado fue la elección del modo de introducir en el sistema la muestra de catalizador. En la sección 5 se discutirá este aspecto en profundidad, comparando las distintas alternativas ensayadas. La decisión definitiva recayó en el uso de un

lecho externo al tanque agitado con recirculación de la mezcla reactiva, como se indica en el esquema de la Fig. 2, usando el catalizador en su tamaño original de presentación comercial. Este sistema resultó favorable respecto a las alternativas de uso del catalizador alojado en el recipiente de agitación, ya sea molido formando una suspensión o alojado en canastas rotatorias (sección 5).

En el sistema finalmente adoptado, la velocidad de recirculación de la bomba debe ser tal que permita una diferencia de composición despreciable entre la entrada y salida del lecho de catalizador y también que permita minimizar los efectos de transferencia de materia interparticular (efectos externos). En este esquema, las funciones del tanque agitado resultan la de alojar la mayor cantidad del lote reactivo, la de permitir la saturación del mismo con H₂ y el control de temperatura.

Se ensayaron cuatro variedades diferentes de catalizadores comerciales, cuyas denominaciones y características básicas se dan en la Tabla 1. Todos ellos poseen el depósito de Pd confinado en una delgada capa (tipo “egg-shell”). Las medidas del espesor de capa activa para los catalizadores CC y NM, fueron realizadas como se describe en Bressa (2001).

Tabla 1: Catalizadores comerciales estudiados y sus características.

Denominación	CC	NB	NM	AP
Geometría	esférico	esférico	esférico	cilíndrico
Tamaño promedio	2.34 mm	3.17 mm	3.17 mm	4.5 x 4.5 mm
Area específica (BET)	71 m ² /gr	-	-	2-5 m ² /gr
Volumen de poro	0.6 cm ³ /gr	-	-	-
Densidad	1.15 gr/cm ³	1.33 gr/cm ³	1.33 gr/cm ³	1.25 gr/cm ³
Metal activo	Paladio	Paladio	Paladio	Paladio
Contenido de Pd	0.2 % p/p	0.3 % p/p	0.3 % p/p	0.1 ± 0.03 % p/p
Espesor de capa activa	237.5 μm	-	100.0 μm	-

En la siguiente sección se describirán en detalle todos los componentes del sistema experimental definitivo.

3. DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO

Si bien se realizaron modificaciones intermedias, al detectar formas de operar más eficientes y con el fin de obtener mayor y mejor información, sólo se describe la configuración del equipo y el procedimiento finalmente adoptados.

Un esquema global del equipo se proporciona en la Fig. 3 . En primer lugar se describirán los componentes del circuito de recirculación (Fig. 2) y luego los correspondientes a las líneas de alimentación.

3.1. Componentes del circuito de recirculación

Tanque agitado, sus accesorios y su instrumentación

El tanque agitado empleado corresponde a un sistema comercial fabricado por Autoclave Engineers con vasos de 100 y 300 ml de capacidad nominal. El sistema está compuesto por el vaso y sus elementos internos, una manta de calefacción, el cabezal superior, el dispositivo de acople magnético del agitador, el motor de impulsión y una torre de control para la velocidad de rotación y para la temperatura.

En este estudio se trabajó con un vaso construido en aluminio, que guarda las características esenciales del vaso original de 100 ml, pero que introduce modificaciones para la extracción de una corriente líquida en su base. El esquema del mismo, sus elementos internos, así como las dimensiones principales se pueden apreciar en la Fig. 4.

La aspiración de la bomba del circuito de recirculación corresponde a la salida de la base del vaso. La salida de líquido es prevista en el sistema original a partir de un conducto interno de pequeño diámetro, que resultó inapropiado para aspirar el caudal recirculatorio empleado, debido al arrastre significativo de burbujas por la depresión ocasionada. La salida por la base elimina completamente esta dificultad. El disco que se indica en la Fig. 4 es perforado, permitiendo distribuir la aspiración sobre una superficie importante que evita la succión de burbujas.

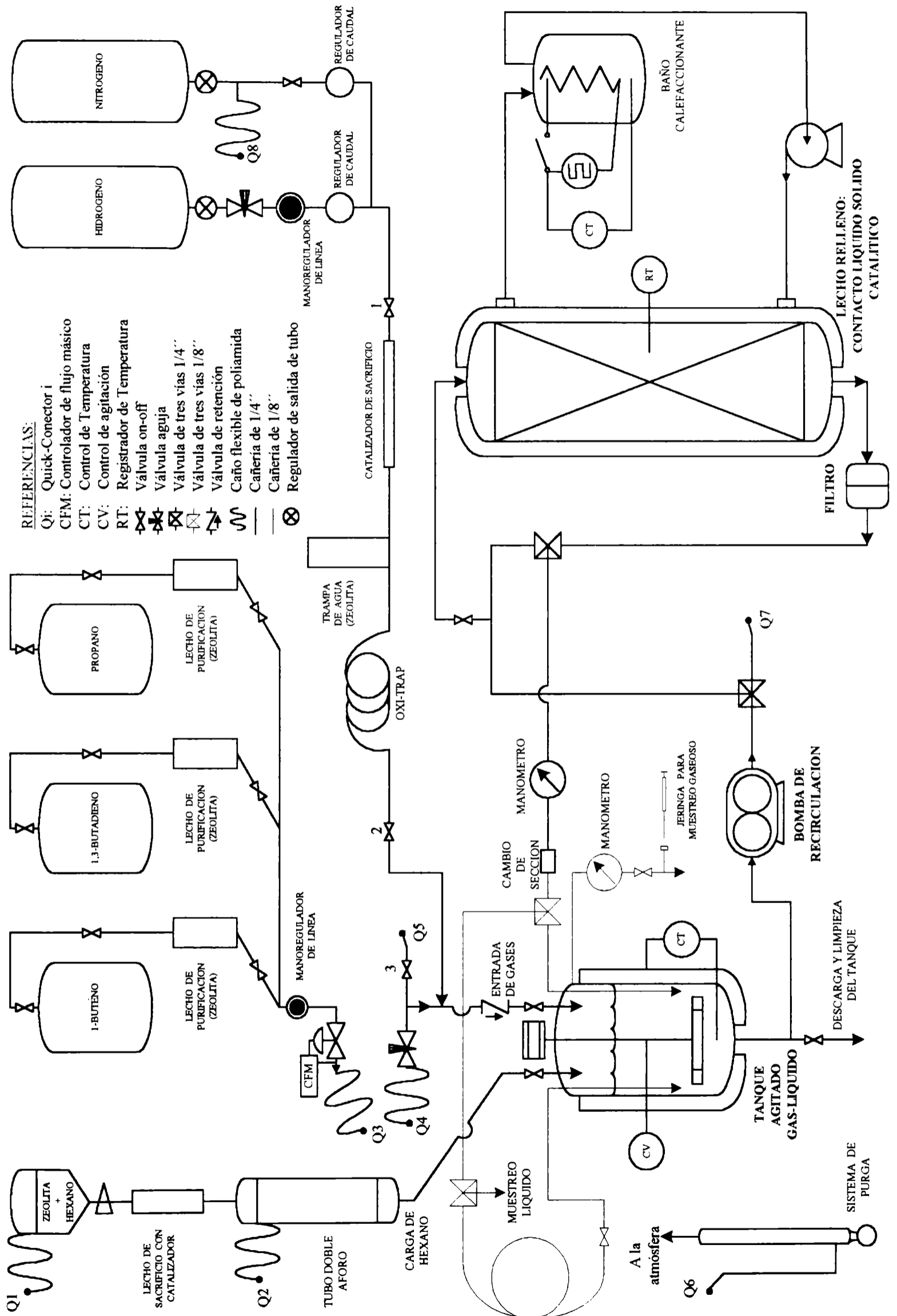


Figura 3: Esquema global del equipo experimental

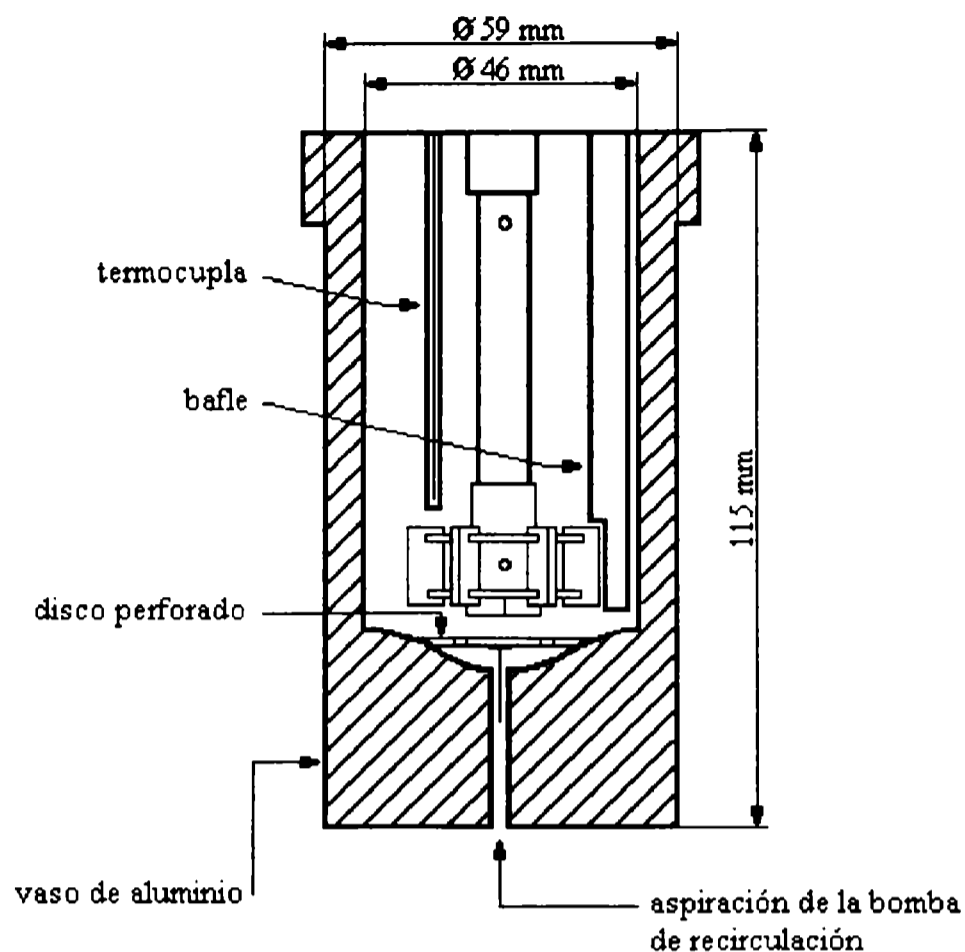


Figura 4: Esquema del tanque agitado, elementos internos, dimensiones principales.

Un esquema de la turbina de impulsión con sus dimensiones se da en la Fig. 5. El eje de la turbina es hueco (Fig. 6) y presenta dos orificios laterales, uno superior por sobre el nivel de líquido y uno inferior, al nivel de los dos discos sobre los que se montan las paletas. Al rotar la turbina, ambos discos conforman una cámara de depresión (por efecto de la fuerza centrífuga) con la consecuente aspiración del gas de la parte superior que es dispersado por el orificio inferior con un intenso burbujeo (acción que se esquematiza en la Fig. 6). Este es el mecanismo que permitirá mantener el líquido saturado con H_2 (Cap. IV, sección 3.1.).

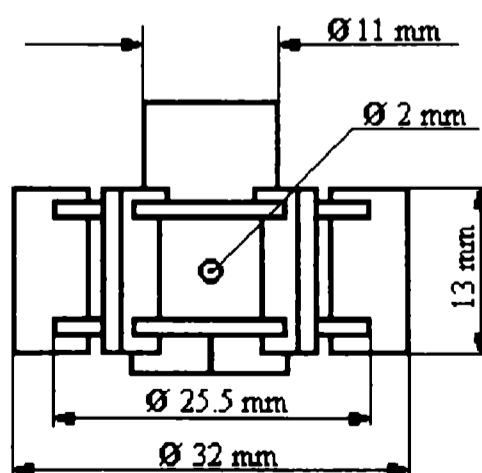


Figura 5: Vista frontal de la turbina de impulsión, dimensiones principales.

La turbina es accionada a través de un acople magnético con el motor impulsor, cuya velocidad (hasta 3000 rpm) es medida por un dispositivo basado en el efecto Hall y controlada automáticamente por medio de la torre de control. La manta de cerámica refractaria que contiene en su interior una resistencia eléctrica permite la regulación de temperatura del líquido en el vaso, también a través de la torre de control. Un serpentín en el interior del vaso (no indicado en la Fig. 4) permite la circulación de un fluido para intercambio térmico. Fue usado ocasionalmente con agua enfriada para favorecer la acción de control de temperatura.

Completa el conjunto de elementos internos del vaso un baffle vertical para impedir la formación de vórtices (Fig. 4).

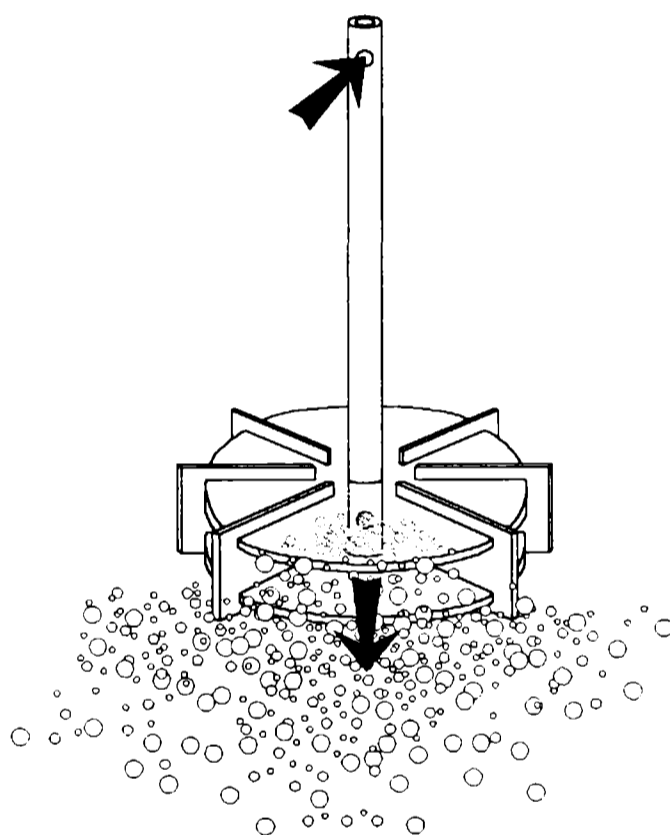


Figura 6: Esquema de la dispersión de gas por el agitador.

El cabezal del vaso contiene las conexiones para el acceso de fluidos, extracción de muestras del vapor y sistema de seguridad (disco de ruptura).

El lecho para muestra de catalizador

El lecho para las muestras de catalizador esquematizado en la Fig. 2, consiste en un tubo de ¼" nominal de acero inoxidable de 0.55 cm de diámetro interno y 22 cm de longitud, provisto de una camisa para la circulación de fluido de intercambio y un filtro instalado a la salida del mismo.

En la operación normal el líquido fluye en forma descendente. Debido a los altos caudales

recirculatorios, la temperatura en todo el interior del tubo (y particularmente en el lecho) puede considerarse uniforme. Esta temperatura es registrada por medio de una termocupla que se inserta en una vaina que alcanza el tercio superior del tubo. La misma debe resultar aproximadamente igual a la del vaso agitado, de manera de mantener las condiciones de saturación del H₂ y de favorecer la uniformidad de temperatura en el lecho. A tal fin se circula agua termostatzada (ver esquema en la Fig. 3) por la camisa y se mantiene el conjunto de tubo y camisa con aislación térmica.

El filtro a la salida del lecho (Fig. 3) tiene como objeto retener polvo que eventualmente se desprenda de las muestras de catalizador. Puesto que la cantidad de polvo acumulado no debe ser tal que tenga un efecto catalítico significativo, se controla la obstrucción del filtro, como se describe en la siguiente subsección.

La muestra de catalizador, del orden del gramo, se soporta sobre una malla metálica que se inserta en la conexión de salida.

Bomba de recirculación, sistema de tuberías y toma de muestras

El elemento que completa el circuito es una microbomba rotativa de dos lóbulos con acople magnético (Alltech). Se regula el caudal de líquido modificando la tensión de alimentación del motor de corriente continua que impulsa la bomba.

El valor operativo de caudal recirculatorio utilizado en los ensayos fue de alrededor de 700 ml/min.

El líquido aspirado del tanque agitado es bombeado a través del lecho y retorna al tanque por una de dos trayectorias alternativas, correspondientes a los tramos a la izquierda del punto “cambio de sección” en la Fig. 3, que se seleccionan mediante una válvula de tres vías.

La trayectoria directa es la de uso normal durante los ensayos, mientras que la trayectoria que contiene la válvula con la indicación “muestreo líquido” (Fig. 3) se emplea para la toma de muestras líquidas. A tal fin se desvía el retorno del caudal de recirculación permitiendo que el mismo arrastre el contenido residual del rulo esquematizado en la Fig. 3. Esto se logra en alrededor de tres segundos, luego de lo cual se retoma la trayectoria directa y se cierra la válvula “on-off” en el extremo de trayectoria de toma de muestras. De esta manera queda un pequeño volumen de líquido atrapado entre la válvula de tres vías de selección y la “on-off”. La longitud del rulo es tal que dicho volumen permite cargar un tubo *Ependorf* con la muestra líquida (aproximadamente 0.5 ml).

Se puede apreciar que el hecho de disponer el sistema de toma de muestras líquidas en el

circuito de recirculación permite que el tiempo de reacción asignado a la muestra resulte muy preciso (la incertidumbre se reduce a los pocos segundos de desvío por la trayectoria de toma de muestra) y prácticamente no se pierde materia porque se evita una acción de “purga” en la cámara de muestreo.

Las dos trayectorias alternativas están construidas con tuberías y accesorios de 1/8”, a diferencia del resto del circuito de recirculación constituido por elementos de 1/4”. Esta última medida se emplea para minimizar la pérdida de presión en el circuito, mientras que en las trayectorias de descarga se pretende minimizar el volumen del tramo de muestreo y para la trayectoria directa se pretende ocasionar una pérdida de carga tal que sea adecuadamente registrada por el manómetro a la derecha del punto “cambio de sección” en la Fig. 3. La diferencia de presión entre la lectura del mencionado manómetro y la del tanque agitado fue correlacionada con el caudal recirculatorio, lo que permite controlar que durante los ensayos el caudal se mantenga al nivel deseado. De no ser así, una disminución indica una oclusión del filtro instalado para retener el polvo de catalizador o un funcionamiento anómalo de la bomba.

Las tuberías y accesorios empleados en el sistema son de acero inoxidable o de poliamida.

Como se puede apreciar en la Fig. 3, el sistema de tuberías del circuito de recirculación permite un “by-pass” que, mediante la manipulación correcta de las válvulas, conduce la recirculación del contenido del tanque por una trayectoria que evita su pasaje por el reactor. Esta alternativa se emplea para que antes de poner en contacto la mezcla reactiva con el catalizador (inicio de la reacción) todo el circuito y sus elementos hayan alcanzado una temperatura uniforme (esta condición se alcanza independientemente para el lecho catalítico mediante el pasaje de agua termostatizada por la camisa).

Durante la operación también se extrae un cierto número de muestras de la fase vapor sobrenadante en el tanque, con el propósito principal de monitorear la proporción de H₂ y con ello evaluar la constancia de su presión parcial. La extracción de las mismas se hace a través del cabezal del tanque agitado (ver Fig. 3), línea que también contiene el manómetro de lectura de la presión en el tanque.

3.2. Líneas de alimentación

Las líneas de alimentación al sistema corresponden a los hidrocarburos componentes del lote, reactivos (BD, 1BE), solvente (n-hexano), propano, y gases (H₂ y N₂). El N₂ (calidad 99.999 %) se emplea en la etapa previa de reducción del catalizador (sección 4.1.) y como gas inerte en operaciones de barrido del sistema.

Dado que estudios previos (Bressa, 2001) han demostrado que la presencia de vapor de agua mientras se lleva a cabo la operación ocasiona una pérdida de actividad del catalizador, se ha tenido especial precaución en eliminar su introducción en todas las líneas de alimentación. Asimismo, tampoco debe admitirse el ingreso de O₂, dado que los materiales estudiados catalizan la formación de agua a partir del H₂ presente en el sistema.

Se describen a continuación las principales características de cada línea de alimentación, cuyo esquema se proporciona en la Fig. 3.

Alimentación de gases, H₂ y N₂. Purga del sistema

Las líneas de alimentación de H₂ y N₂ comparten un tramo común (Fig. 3) con los elementos de purificación, que secuencialmente en la dirección del flujo son:

- Lecho de sacrificio (relleno con el catalizador CC, ver Tabla 1)
- Lecho de tamiz molecular de Zeolitas 4A (retención de humedad)
- Trampa de O₂ (óxido de manganeso) marca "All-Tech"

El lecho de sacrificio se instala para asistir a los restantes elementos, dado que cuando circulan H₂ y O₂ (como impureza) generan agua que queda adsorbida. Este lecho se recambia periódicamente, a la vez que el tamiz molecular y la trampa de O₂ se regeneran.

El resto de los accesorios de las líneas de alimentación de gases, indicados en la Fig. 3, son convencionales. El manoregulador en la línea de alimentación de H₂ es el elemento que permite controlar la presión total durante los ensayos.

La alimentación de gases cumple diversas funciones en la operación del sistema.

Por un lado, permite el acceso de H₂ durante el ensayo.

En segundo lugar, permite la purga de aire de todo el circuito de recirculación luego de que el mismo sea abierto, por ejemplo cuando se abre el tanque (para inspección) o el tubo para la muestra de catalizador (principalmente para la carga del mismo). Para este fin, la salida de los gases del sistema se realiza acoplando los conectores Q7 y Q6 (Fig. 3). La totalidad de los elementos pueden purgarse accionando adecuadamente el conjunto de válvulas, lo que permite hacer circular los gases en el mismo sentido que el descrito para el líquido o en sentido inverso.

La tercera función de los gases es generar una mezcla para la reducción "in situ" de las muestras de catalizador (ver sección 4.1.).

Alimentación de BD, 1BE, propano

Estos componentes son extraídos de sus envases en fase vapor y a la salida de cada uno se instaló un lecho de tamiz molecular 4A como trampa de humedad. Puesto que estos componentes nunca son alimentados simultáneamente, los mismos comparten un controlador de flujo másico (Fig. 3). La introducción de cualquiera de estos componentes al tanque agitado se realiza a través de los conectores rápidos Q3 y Q5 (Fig. 3).

Alimentación de n-hexano

Antes de cargar el n-hexano al tanque agitado se lo deja en la ampolla de decantación (Fig. 3) un tiempo mínimo de doce horas en contacto con tamiz molecular 4A, a fin de retener cualquier vestigio de H₂O, mientras que se hace pasar una corriente de H₂ con el objeto de eliminar aire. El tamiz molecular se regenera periódicamente. Asimismo, en su trayectoria hacia el tanque de saturación el n-hexano atraviesa un lecho de sacrificio con catalizador CC (Tabla 1), con el fin de retener impurezas.

La cantidad precisa de n-hexano a cargar al tanque se logra con el tubo de doble aforo esquematizado en la Fig. 3. La carga de este tubo desde la ampolla de decantación se realiza por gravedad, conectando ambos recipientes a través de los conectores rápidos Q1 y Q2 para desplazar el gas del tubo a la ampolla.

La carga al tanque agitado desde el tubo aforado también se realiza por gravedad; en este caso mediante los conectores rápidos Q2 y Q7 (Fig. 3) para desplazar el gas del tanque al tubo.

4. DESARROLLO DE LOS ENSAYOS

Cada ensayo puede llevarse a cabo con una muestra de catalizador ya instalada en el lecho fijo o bien con una nueva muestra. En este caso debe llevarse a cabo una pre-reducción suave de la muestra y una evacuación de la humedad de la misma.

Se describen a continuación los procedimientos de reducción, de los ensayos propiamente dichos y del procedimiento de análisis.

4.1. Reducción del catalizador y tamaño de muestra

Los catalizadores comerciales ensayados (Tabla 1) son reducidos como parte del proceso de manufactura. Sin embargo, se aconseja en todos los casos realizar previo a su puesta en servicio una etapa de reducción suave y eliminación de humedad “in situ”.

La temperatura de reducción recomendada es baja (50–150 °C) y tiene como objetivo eliminar una oxidación superficial de los microcristales dispersos en la capa activa de los catalizadores. Se emplearon las mismas condiciones para todas las muestras, consistente en pasar una corriente gaseosa de 130 ml/min con composición 78 % molar de N₂ y 22 % molar de H₂ a temperatura constante de 60 °C durante 9 hs. Este tiempo es conservativo y como tal se recomienda para asegurar la eliminación de humedad, más que para completar la reducción, la cual se lleva a cabo rápidamente.

Una vez instalada la muestra de catalizador en el reactor de lecho fijo, la operación de reducción suave se lleva a cabo alimentando la mezcla de H₂ y N₂ con la modalidad de purga descrita previamente (salida a través del acople Q6-Q7), permitiendo un flujo inverso (flujo ascendente en el lecho) al de la recirculación de líquido.

La masa de las muestras de cada catalizador utilizada fue elegida de tal forma de poder realizar un correcto seguimiento del proceso, permitiendo los tiempos necesarios para la extracción de muestras, pero sin llegar a tiempos de reacción extremadamente largos (tiempos normales de reacción se consideran en el rango de 2 a 4 horas). De esta forma, y teniendo en cuenta que siempre se operó con un volumen de mezcla líquida de aproximadamente 100 ml, la cantidad de muestra de catalizador resultó entre 0,2 y 1,0 gramos.

4.2. Procedimiento para los ensayos cinéticos

Las etapas para realizar una experiencia son:

- Barrido de todo el circuito de recirculación con H₂ o propano (este último si se planea operar con bajas p_{H2}).
- Admisión de n-hexano al tanque agitado.
- Arranque de agitación y bomba de recirculación
- Llenado del tubo catalítico con n-hexano, luego de lo cual se lo aísla recirculando por el by-pass del circuito.
- Admisión de reactivos (BD, 1BE) al tanque en forma secuencial.
- Arranque del sistema de calefacción en el tanque y circulación de agua termostaticada por la camisa del lecho. Se alcanza temperatura de trabajo.
- Admisión de propano al tanque hasta alcanzar presión parcial de hidrocarburos deseada.
- Admisión de H₂ hasta alcanzar presión total de operación.
- Toma de muestras iniciales en fase líquida y vapor.
- Arranque del ensayo cinético (tiempo cero) derivando la recirculación por el reactor.
- Toma de muestras según el programa estipulado.

Luego de finalizado el ensayo se descarga el líquido por la base del tanque, se barre todo el circuito con N₂ y se lo cierra con una sobrepresión de este gas de alrededor de 2 atm (para evitar introducción de aire) hasta el siguiente ensayo.

4.3. Análisis de las muestras

El análisis de las muestras líquidas permite evaluar la evolución de la composición del lote a lo largo del tiempo. Como se describe a continuación, cada análisis dura alrededor de 30 minutos, mientras que los intervalos de muestreo son entre 5 y 15 minutos. Por lo tanto, las muestras extraídas se conservan a -20 °C para minimizar la evaporación hasta el momento de ser analizadas. Debe mencionarse que la eventual vaporización de cantidades pequeñas no resulta significativa, dado que la volatilidad de los reactantes, todos ellos C₄s, es muy similar, por lo que su proporción relativa no resulta esencialmente alterada.

Para el análisis de las muestras líquidas se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con FID. El detector de ionización de llama se mantuvo a 150 °C. La separación de las especies de

trabajo (BD, 1BE, n-butano (BA), cBE y tBE) se realizó sobre una columna rellena con ácido pícrico al 0.19 % sobre graphpac gc 80/100 de 7 pies de longitud y diámetro 1/8". La columna se mantuvo a temperatura ambiente hasta la aparición del último componente (BD). Dado que el n-hexano es fuertemente retenido por el relleno de la columna, el mismo eluye a muy altos tiempos. Para evitar estas demoras se trabajó invirtiendo el sentido de circulación del carrier (H_2 a aproximadamente 23 ml/min) y elevando la temperatura de la columna hasta 90 °C (máxima temperatura de trabajo) mediante una rampa de 32 °C/min. De esta manera el tiempo total insumido por análisis resulta de alrededor de 30 min. Estos análisis son utilizados para determinar la proporción de compuestos de C_4 entre sí y no la composición global, puesto que el n-hexano se encuentra en gran exceso, con lo que su medida es poco fiable o bien directamente satura la señal del detector. Para relacionar con la composición global del sistema se emplea la composición inicial y el hecho de que la suma de compuestos de C_4 es conservativa.

La composición inicial del sistema se determina, por un lado, teniendo en cuenta las cantidades medidas que se introducen de n-hexano, de 1BE y de BD. Cuando se usa propano, se anota la presión total alcanzada cuando se completa la carga de este componente. Finalmente, se anota la presión total alcanzada cuando se habilita el H_2 (que resulta igual a la presión total del ensayo). Con estos datos y conociendo el volumen total del circuito de recirculación es posible establecer las cantidades y composición tanto de la fase vapor como de la fase líquida, planteando el equilibrio de fases. Este cálculo fue realizado empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong con reglas de mezclado MHSV (Dahl y colab.,1991) y parámetros UNIFAC modificado (Larsen y colab.,1987). Los resultados son reconfirmados con el análisis resultante de muestra en fase vapor antes de poner en contacto con el catalizador (el n-hexano se encuentra en fase vapor en proporciones adecuadas para su cuantificación cromatográfica). Cabe destacar que este cálculo proporciona el valor de fracción molar de H_2 disuelto en la fase líquida para las condiciones del ensayo.

Las muestras en fase vapor en el curso del ensayo cinético son procesadas en un cromatógrafo con detector de conductividad para monitorear la presión parcial de H_2 . A este fin se usa una columna rellena (VZ-10, 60/80, 7 ft x 1/8" a 50 °C usando N_2 como "carrier" a 30 ml/min) para detectar la cantidad de H_2 . Esta cantidad se la relaciona con la obtenida en idénticas condiciones con H_2 puro. El cociente multiplicado por la presión total permite evaluar la presión parcial de H_2 (p_{H_2}) en el sistema. La constancia de p_{H_2} resulta aceptable, salvo para los menores niveles ensayados (≈ 0.2 atm), en los que la variación relativa resulta significativa (Cap. IV, sección 3). Para las evaluaciones cuantitativas que se describen en el Cap. VII sección 5 se tuvo en cuenta la variación temporal registrada de p_{H_2} .

5. SELECCION DE LA CONFIGURACION EXPERIMENTAL

Si bien la configuración del sistema experimental descrita en las secciones precedentes fue con la que se llevó a cabo la mayoría de los ensayos realizados, la concepción original fue diferente. En esta sección se describirá como se alcanzó la configuración definitiva, especialmente en lo que concierne al modo de introducir en el sistema las muestras de catalizador. Se entiende que las conclusiones alcanzadas pueden resultar útiles para otros estudios catalíticos sobre catalizadores de tipo “egg-shell”.

La molienda de la muestra de catalizador y su introducción en el recipiente agitado, constituyendo un sistema “slurry”, está considerado como el método más usual para ensayar catalizadores en reacciones llevadas a cabo en fase líquida o en fase gas-líquida (Mills y colab.,1992). En consecuencia, los primeros ensayos fueron realizados trabajando con esta modalidad, para lo cual se molió el catalizador, seleccionándose partículas de un tamaño entre 500 a 700 μm . La muestra es introducida en el vaso que contiene el agitador descrito previamente (sección 3.1.) y luego de cargar los reactivos y alcanzar la temperatura deseada se presuriza el sistema lo más rápidamente posible con H_2 para dar inicio a la reacción.

Operando a velocidades de agitación superiores a los 600 rpm se halló una importante cantidad de polvo catalítico (aparentemente producido por atrición entre las partículas catalíticas y la turbina de agitación) adherido al cabezal del vaso, sitio en contacto solo con la fase vapor en operación. Este problema generó incertidumbre con respecto a si la reacción sucedía totalmente en fase líquida o si existía una contribución no despreciable en fase gaseosa.

Un análisis preliminar de estos ensayos también reveló la existencia de fuertes limitaciones difusionales dentro de la corteza activa de los catalizadores ensayados. Se estimó que para eliminar estos efectos difusionales el tamaño de las partículas debería reducirse a 10 μm o menos.

Sin embargo, se previeron ciertos problemas operativos al trabajar con estos tamaños de partículas. Por un lado, al realizar las extracciones de muestras líquidas se debería instalar en el interior del vaso un filtro adecuadamente diseñado para que retenga partículas tan pequeñas y permita el drenaje de muestra. Esto hubiera introducido complicaciones debido al reducido espacio libre disponible en el vaso. Por otro lado, se pensó que el problema de la adhesión de polvo en el cabezal del reactor hubiera sido aún más significativa. En adición, hubiera sido necesario disponer de un sistema no convencional para clasificar el catalizador molido a tales niveles de tamaño. Finalmente, también se previó que la recuperación del polvo para ser usado

en sucesivos ensayos hubiera resultado una operación muy delicada y tediosa.

Otra alternativa analizada fue la de realizar una molienda a tamaños más usuales, digamos del orden de 50-150 μm . En este rango, los efectos difusionales no se eliminarían, pero al menos hubiesen resultado atenuados. No obstante, el principal inconveniente previsto fue que este rango de tamaños coincide con el espesor de capa activa. Por lo tanto, las partículas resultantes de la molienda presentarían una gran variedad de proporciones de capa activa y material inerte, y también diferentes configuraciones geométricas. Esta situación introduce incertidumbre respecto al efecto de las resistencias difusionales aún existentes, que a la postre se transferirá al análisis de los resultados obtenidos y a la estimación de los parámetros cinéticos.

Debido a los inconvenientes comentados, directamente se prefirió trabajar con las pastillas en su tamaño original.

El hecho de trabajar con el catalizador en su configuración geométrica original tiene la ventaja de que las velocidades de reacción observables serían las mismas que cuando el catalizador se emplea en escala comercial. Sin embargo, el propósito del estudio llevado a cabo es investigar el comportamiento intrínseco de los catalizadores, por lo que se presentan efectos adversos. Por un lado, es necesario modelizar el fenómeno de reacción y difusión simultáneo, lo cual, más allá de la complejidad que involucra, tiene como consecuencia introducir la propia incertidumbre del modelado difusivo, que se transferirá a los valores de los parámetros cinéticos intrínsecos a ajustar. Además, puesto que el proceso combinado de difusión-reacción debilita la sensibilidad de los cambios observados (variaciones de composición de la solución) respecto a los parámetros cinéticos intrínsecos, los errores experimentales amplifican la incertidumbre de los valores ajustados.

Asumiendo las mencionadas prevenciones, se probaron dos configuraciones para el uso de las pastillas enteras. En uno de los sistemas, el catalizador es alojado en el vaso en canastas rotatorias y el otro sistema corresponde al uso del lecho externo, que fuera descrito a lo largo de este capítulo.

Para montar las canastas en el primer sistema se construyó un dispositivo para sustituir la turbina original del tanque agitado (Fig. 5), tal como se indica en la Fig. 7, que permite instalar cuatro canastas.

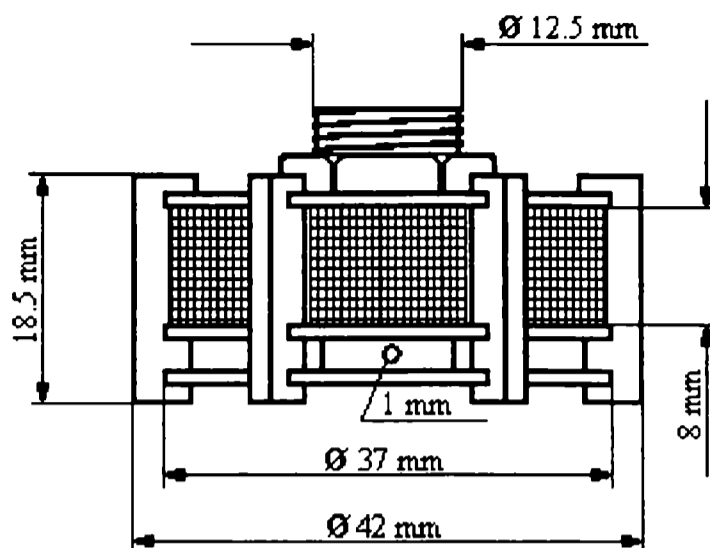


Figura 7: Vista frontal del dispositivo de canastas rotatorias, dimensiones principales.

El dispositivo introduce dos cámaras. La primera, comprendida entre los dos discos inferiores cumple la función de dispersar el gas, tal como se describiera en la sección 3.1.

La segunda cámara aloja cuatro canastas, con el disco superior perforado para permitir el acceso del líquido en el interior de las canastas (Fig. 8). Las dimensiones externas de este dispositivo resultan algo superiores a las de la turbina original y fueron las máximas permitidas por el tamaño del vaso y por la presencia de los restantes elementos internos. Las cuatro canastas (cada una de dimensiones 8.5 mm en dirección radial, 11 mm en dirección tangencial y 8 mm de altura) permiten alojar hasta alrededor de 1.5 gr de catalizador, cantidad suficiente para los ensayos. Para cargas de catalizador menores, se completó el volumen de las canastas con esferas de vidrio, de manera de evitar el movimiento de las partículas en el interior de las canastas al ser rotadas.

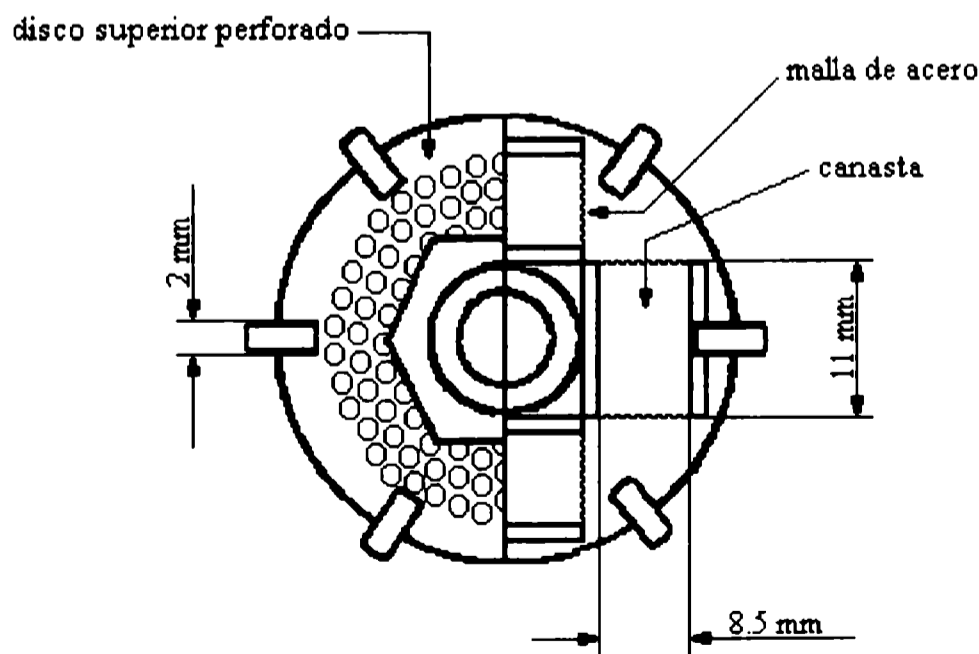


Figura 8: Vista superior del dispositivo de canastas rotatorias, dimensiones principales.

Las canastas fueron construidas en malla de acero y el resto del dispositivo en bronce.

Las primeras experiencias realizadas revelaron, por un lado, que no se encontraba polvo adherido en el cabezal del vaso, por lo que este problema evidenciado por el sistema “slurry” se superó. No obstante, ensayos replicados recambiando en cada uno la muestra de catalizador no mostraron una reproducibilidad satisfactoria.

La razón de este comportamiento puede explicarse a partir de la comparación con ensayos equivalentes realizados con el lecho externo. En la Fig. 9, se muestra la evolución del consumo de 1BE (único reactivo empleado en estas experiencias) respecto del tiempo de reacción para ambos sistemas. Resulta claro que en los ensayos (dos replicados con la misma muestra de catalizador) usando las canastas rotatorias se obtiene una velocidad de consumo de 1BE significativamente menor que para el lecho externo.

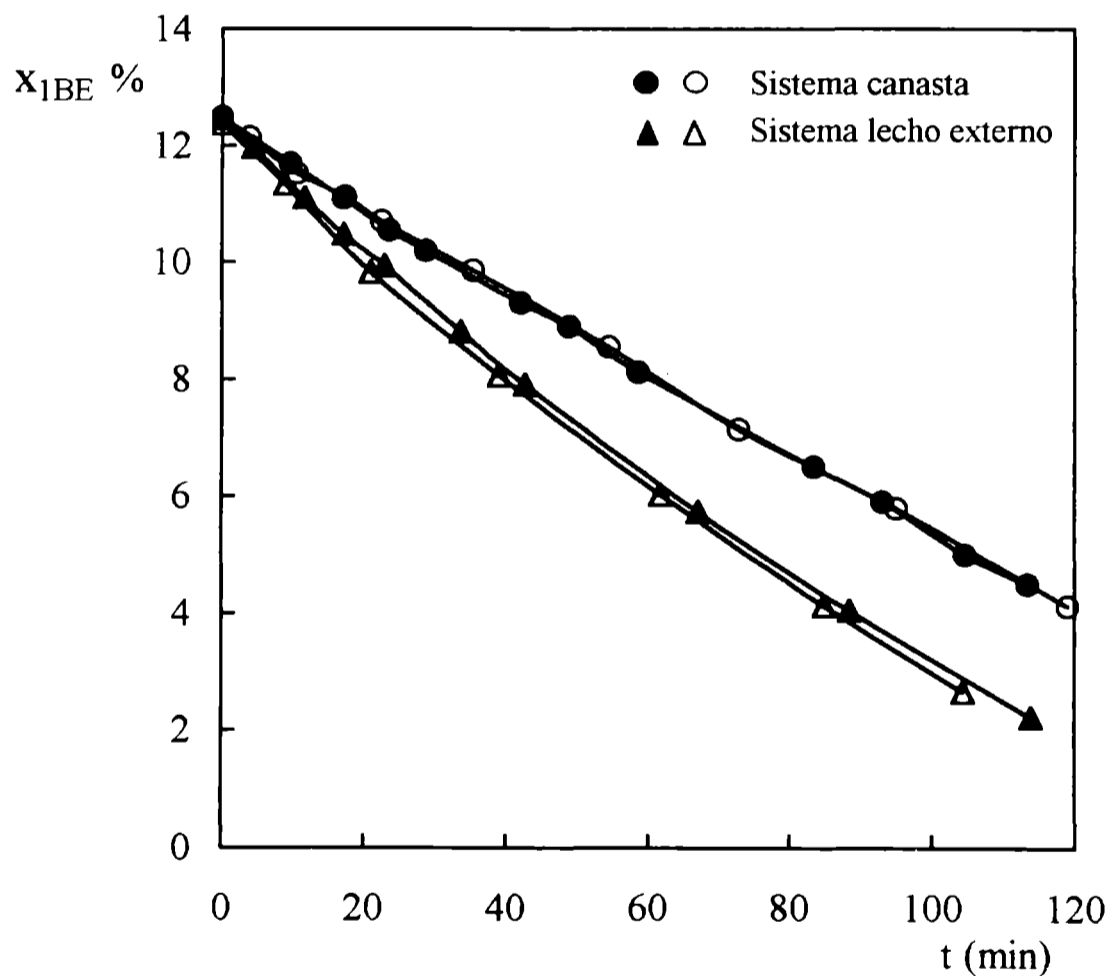


Figura 9: Fracción molar de 1BE respecto del tiempo de reacción para los sistemas canasta y lecho externo (catalizador CC, $M_c = 1.0$ gr, $T = 40$ °C, $p_{H_2} = 0.8$ atm, $P_T = 2.0$ atm, $X_{1BE,0} = 0.124$, velocidad de agitación 2000 rpm)

La interpretación de esta diferencia se realizó en base a la existencia de una caída de concentración de los reactivos (1BE e H_2) en el interior de la canasta respecto a los valores en el seno del líquido, ocasionada por dificultades en la irrigación. Esta interpretación es cuanto

menos factible, si recordamos que un espesor de capa activa en el interior del catalizador del orden de 100-200 μm ocasiona fuertes efectos difusionales. Aún teniendo en cuenta la diferencia entre los coeficientes de difusión efectivos (en el interior de la capa) y la difusividad ordinaria (en el exterior de las pastillas), se debería esperar que los valores de espesor de la película externa tengan que ser un orden de magnitud menor para evitar caídas de concentración. Para las pastillas de alrededor de 2 mm de diámetro, tales valores de espesor resultan equivalentes a un número de Sherwood del orden de 100. Si bien este es un valor alcanzable en la práctica, puede considerarse como elevado y solo obtenible en sistemas muy bien irrigados.

El trabajo de Pereira y Calderbank (1975) resulta muy útil para una mejor interpretación de las limitaciones de transferencia. Ellos ensayaron diferentes configuraciones de canastas y concluyen que el coeficiente de transferencia de materia decrece significativamente con el número de estratos de partículas que aloja una canasta en dirección tangencial, debido a la dificultad creciente de pasaje del fluido, siendo por lo tanto óptimo el sistema con una sola capa, tal como fue descrito por Carberry (1964) en su trabajo pionero introduciendo el reactor de canastas rotatorias.

En el dispositivo empleado, cada canasta aloja aproximadamente 50 partículas, conformando cuatro a cinco estratos sobre la dimensión tangencial (11 mm), lo que resulta considerablemente desfavorable. Un remedio obvio hubiera sido disminuir el espesor de las canastas para que alojen un solo estrato de partículas, y aceptar el incremento de tiempo en los ensayos, resultante de la disminución de la masa de catalizador.

Sin embargo, otro inconveniente surge claramente del trabajo de Pereira y Calderbank (1975). La pequeña dimensión del dispositivo construido (el lado interno de las canastas se encuentra a aproximadamente 5 mm desde la superficie del eje de mando de la turbina y el lado extremo de las canastas esta a alrededor de 15 mm de este eje) hace que las velocidades tangenciales sean relativamente pequeñas y altamente variables desde la posición radial externa a la interna. Pereira y Calderbank (1975) demostraron que el coeficiente local de transferencia de materia decrece fuertemente al disminuir la posición radial, consecuencia directa de la reducción de la velocidad tangencial. Este inconveniente es insalvable, puesto que radica en las dimensiones del tanque agitado disponible.

Aceptando las limitaciones del transporte externo de materia y las esperables variaciones locales dentro de las canastas (de acuerdo a Pereira y Calderbank, 1975), el uso de material inerte y el reducido número de partículas en cada canasta hacen muy factible que las diferencias aleatorias de configuración resultantes al recargar las canastas con distintas muestras de catalizador se vean reflejadas en la falta de reproducibilidad observada, como se indicara

previamente.

Dados los buenos resultados obtenidos con el sistema de recirculación y lecho externo, que se explicarán con mayor detalle en el siguiente capítulo, el mismo fue adoptado como sistema definitivo.

A fin de redondear un balance entre los sistemas de reacción, se debe señalar que el sistema con lecho externo requiere, respecto al sistema “slurry” o de canastas agitadas, la instalación del circuito de recirculación, la bomba y, obviamente, el lecho con su camisa para fluido termostatzado. Aún así, estos elementos adicionales introducen ventajas ya comentadas en la sección 3.1.: la recirculación permite minimizar el volumen de líquido total drenado para un correcto muestreo y el lecho externo permite acondicionar el sistema a las condiciones de reacción con comodidad e iniciar en forma nítida el comienzo de la reacción.

6. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha descrito en detalle la configuración experimental definitiva y el procedimiento desarrollado para la ejecución de las experiencias.

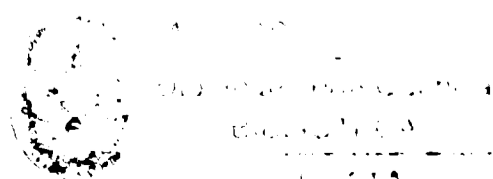
Gran parte de los detalles del equipamiento y del procedimiento han sido originados por la necesidad de evitar la presencia de vapor de agua y de oxígeno que se genera en el curso de las experiencias.

Un aspecto relevante para la adopción de la configuración experimental más apropiada fue el modo de alojar el catalizador. La realización de ensayos y su interpretación llevó a la conclusión de que el uso de un sistema con recirculación y lecho catalítico externo al tanque agitado (empleado como reservorio y para saturación de hidrógeno) fue el más adecuado.

Las alternativas de emplear el catalizador molido en suspensión (sistema “slurry”) y el uso de canastas rotatorias en el tanque agitado no resultaron convenientes para el ensayo de los catalizadores comerciales empleados. La principal causa estriba en las altas velocidades de reacción observadas que provocan fuertes efectos difusionales en la capa activa del catalizador y también promueven la posibilidad de significativas resistencias entre el líquido y la superficie externa de las pastillas.

Por este motivo, la posibilidad de eliminar resistencias a la transferencia de materia resultó solo factible con la operación en suspensión y moliendas muy finas de las muestras, alternativa desechada por las dificultades operativas que fueron previstas; en particular por la adhesión de polvo en el cabezal del tanque. El uso de partículas más grandes tampoco resultó conveniente por la heterogeneidad que las mismas presentarían como resultado de la molienda de las pastillas tipo “egg-shell”.

La conclusión alcanzada fue que el empleo del catalizador en su tamaño original resultaba la mejor opción, a expensas de afrontar el análisis de los procesos simultáneos de difusión y reacción a la hora de interpretar los resultados. De los dos esquemas ensayados para esta modalidad, el uso del sistema de canastas no resultó conveniente, por evidenciar limitaciones a la transferencia de materia hacia la superficie de las pastillas. Como resultará evidente de los resultados que se expondrán en el siguiente capítulo, las resistencias externas resultan insignificantes en el sistema de recirculación con lecho externo.



IV RESULTADOS Y DISCUSION

1. INTRODUCCION

En este capítulo se exponen las conclusiones de mayor significación alcanzadas a través de los ensayos llevados a cabo sobre muestras de catalizadores comerciales.

Un conjunto de ensayos es destinado a elegir uno de los catalizadores presentados en el Cap.III para llevar a cabo el estudio en forma pormenorizada.

También se presentarán los resultados de ensayos cuyo objetivo fue analizar si el equipamiento y el procedimiento experimental descritos en el Cap.III introducen limitaciones de transporte adicionales al nivel interno de las pastillas de catalizador. En este sentido, se estudia el proceso de disolución de H₂ en el tanque agitado, por un lado, y el intercambio de materia y calor en el lecho externo, entre fluido y superficie de pastillas.

La mayor parte de la discusión estará dedicada a analizar el comportamiento de los catalizadores comerciales. Teniendo en cuenta el esquema de reacciones posibles (Cap.III, Fig.1), se busca establecer la importancia relativa de cada una de ellas y el efecto de las condiciones de operación (composición y temperatura). Debido a su relevancia práctica, el énfasis será puesto en la relación de velocidades de consumo de BD y 1BE. Uno de los objetivos de este análisis es identificar variables cuya magnitud pueda ser determinante en la selectividad alcanzable. El análisis no será realizado empleando severidad cuantitativa, dado que lo que se pretende identificar son las tendencias evidentes que muestra el sistema reaccionante. Por lo tanto, se empleará el mínimo posible de apoyatura modelística y computacional.

También, se discutirán las implicancias previsibles de las principales conclusiones alcanzadas sobre la operación de unidades comerciales.

Finalmente, se expondrá el comportamiento observado de las muestras de catalizador en sucesivos ensayos, lo que resultará relevante para la modelización de la cinética catalítica, el transporte de materia en el catalizador y el sistema de reacción, labor que se desarrollará en los siguientes capítulos.

2. SELECCION DEL CATALIZADOR

Como se expresó en el Cap. III, sección 1, se dispusieron muestras de cuatro catalizadores comerciales. Puesto que se previó una importante cantidad de efectos a estudiar, se decidió elegir uno de estos catalizadores para llevar a cabo el grueso de los ensayos experimentales. A tal fin, el criterio de selección primario fue la selectividad que mostraran los distintos catalizadores, es decir la habilidad de los mismos para hidrogenar BD produciendo mínimas pérdidas de 1BE.

Los ensayos que se alcanzaron a realizar con muestras molidas en suspensión (sistema “slurry” descrito en la sección 5 del Cap. III) sirvieron para comparar tres de los catalizadores de la Tabla 1 del Cap. III, los denominados NB, NM y AP. Las condiciones de los ensayos fueron las que se listan a continuación,

- Velocidad de agitación: 800 rpm.
- Presión total de operación: 10 atm.
- Presión parcial de hidrógeno: 8.1 atm.
- Temperatura: 313 K (40 °C).
- n-hexano cargado: 80 ml.
- 1-buteno: cantidad necesaria hasta llegar a un 10 % molar.
- 1,3-butadieno: cantidad necesaria hasta llegar a un 1 % molar.
- Masa de catalizador: 0.2 gr molido a 500-700 μm .

Los ensayos que se reportarán corresponden a la primera experiencia llevada a cabo luego de reducir la muestra (sección 4.1. del Cap. III). Cabe aclarar que para los ensayos en la modalidad “slurry” no fue previsto un procedimiento para la recuperación de la muestra luego de descargar la suspensión, por lo que la misma fue desechada.

En la Fig. 1 se indica las conversiones de BD y 1BE,

$$X_j = (N_j^0 - N_j) / N_j^0, \quad j = \text{BD, 1BE}$$

a lo largo de las experiencias,

Juzgando por la velocidad de consumo del BD, el catalizador NB alcanza una conversión del 90 % en el orden de 70 a 90 minutos, como podemos observar en la Fig. 1, mientras que los catalizadores NM y AP tienen una actividad similar entre sí y apreciablemente menor que el NB, alcanzando una conversión del 90 % a tiempos algo mayores que 200 minutos. La ocurrencia de

valores negativos de χ_{1BE} a bajos tiempos de reacción se debe a que la velocidad de producción de 1BE a partir de BD alcanza a superar a su velocidad de consumo (isomerización a cBE y tBE e hidrogenación a BA), situación que se revierte a más altos valores de t.

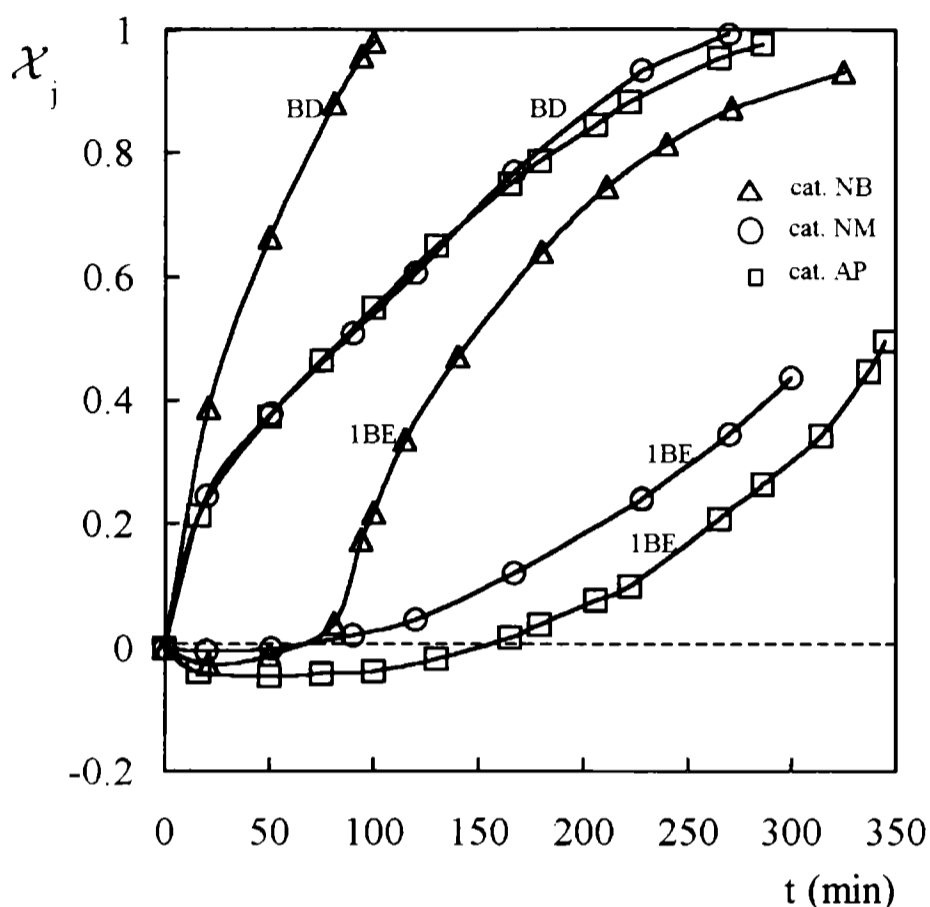


Figura 1: Conversión de BD y 1BE en función del tiempo (sistema “slurry”). Catalizadores NB, NM, AP.

La evolución de los 2-butenos (cBE y tBE) y de BA en el curso de las experiencias no se informan en esta sección dado que no resultan relevantes para analizar la actividad ni la selectividad respecto al consumo de BD y 1BE.

Para evaluar la selectividad de los tres catalizadores es preferible el diagrama de estado χ_{1BE} vs χ_{BD} que se gráfica en la Fig.2 . Se puede apreciar que el catalizador NB presenta una mejor selectividad que los restantes, dado que el 1BE reacciona en menor proporción para cualquier nivel de conversión de BD. De los catalizadores restantes, el AP resulta más selectivo que el NM.

Los resultados de comparación entre los catalizadores NB, NM, AP indican que el primero de ellos es más activo y más selectivo.

Una segunda instancia de comparación fue llevada a cabo entre el catalizador NB y el catalizador CC, pero con las muestras enteras y empleando el sistema de recirculación y lecho externo descrito en el Cap.III .

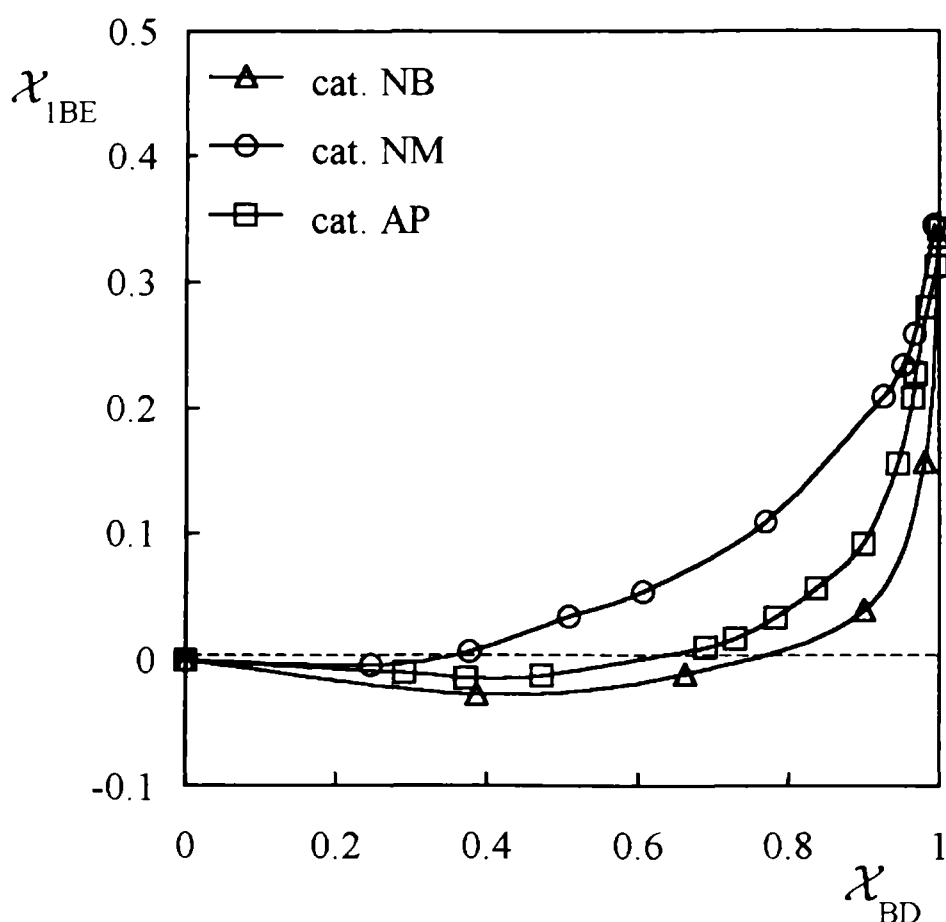


Figura 2: Relación entre las conversiones de 1BE y BD (sistema “slurry”). Catalizadores NB, NM, AP

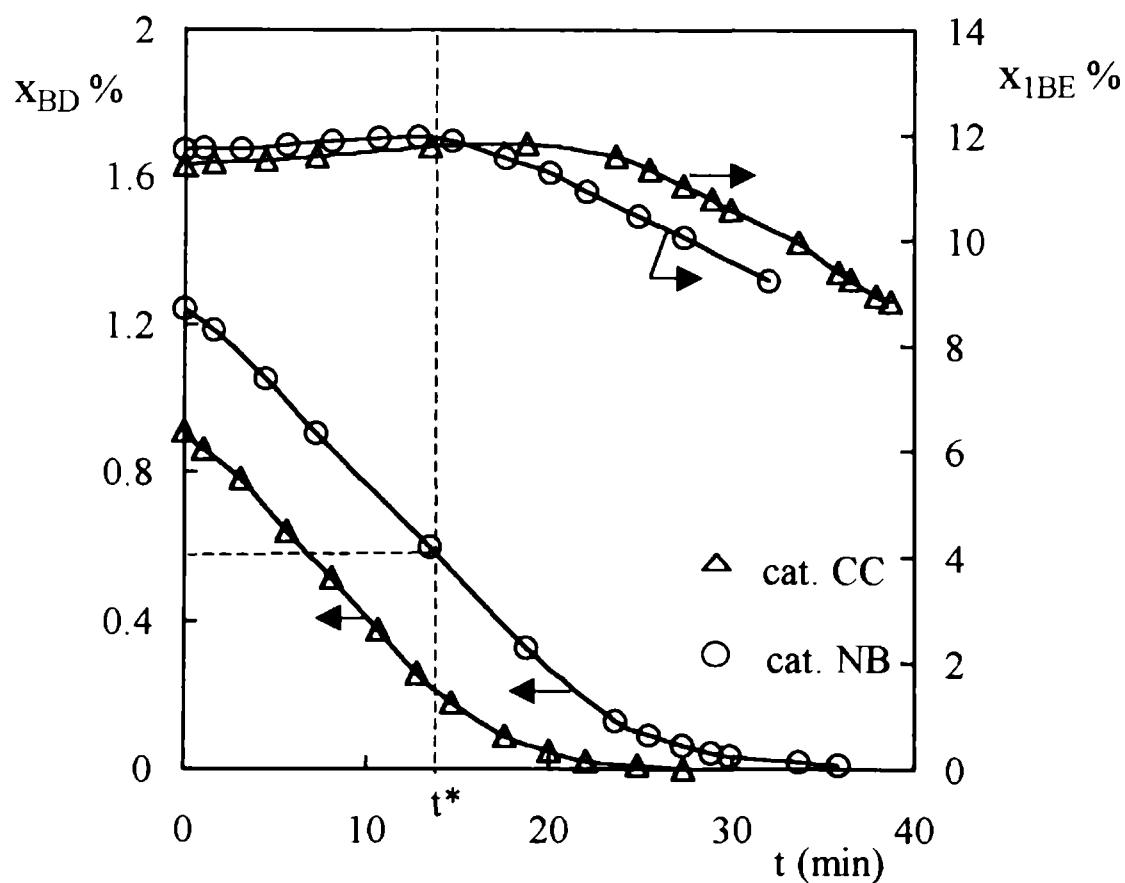


Figura 3: Comparación de actividad de los catalizadores CC ($M_c = 1$ gr) y NB ($M_c = 0.5$ gr); sistema con recirculación; $p_{H_2} = 1.3$ atm; $T = 40$ °C.

La evolución de las fracciones molares x_j de BD y de 1BE se detallan en la Fig. 3 para una presión parcial de H_2 de 1.3 atm a $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que las velocidades de consumo de BD y 1BE son comparables, a pesar de que la masa de la muestra empleada del catalizador NB (0.5 gr) fue la mitad de la del catalizador CC (1 gr). Ello indica que la actividad observada del catalizador NB es aproximadamente el doble de la del catalizador CC. El significado del tiempo t^* se discutirá más adelante.

El diagrama de estado nuevamente permite analizar mas directamente la selectividad entre ambos catalizadores. En la Fig. 4 se gráfica x_{1BE} en función de la cantidad residual de BD expresada en ppm, para los datos de la Fig. 3 y para un conjunto equivalente obtenido a $p_{H_2} = 2.4$ atm. Se puede apreciar para ambos niveles de p_{H_2} que el catalizador CC presenta una mejor selectividad que el catalizador NB.

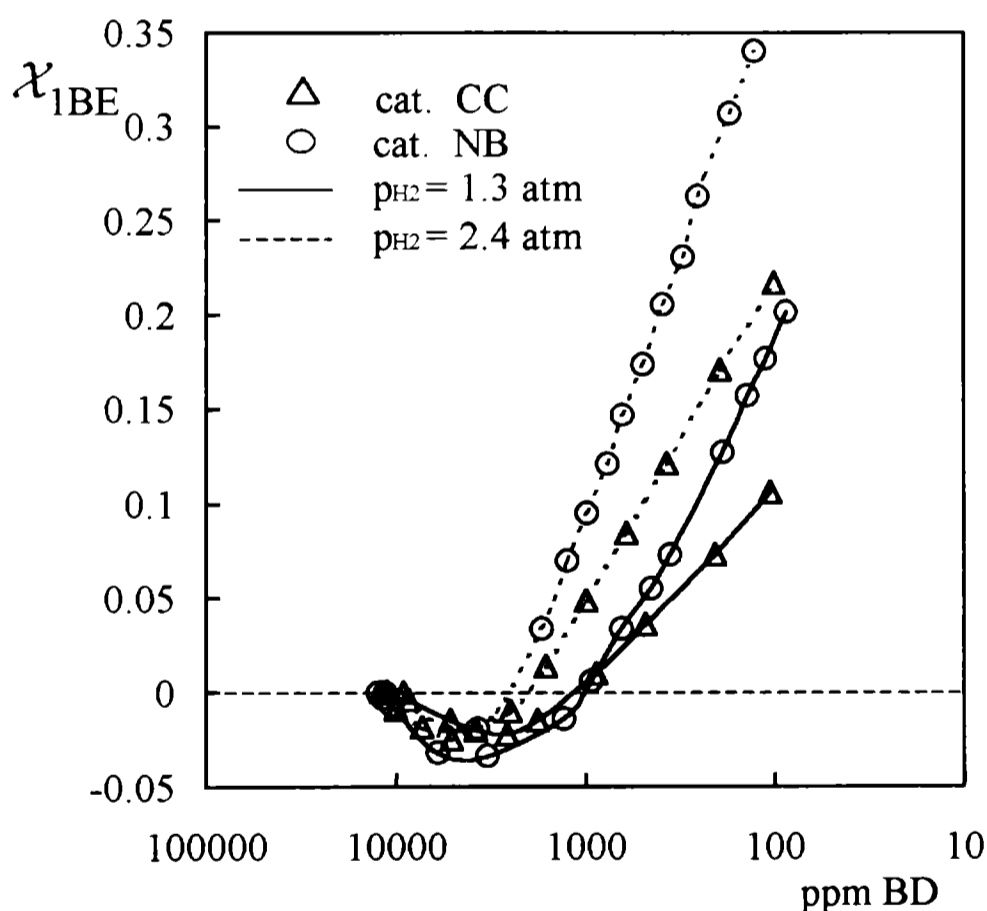


Figura 4: Conversión de 1BE en función de la cantidad residual de BD en [ppm].
Comparación de Catalizadores CC y NB para dos presiones parciales de H_2 ; sistema con recirculación; $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$.

Del conjunto de resultados expuestos para comparar los catalizadores disponibles, podemos concluir que el comportamiento de los mismos es cualitativamente similar. El catalizador NB resulta el más activo y presenta una selectividad relativamente buena. El catalizador más selectivo resulta ser el denominado CC.

El catalizador CC fue elegido para continuar con la realización de ensayos, sobre la base de la selectividad demostrada y de presentar una actividad satisfactoria y, adicionalmente, teniendo en cuenta que el mismo ha sido usado en un trabajo previo (Bressa, 2001) en el que se estudió la hidrogenación e isomerización de 1-buteno en fase gaseosa.

Cabe destacar que los restantes catalizadores u otros que puedan disponerse en el futuro no son excluidos definitivamente del alcance del proyecto en que se inscribe el presente trabajo de tesis. Si bien se pretende caracterizar cinéticamente el catalizador elegido a través de un plan de experiencias, existen variados elementos (que se mencionaron oportunamente) para suponer que las conclusiones alcanzadas de este estudio específico puedan emplearse para otros catalizadores comerciales. En este sentido, se espera que el estudio específico revele un conjunto de condiciones experimentales apropiadas para comprobar si un dado catalizador verifica un comportamiento similar y, en tal caso, poder ajustar los parámetros cinéticos más relevantes con un mínimo de experiencias.

3. EFECTOS DE TRANSPORTE

Existen en el proceso estudiado dos etapas de transferencia de materia cuya importancia ha sido evaluada experimentalmente. Por un lado, se estudió la disolución de H_2 en el tanque agitado y, separadamente, la transferencia en el lecho catalítico desde el seno de la corriente a la superficie del catalizador.

Se expondrán las acciones tomadas para evaluar si tales procesos tienen lugar con limitaciones de transferencia de materia y, adicionalmente, se discutirá para el lecho catalítico la significación de las posibles variaciones de composición en la corriente recirculatoria y de los saltos térmicos con respecto a la superficie de las pastillas.

3.1. Tanque agitado: disolución de H_2

Como fuera descrito en el Cap. III, sección 3.1., la disolución de H_2 en el tanque agitado tiene lugar a través del proceso de dispersión del gas sobrenadante accionado por el diseño especial de la turbina. La cantidad de gas dispersado en la solución líquida varía con las revoluciones del agitador. Por lo tanto un incremento de las rpm aumentará la capacidad de transferencia por incremento del área interfacial y, eventualmente, por un incremento del coeficiente global de transferencia. No se cuentan con correlaciones para estimar este efecto, por lo que directamente se procedió a realizar ensayos con diferentes valores de las rpm del agitador.

En la Fig. 5 se presentan para el catalizador CC resultados de consumo de 1BE (único reactivo usado en estas experiencias) obtenidos para dos velocidades de agitación, 500 y 2000 rpm, llevadas a cabo con la misma muestra de catalizador en el sistema con lecho externo. No se observa ninguna variación significativa para la velocidad de consumo de 1BE. Dado que la misma es efectivamente dependiente de la cantidad de H_2 disuelta, como se verificará más adelante, los resultados de la Fig. 5 indican que la cantidad disuelta resulta independiente de la velocidad de agitación en el rango estudiado y en consecuencia, se puede concluir que la solución se encuentra efectivamente saturada de H_2 .

La cantidad de H_2 disuelta en la saturación se evalúa en cada ensayo a través de una ecuación de estado, como se describió en el Cap. III, sección 4.3. Para fines prácticos, se comprueba que la relación es prácticamente lineal con p_{H_2} (se verifica la ley de Henry) y casi independiente de la composición (debido a que siempre la solución líquida contiene n-hexano en exceso). A 40 °C resulta, aproximadamente,

$$x_{H_2} = H p_{H_2} ; \quad H = 0.94 \cdot 10^{-3} \quad \text{atm}^{-1} \quad (1)$$

Todos los ensayos en el sistema con lecho externo que se describirán con posterioridad han sido realizados a 2000 rpm.

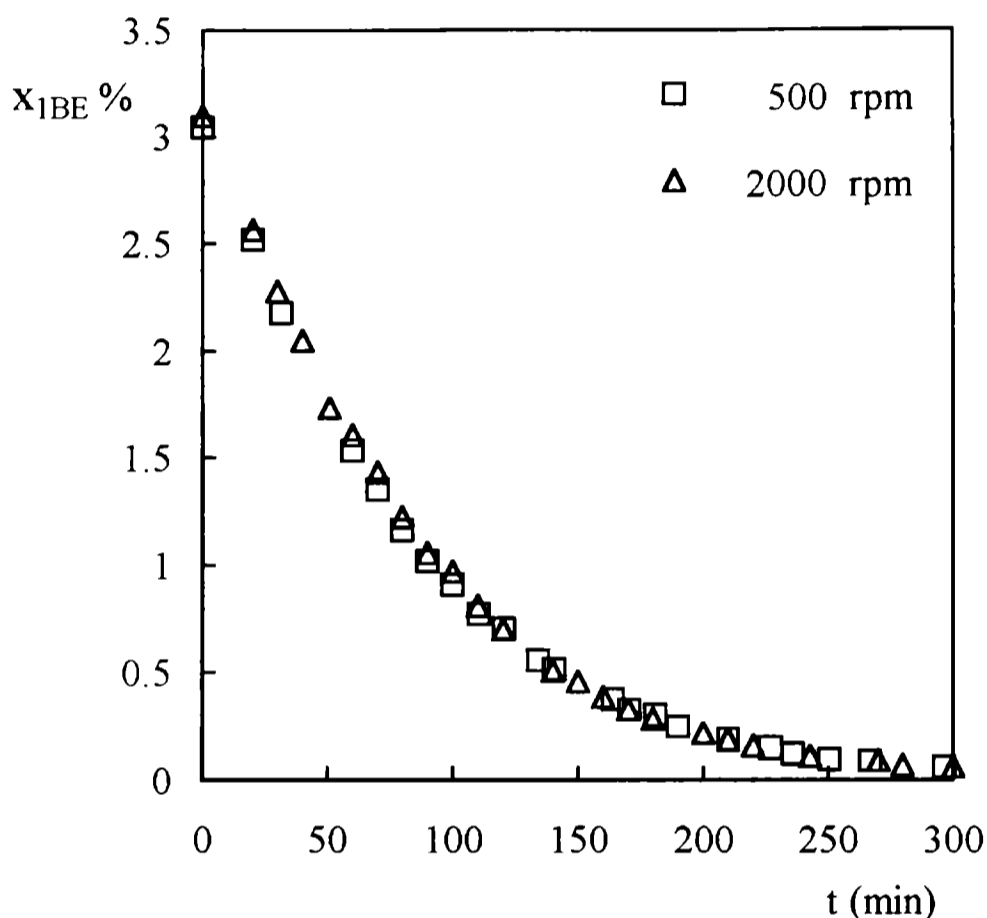


Figura 5: Evolución de la fracción molar de 1BE con lecho externo (catalizador CC, $M_c = 0.4$ gr, $T = 45$ °C, $p_{H_2} = 8$ atm) para velocidades de agitación de 500 y 2000 rpm.

3.2. Lecho fijo externo: Transporte hacia la superficie del catalizador y variación de composición a través del lecho

Fue realizada una serie de experiencias a fin de evaluar la magnitud de las resistencias a la transferencia de materia desde la corriente recirculada a través del lecho fijo externo y la superficie externa de las pastillas. También se empleará una correlación de bibliografía con el mismo propósito. Finalmente, los datos aquí presentados se usarán para evaluar si existen variaciones de composición en la corriente recirculatoria entre la entrada y la salida del lecho.

En las Figs. 6a y 6b se grafican los resultados de ensayos realizados con la misma muestra de catalizador CC ($M_c = 0.4$ gr) empleando caudales recirculatorios de 110 ml/min (contraste) y 710 ml/min, en cada caso con ensayos duplicados. Este último valor es el máximo que permite la

bomba utilizada para el circuito recirculatorio instalado y corresponde al valor utilizado en la gran mayoría de los ensayos realizados. En lo que resta de este capítulo se asumirá el valor 710 ml/min para el caudal recirculatorio, salvo que se especifique lo contrario.

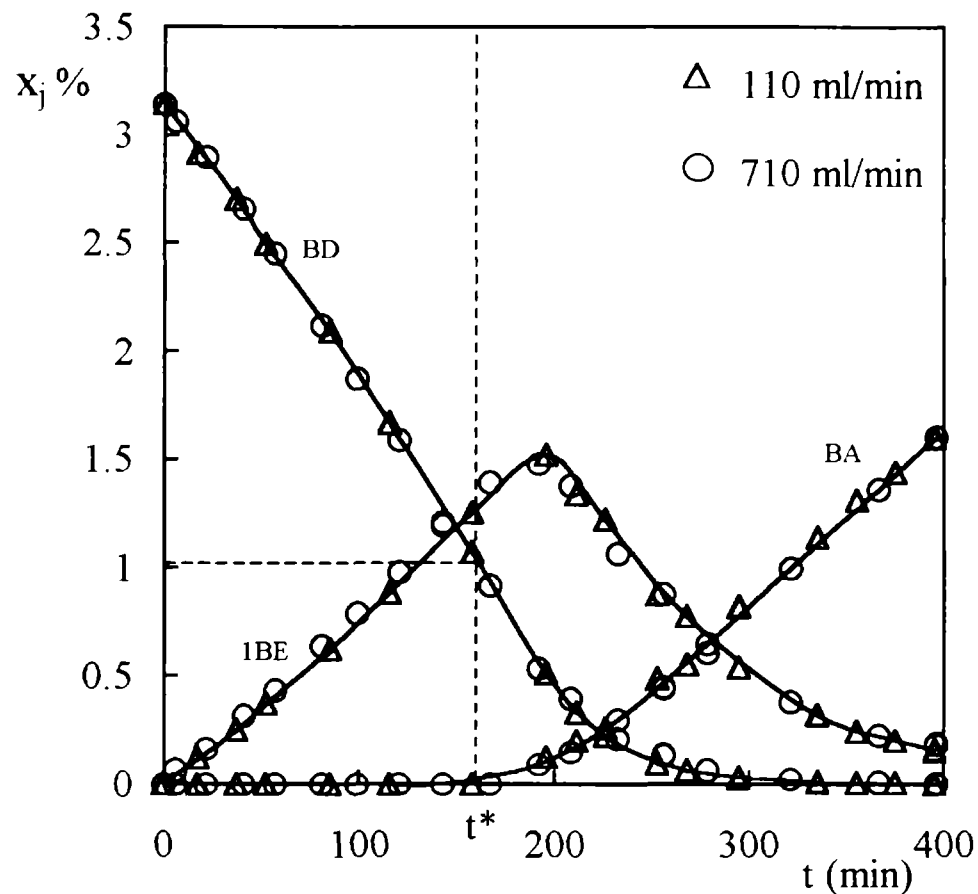


Figura 6a: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE y BA en función del tiempo para dos caudales recirculatorios, sistema con lecho externo (catalizador CC, $M_c = 0.4$ gr, $T = 40$ °C, $p_{H_2} = 2.8$ atm, $P_T = 4$ atm, $x_{BD,0} \% = 3.14$, velocidad de agitación 2000 rpm)

Se empleó BD solamente como reactivo inicial a 40 °C, $p_{H_2} = 2.8 \pm 0.2$ atm (la variación se refiere a las distintas corridas). El significado del tiempo indicado como t^* en las Figs. 6a,b se expondrá en la sección 4. El tiempo total de los ensayos permite apreciar el consumo total de BD, la eliminación casi completa del 1BE formado (Fig. 6a) y un grado apreciable de hidrogenación de los isómeros cBE y tBE formados (Fig. 6b). Por lo tanto, las Figs. 6a,b cubren la ocurrencia de todas las reacciones posibles del sistema. Las diferencias observadas entre los ensayos para cada una de las sustancias son muy pequeñas, lo que permite inferir que no existe un efecto apreciable del caudal recirculatorio, a pesar de que la relación entre los dos niveles es de alrededor de 7. Los datos experimentales expuestos serán ahora aprovechados para cuantificar si existen variaciones de concentración entre la entrada y la salida del lecho. La expectativa es que la composición resulte esencialmente uniforme, dado que de esta manera las velocidades de reacción resultarán uniformes en todo el lecho, lo que a la postre facilitará la interpretación de los ensayos.

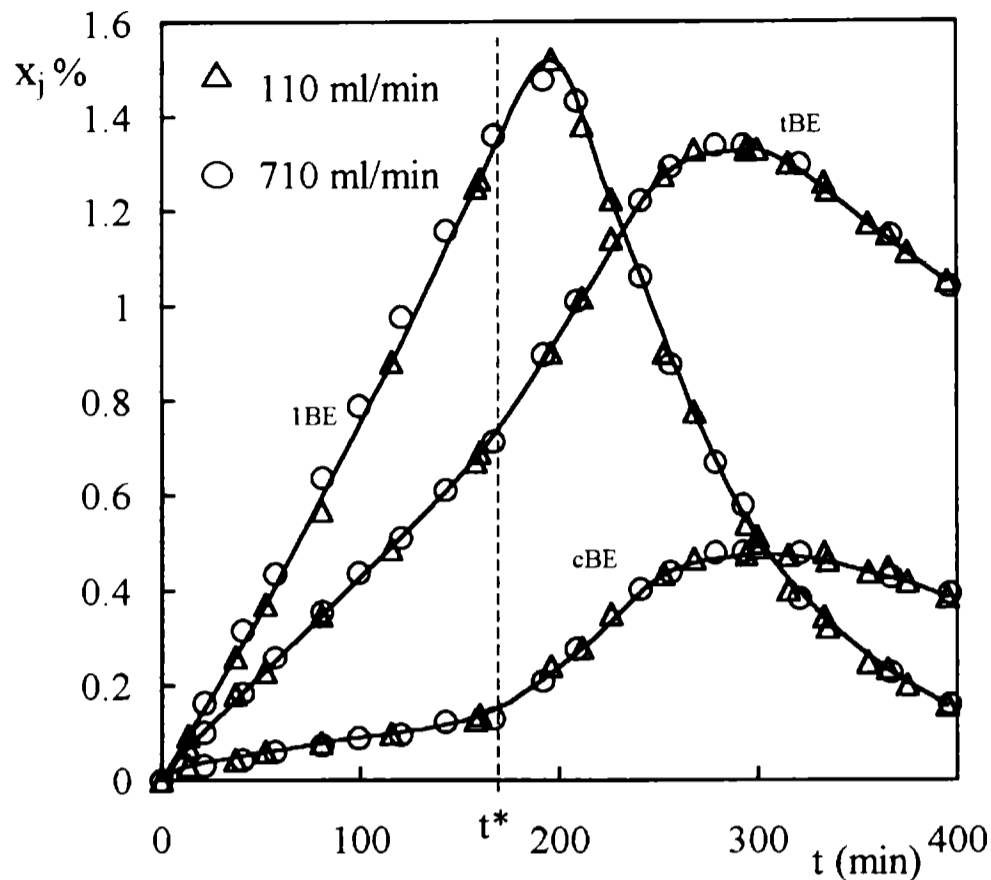


Figura 6b: Variación de las fracciones molares de 1BE, tBE y cBE en función del tiempo para dos caudales recirculatorios, sistema con lecho externo (catalizador CC, $M_c = 0.4$ gr, $T = 40$ °C, $p_{H_2} = 2.8$ atm, $P_T = 4$ atm, $x_{BD, 0} \% = 3.14$, velocidad de agitación 2000 rpm)

Puesto que el sistema es cerrado, para cualquier sustancia, excepto el H_2 , puede escribirse

$$N_T dx_j / dt = -\Lambda_j \quad (2)$$

donde N_T es el número de moles totales en el sistema y Λ_j es la velocidad global de consumo neto de j en el lecho catalítico. La ecuación (2) supone que N_T es constante durante la operación y desprecia la cantidad de j en fase vapor. Estas suposiciones resultan totalmente aceptables para los fines que aquí se persiguen (en el Cap. V se indica como se tuvo en cuenta la variación de N_T debido al muestreo en la fase líquida).

Un balance de materia entre la entrada y la salida del lecho catalítico se escribe

$$q_R C_T (x_{j,ent} - x_{j,sal}) = \Lambda_j \quad (3)$$

donde q_R es el caudal recirculatorio y C_T la concentración molar total en el líquido. La ecuación (3) es también válida para el H_2 .

De las velocidades de reacción que resultan a lo largo de las experiencias para las distintas sustancias, consideraremos como valor típico la velocidad de consumo de BD en el tramo aproximadamente constante (antes de t^*). De la Fig. 6a se estima dx_{BD}/dt y con el valor $N_T = 1.02$

moles (muy aproximadamente el mismo para todos los ensayos) resulta $\Lambda_{BD}=2.2 \cdot 10^{-6}$ mol/s. Este valor resulta la máxima velocidad de consumo para cualquier sustancia en el caso de los ensayos de las Figs. 6. De la Fig. 6a, la producción casi nula de BA a valores de $t < t^*$, indica que el único consumo de H_2 se debe a las hidrogenaciones de BD. Por lo tanto, Λ_{BD} también corresponde a la máxima velocidad de consumo de H_2 .

A partir de la ecuación (3), con $q_R=710$ ml/min y $C_T=9.4 \cdot 10^{-3}$ mol/ml resulta $(x_{j,ent}-x_{j,sal})=2 \cdot 10^{-5}$. Esta variación es completamente despreciable frente a todos los niveles de fracción molar resultantes de las experiencias. Como referencia, podemos considerar el H_2 que tiene baja solubilidad. Para las condiciones de los ensayos de las Figs.6, la fracción molar de saturación resulta aproximadamente $x_{H_2}=2.65 \cdot 10^{-3}$, es decir dos ordenes más alto que la variación predicha.

Evaluaciones similares pueden fácilmente realizarse para cualquier ensayo, alcanzándose la conclusión general de que el lecho de muestra catalítica siempre puede considerarse como operando con una composición uniforme de fase líquida. Esta conclusión permite escribir $\Lambda_j=M_c R_j(\underline{x})$, donde R_j es la velocidad observable de consumo neto de j por masa de catalizador (uniforme en todo el lecho) y \underline{x} es el vector de fracciones molares en el sistema (uniforme), con lo que de la ecuación (2),

$$N_T dx_j / dt = - M_c R_j(\underline{x}) \quad (4)$$

El flujo de materia desde la corriente a la superficie de las pastillas también será uniforme, con lo que se puede escribir,

$$\kappa_j (A_p n_{cat}) C_T (x_j - x_j^S) = \Lambda_j \quad (5)$$

donde κ_j es el coeficiente de transferencia de materia entre la corriente de líquido y la superficie del catalizador, A_p el área externa de las pastillas, n_{cat} el número total de pastillas en el lecho (52 para las experiencias de las Figs. 6) y x_j^S la fracción molar de j sobre la superficie externa de las pastillas.

Existen correlaciones razonablemente confiables para estimar κ_j en lechos fijos de partículas. En este trabajo se empleó la correlación de Gunn (1978), basada en una gran cantidad de datos experimentales:

$$Sh = \frac{\kappa_j d_p}{D_j} = (7 - 10\varepsilon_L + 5\varepsilon_L^2) (1 + 0.7Re_p^{0.2} Sc^{1/3}) + (1.33 - 2.4\varepsilon_L + 1.2\varepsilon_L^2) Re_p^{0.7} Sc^{1/3} \quad (6)$$

Las propiedades de la mezcla líquida fueron evaluadas como:

$\mu_L = 0.236 \cdot 10^{-3}$ kg m⁻¹ s⁻¹, según la correlación propuesta por Marano y Holder (1997).

$\rho_L = 628$ kg m⁻³, aplicando la ecuación de estado referida en el Cap. III, sección 4, y de acuerdo a las densidades de los componentes puros, según la ecuación propuesta por Daubert y Danner

(1994).

Las difusividades fueron evaluadas como la de los pares binarios de cada sustancia con n-hexano, dado el exceso de este componente en la solución líquida. El valor para cualquiera de los componentes C₄ es aproximadamente el mismo. Resulta,

$$D_{HC} = 5.55 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, \text{ aplicando la ecuación propuesta por Reid y colab. (1987).}$$

$$D_{H_2} = 20.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, \text{ según la ecuación presentada por Akgerman y Gainer (1972).}$$

La porosidad del lecho resulta $\epsilon_L = 0.55$ (medida) y $d_p = 2.34 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (catalizador CC, Cap. III, Tabla 1).

Para los caudales ensayados, teniendo en cuenta la sección del tubo del lecho externo $S = 23.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, resultan los valores que se indican en la Tabla 1 a partir de las ecuaciones (5) y (6) aplicadas para el H₂, con el valor experimental $\Lambda_{H_2} = \Lambda_{BD} = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$.

Tabla 1: Estimación de la caída de concentración de H₂ entre la corriente y la superficie del catalizador para los ensayos en las Figs. 6.

q_R (ml/min)	Re_L	κ_{H_2} (cm/s)	$(x_{H_2} - x_{H_2}^S)/x_{H_2}$
710	3100	0.266	0.020
110	480	0.085	0.062

Los resultados de la Tabla 1 indican que la caída relativa de concentración de H₂ estimada es baja para ambos niveles de q_R , lo que cualitativamente coincide con los resultados experimentales.

También puede estimarse el salto térmico entre el líquido y la superficie del catalizador, empleando las expresiones análogas a (5) y (6) para transferencia de calor. El resultado para $q_R=710 \text{ ml/min}$ es de $0.04 \text{ }^\circ\text{C}$, valor definitivamente despreciable.

A modo de conclusión para esta sección, tanto los resultados experimentales como las predicciones indican que las limitaciones a la transferencia de materia hacia la superficie del catalizador no resultarán una causa significativa para enmascarar la reacción en el interior de las pastillas. No obstante, en la interpretación cuantitativa de los datos obtenidos (Caps. V-VII) se incorporará este efecto, con fines de refinamiento, a partir de las expresiones (5) y (6).

Los saltos térmicos entre el líquido y la superficie del catalizador y la variación de composición a través del lecho resultan insignificantes, por lo que no serán considerados en el análisis de los resultados.

4. ANALISIS DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES

En esta sección se describirán cualitativamente las principales conclusiones sobre el comportamiento cinético mostrado por los catalizadores comerciales ensayados.

Los resultados que se presentarán aquí corresponden a una fracción de los ensayos realizados en una etapa exploratoria, que tuvo como objeto alcanzar una comprensión del comportamiento del sistema y de las variables más relevantes que afectan la actividad y, principalmente, la selectividad de los catalizadores.

4.1. Efectos de la composición

En las Figuras (7a-d) se gráfica la evolución de la composición del sistema para ensayos sobre el catalizador CC a 40 °C a diferentes presiones parciales de H₂. La masa de catalizador fue M_c = 1 gr, excepto para el ensayo a p_{H2} = 8.1 atm, M_c = 0.2 gr. Los reactivos iniciales fueron BD, alrededor de 1 %, y 1BE, alrededor de 10 %.

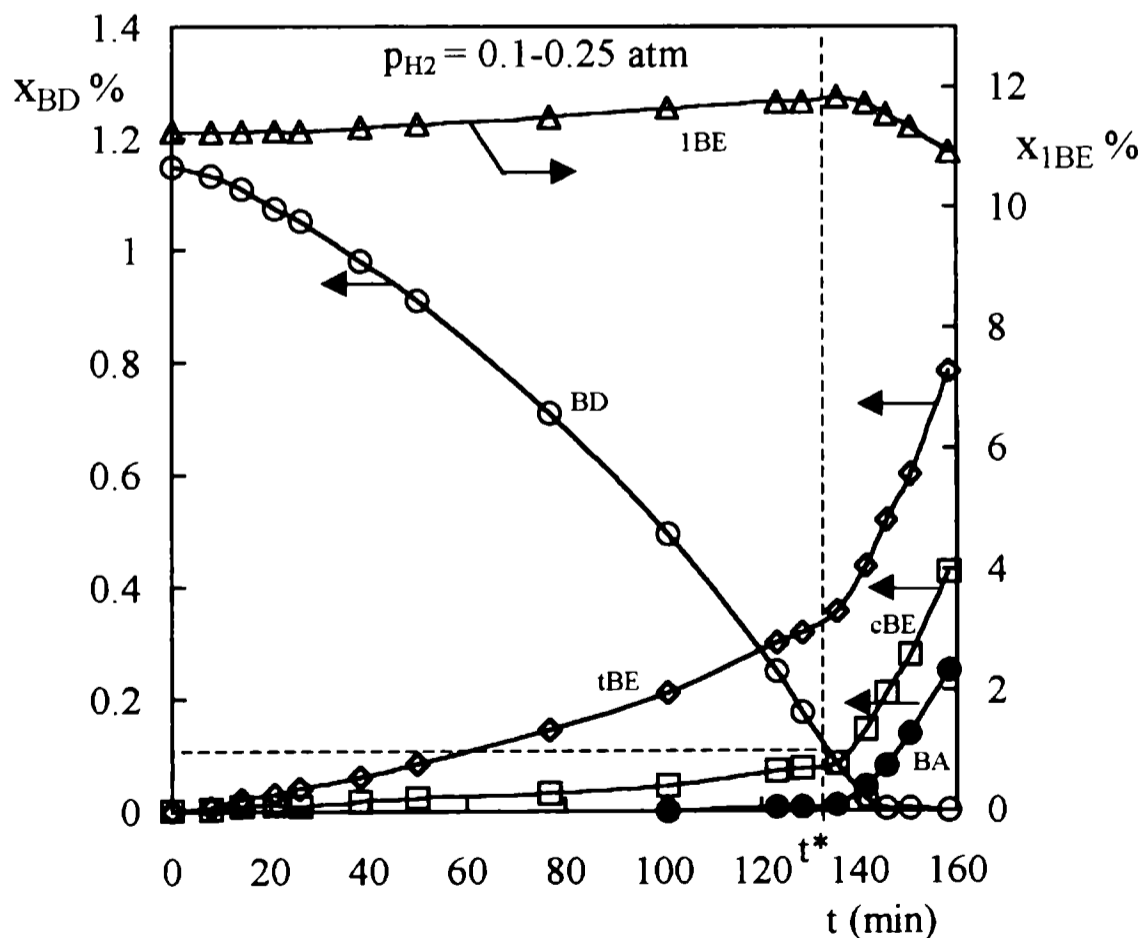


Figura 7a: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo. (catalizador CC, M_c = 1 gr, T = 40 °C, p_{H2} = 0.1-0.25 atm, P_T = 1.4 atm).

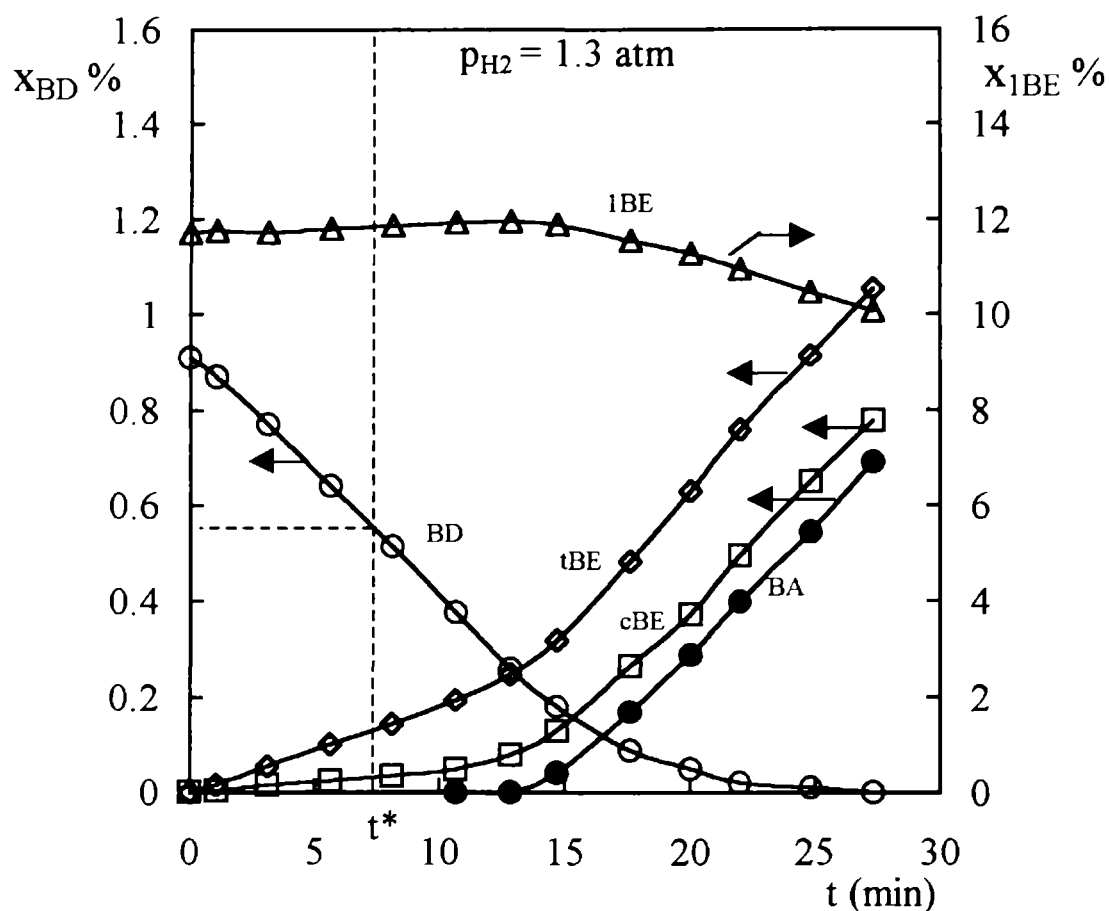


Figura 7b: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo. (catalizador CC, $M_c = 1$ gr, $T = 40$ °C, $p_{H_2} = 1.3$ atm, $P_T = 2.5$ atm).

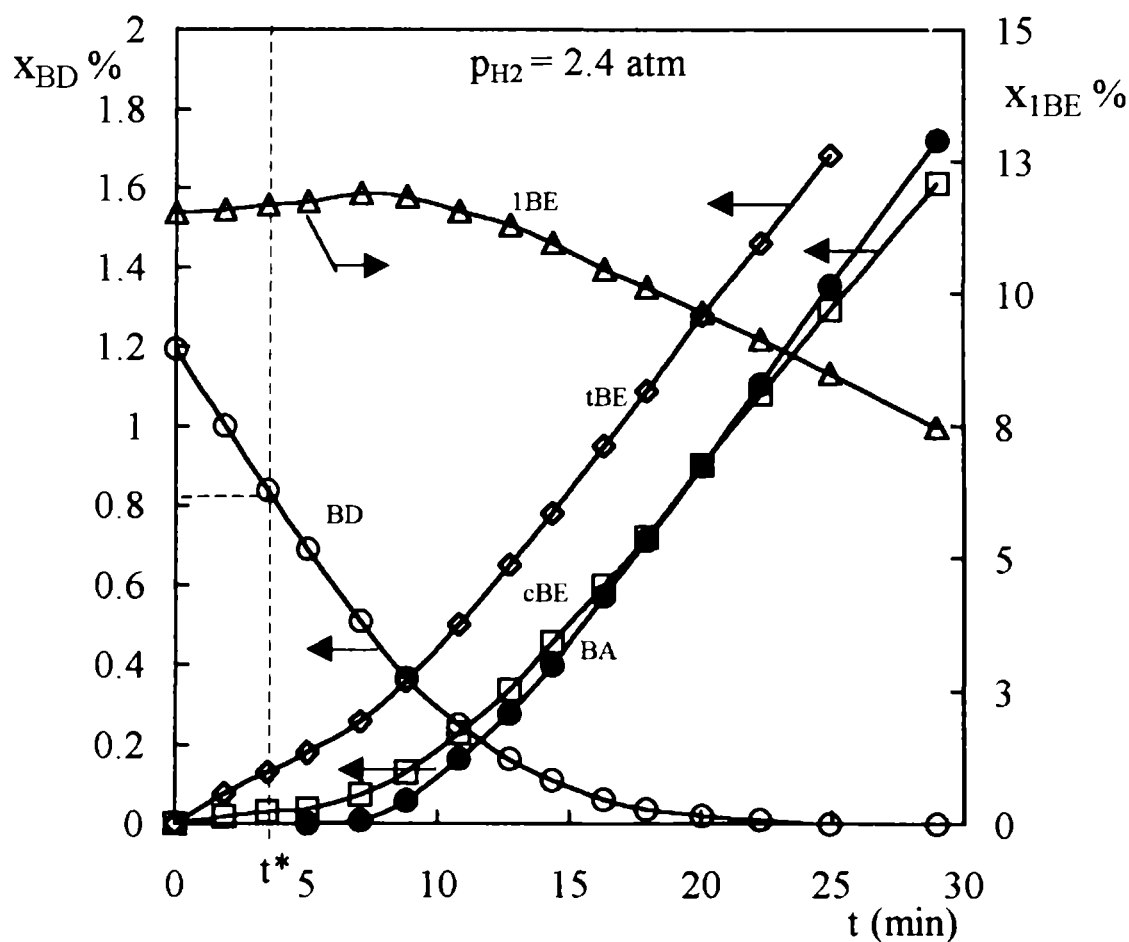


Figura 7c: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo. (catalizador CC, $M_c = 1$ gr, $T = 40$ °C, $p_{H_2} = 2.4$ atm, $P_T = 3.6$ atm).

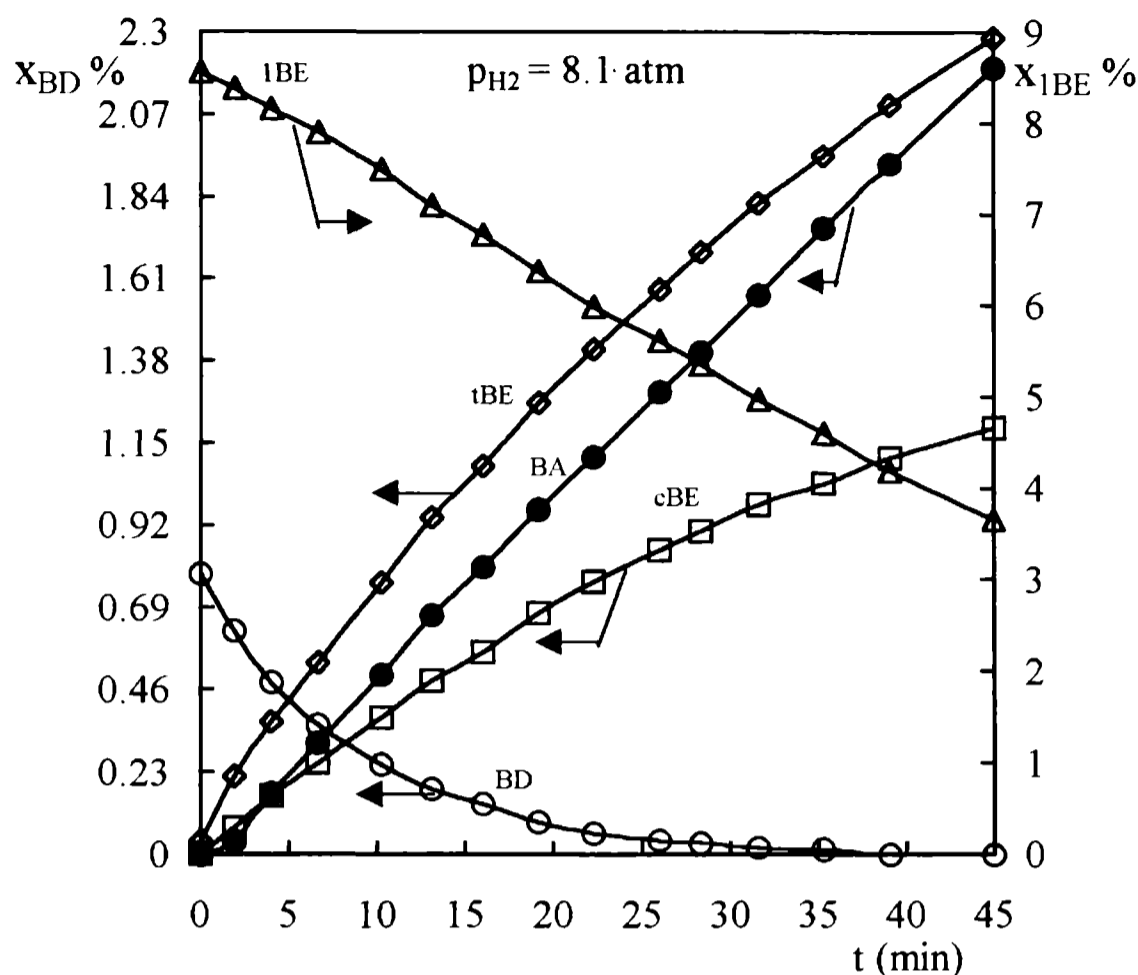


Figura 7d: Variación de las fracciones molares de BD, 1BE, cBE, tBE y BA en función del tiempo. (catalizador CC, $M_c = 0.2$ gr, $T = 40$ °C, $p_{H_2} = 8.1$ atm, $P_T = 9.3$ atm).

Debe tenerse en cuenta para la interpretación de lo que sigue que en cada instante se verifica la ecuación (4), por lo que la pendiente de cada curva en las Figs. (7) resulta proporcional a la velocidad neta de consumo para la especie correspondiente. El esquema de reacciones dado en el Cap. III (Fig. 1) se transcribe aquí en la Fig. 8 para mayor comodidad.

Las reacciones de BD y selectividad respecto al 1BE

Las Figs. 7a,b,c permiten apreciar que a tiempos bajos de reacción, aproximadamente menores que los valores indicados con t^* , no existe producción apreciable de BA, lo que indica que las reacciones de hidrogenación de los n-butenos (reacciones 4, 5 y 6 en la Fig. 8) se encuentran totalmente inhibidas. Por otro lado, se aprecia que a tiempos definitivamente superiores a t^* , cuando el BD se encuentra casi extinguido, la producción de cBE y tBE se incrementa apreciablemente a costa del 1BE. Este hecho indica que las reacciones de isomerización 7, 8, 9 (Fig. 8) también se encuentran inhibidas en el período inicial $t < t^*$. Se puede concluir que la presencia de BD por encima de ciertos niveles de concentración es capaz de inhibir muy fuertemente a todo el resto de las reacciones.

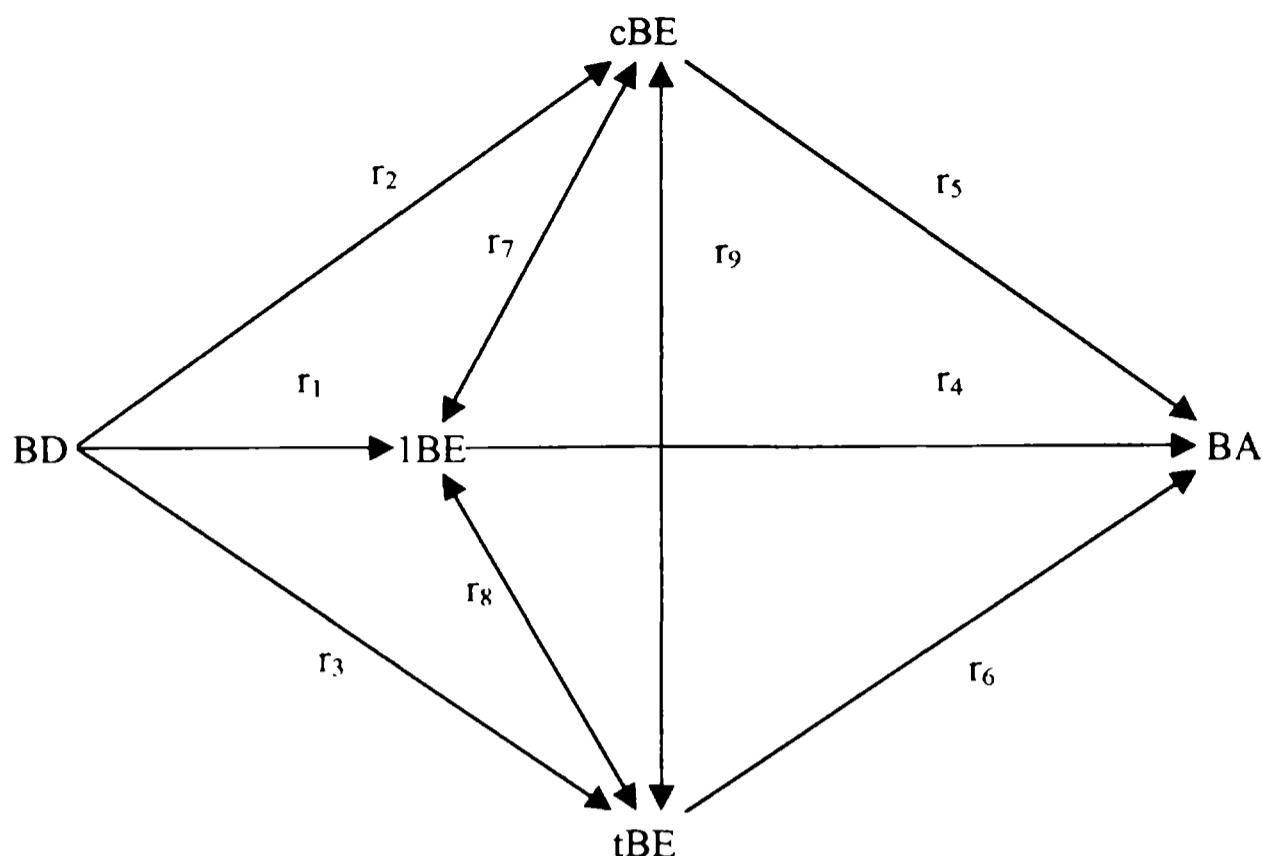


Figura 8: Esquema del sistema de reacción.

La distribución de productos de la hidrogenación de BD puede evaluarse más claramente en la Fig. 6b (sin 1BE inicial), donde se observa que el 1BE se encuentra favorecido ($\approx 65\%$), seguido por el tBE ($\approx 30\%$), mientras que el cBE es definitivamente el producto minoritario ($\approx 5\%$).

En lo que respecta al efecto de p_{H_2} sobre la velocidad de consumo de BD, surge de las pendientes en las Figs. 7a,b,c que R_{BD} se incrementa apreciablemente con el aumento de p_{H_2} .

Debe enfatizarse que la acción inhibitoria del BD con respecto al 1BE tiene lugar aún cuando este último se encuentra en proporciones de al menos diez veces más concentrado, en las condiciones de las Figs. 7. El efecto de inhibición claramente indica que los mismos centros activos son los responsables de las reacciones del BD como las de los n-butenos.

Esta propiedad sugiere que el BD puede cubrir todos los sitios activos, evitando la adsorción de los n-butenos. Mientras la superficie catalítica esté casi saturada de BD puede esperarse que sus reacciones se comporten como de cero orden respecto a sí mismo, en la medida que el H_2 no compita con el BD por los mismos centros activos. En efecto, adelantando las conclusiones de la discusión proporcionada en el Cap. V, la evidencia en éste y en estudios previos supone que el H_2 es capaz de adsorberse en centros activos no accesibles por las diolefinas u olefinas. La constancia de (dx_{BD}/dt) puede apreciarse nítidamente en las Figs. 7b,c. Con respecto a la Fig. 7a, la curvatura de x_{BD} para $t < t^*$ indicaría una reacción de orden inferior a cero. Sin embargo, p_{H_2} varía apreciablemente durante este ensayo (0.1-0.25 atm), por lo que la

aceleración de R_{BD} puede asignarse en gran medida al incremento gradual de p_{H_2} .

Si ahora comparamos la fracción molar de BD hasta la cual se inhiben las restantes reacciones, y como tal podemos aproximadamente tomar al valor x_{BD}^* correspondiente a t^* , resulta de las Figs. 7a,b,c que tal valor aumenta sostenidamente con p_{H_2} . A un nivel suficientemente alto de p_{H_2} el valor x_{BD}^* podrá superar al valor inicial del ensayo $x_{BD,0}$. Tal situación correspondería al caso de la Fig. 7d, donde no se aprecia ningún efecto inhibitorio.

La conclusión anterior implica que p_{H_2} juega un rol preponderante en la selectividad del proceso, pudiendo interpretarse que las reacciones que involucran a los n-butenos como reactivos, en particular las del 1-buteno (reacciones 4, 7, 8 en la Fig. 8) son selectivamente favorecidas respecto a las del BD a medida que p_{H_2} se incrementa. Por ejemplo, podría suponerse que el orden de reacción del H_2 para el consumo de 1BE sea superior que para el BD.

Para analizar esta posibilidad, consideremos la velocidad R_{1BE} a tiempos suficientemente grandes como para que el BD se haya prácticamente extinguido de la solución. Vemos de las Figs. 7a,b,c,d que en estas condiciones R_{1BE} es aproximadamente constante. Estos valores pueden ser comparados para cada p_{H_2} con los valores R_{BD} evaluados antes del tiempo t^* . Para el caso de $p_{H_2} = 8.1$ atm se tomó la velocidad inicial (la máxima) para R_{BD} . La relación (R_{1BE}/R_{BD}) se compara en la Tabla 2.

Tabla 2: Relación (R_{1BE}/R_{BD}) para los datos de las Figs. 7.

p_{H_2} [atm]	0.1-0.25	1.3	2.4	8.1
(R_{1BE}/R_{BD})	6.1	3.3	2.6	1.4

Vemos de la Tabla 2 que la velocidad relativa del 1BE se desfavorece claramente con el aumento de p_{H_2} , contrario a la expectativa. Por lo tanto, el aumento de x_{BD}^* con p_{H_2} no puede justificarse por un efecto catalítico.

La respuesta para el efecto de p_{H_2} sobre la selectividad observada se explica por las resistencias difusionales dentro de la capa activa de las pastillas. Consideremos valores de t menores que t^* , cuando se observa que el BD ejerce una acción inhibitoria prácticamente ideal. En cualquier punto de la capa activa se comprobará que los flujos de BD y H_2 son iguales, teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones 1-3 (Fig. 8). Si suponemos que tales flujos pueden representarse por una ecuación tipo ley de Fick, resultará

$$D_{BD} dy_{BD} / dz = D_{H_2} dy_{H_2} / dz \quad (7)$$

donde D_j son los coeficientes de difusión efectivos e y_j las fracciones molares en la capa activa.

Si ahora consideramos que las resistencias difusionales son tan importantes como para que al menos uno de los reactivos se agote antes de alcanzar el límite interno de la capa y, además, consideramos el caso específico de que la relación de concentraciones en la superficie sea tal que ambos reactivos se agotan simultáneamente, obtenemos por integración de (7),

$$x_{BD}^S = (D_{H_2} / D_{BD}) x_{H_2}^S \quad (8)$$

Como se analizó en la sección 3.2., puede considerarse que $x_j^S = x_j$. Identificando con x_{BD}^* al valor específico de BD que satisfaga la ecuación (8) y usando la (1) para x_{H_2} , resulta:

$$x_{BD}^* = (D_{H_2} / D_{BD}) H p_{H_2} \quad (9)$$

Si suponemos ahora que la relación (D_{H_2} / D_{BD}) resulta igual a la relación de los coeficientes de difusión moleculares definidos en la sección 3.2. (en el Cap. V, sección 3. se discute esta suposición), obtenemos

$$x_{BD}^* = (D_{H_2} / D_{HC}) H p_{H_2} \quad (10)$$

Para valores $x_{BD} > x_{BD}^*$ el reactivo limitante resulta el H_2 y el BD inhibirá las reacciones de los n-butenos. En cambio, cuando $x_{BD} < x_{BD}^*$ habrá un exceso de H_2 y dado que el BD se habrá extinguido antes de alcanzar el límite interno de la capa, los n-butenos, en particular el 1BE, dispondrán de H_2 y centros activos para poder reaccionar.

Para cada valor de p_{H_2} se ha calculado x_{BD}^* de la ec.(10), y de los gráficos de la evolución de $x_{BD}(t)$ se localiza el tiempo t^* que verifica $x_{BD}(t^*) = x_{BD}^*$. El valor así calculado de t^* es el que se indica en las Figs. 7, excepto en 7d para el cual $x_{BD,o} < x_{BD}^*$.

Como fuera discutido, se comprueba efectivamente que los n-butenos no se consumen si $t < t^*$. A valores de t ligeramente mayores que t^* el exceso disponible de H_2 es bajo y debe transcurrir un cierto tiempo hasta que las reacciones del 1BE se intensifiquen, primero para equilibrar su producción a partir de BD (máximo de x_{1BE}) para luego consumirse en forma neta, Figs. 7a,b,c.

Vemos de las Figs. 7 a,b,c que el valor de t^* calculado a partir de la ec.(10) resulta satisfactorio para predecir la transición en el comportamiento del sistema. La ecuación (10) claramente explica el porqué de la pérdida de selectividad observada cuando se aumenta p_{H_2} . Aún cuando el catalizador resulte intrínsecamente muy selectivo, las limitaciones difusionales impiden que dicha cualidad pueda transferirse a los resultados del proceso. Para el caso $p_{H_2} = 8.1$ atm (Fig. 7d), la reacción arranca con un definido exceso de H_2 en el interior de los poros y el catalizador aparenta no ser selectivo en absoluto.

Cabe destacar que los valores de t^* calculados a partir de la ec.(10) también resultan adecuados para marcar el inicio de la reacción del 1BE en ensayos realizados con otros catalizadores (por ej., Fig. 3 respecto al catalizador NB), como así también en otras condiciones, como la del caso de las Figs. 6, en donde BD fue el único reactivo al inicio de la experiencia.

Una visualización directa del ostensible efecto que sobre la selectividad ejerce p_{H_2} se puede apreciar en la Fig. 9, donde se gráfica $\chi_{1BE} = (N_{1BE}^0 - N_{1BE}) / N_{1BE}^0$ en función del contenido de BD expresado en ppm.

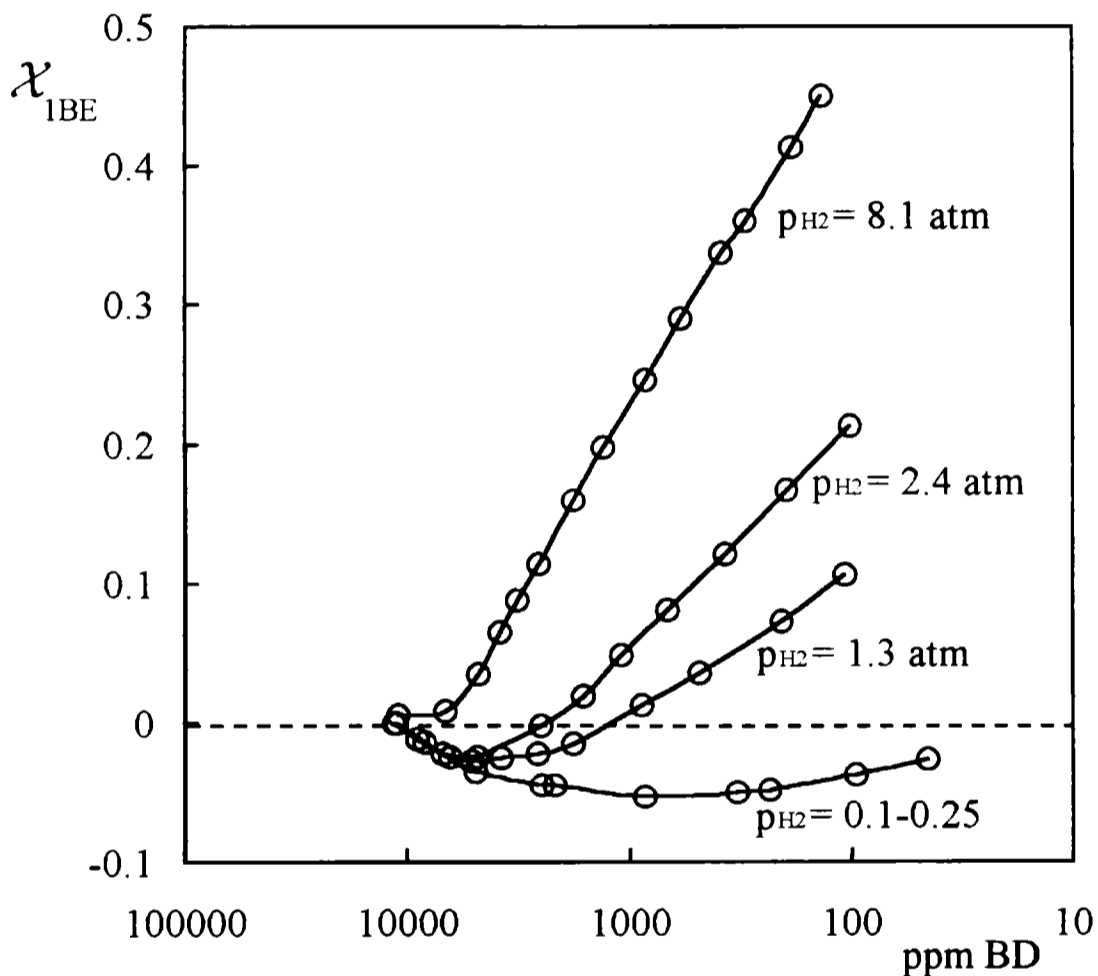


Figura 9: Conversión de 1BE en función del contenido en [ppm] de BD. Influencia de la presión parcial de H_2 . (catalizador CC, $T = 40$ °C).

Las reacciones de los n-butenos

Si ahora inspeccionamos el comportamiento del 1BE a valores de t para los que el BD haya caído bien por debajo de x_{BD}^* , podemos apreciar en las Figs. 7 a,b,c,d que hasta el final de los ensayos la velocidad de consumo del 1BE es prácticamente constante. Esto sugiere que el 1BE es capaz, cuando se encuentra suficientemente concentrado y sin BD presente, de ocupar prácticamente todos los centros activos del catalizador.

También se observa en las Figs. 7 a,b,c,d que la velocidad de isomerización del 1BE, adicionando la producción de cBE y tBE, siempre resulta netamente superior a su velocidad de hidrogenación a BA.

En las Figs. 7a,b,c puede apreciarse que en el período en que el 1BE reacciona en orden cero, las velocidades de generación de cBE y tBE también resultan constantes, sugiriendo que los mismos no alcanzan a hidrogenarse (reacciones 5,6 en la Fig. 8). Esta situación puede atribuirse a un efecto de inhibición del 1BE sobre los 2-butenos. Sin embargo, debe notarse que el nivel de concentraciones de 1BE en las Figs. 7a,b,c es mucho mayor que el de los 2-butenos, por lo que el efecto no indica una capacidad de adsorción intrínsecamente diferente.

La Fig. 7d ilustra adicionalmente este aspecto. En este ensayo el tiempo de reacción permitió extender el consumo de 1BE hasta menores valores de su fracción molar ($x_{1BE} \approx 3.7\%$), y la concavidad de las curvas resultantes de cBE y tBE indica que los mismos están siendo hidrogenados. Cabe aclarar en este punto que un análisis similar al realizado para el BD que condujo a la relación (10) no puede realizarse para el 1BE, debido a que entre el 1BE y el H_2 no existe una relación estequiométrica del tipo de la (7), ya que el 1BE no solo se hidrogena sino que adicionalmente isomeriza.

En el ensayo correspondiente a la Fig. 6b las concentraciones máximas alcanzadas por los tres isómeros son del mismo orden de magnitud, y se puede apreciar que los tres isómeros reaccionan con simultaneidad, para valores de t suficientemente más grandes que t^* .

De la discusión anterior surge que no resulta factible, con la información disponible y sobre una base cualitativa, alcanzar conclusiones contundentes respecto a la relación que guardan entre sí las reacciones entre los tres n-butenos. En cambio podemos concluir que el 1BE es capaz de saturar los centros activos cuando se encuentra en alta concentración ($x_{1BE} \approx 10\%$) y que el mismo isomeriza a cBE y tBE en cantidades superiores a su hidrogenación a BA.

4.2. Efecto de la temperatura

Los niveles de temperaturas en que usualmente se lleva a cabo el proceso de purificación de 1-buteno por hidrogenación selectiva en forma comercial oscilan entre temperatura ambiente y alrededor de 60-70 °C. El nivel de temperatura ambiente está dictado por la facilidad de refrigeración con agua de enfriamiento de los servicios generales de planta.

Atendiendo a estos niveles, se llevaron a cabo algunos ensayos a temperaturas diferentes de 40 °C.

En la Fig. 10 se compara la selectividad, de acuerdo al diagrama de fase χ_{1BE} vs ppm BD, entre ensayos realizados a 30 y 40 °C sobre el catalizador CC a $p_{H_2} = 2.4$ atm, $p_{H_2} = 0.1-0.25$ atm y con composición inicial $x_{1BE,o} = 11.5$ %, $x_{BD,o} = 1.2$ %. Vemos que la selectividad del sistema no sufre ninguna variación significativa. Para el caso de $p_{H_2} = 2.4$ atm, la relación de velocidades de reacción observables a 40 °C respecto a 30 °C resulta de alrededor de 1.5 .

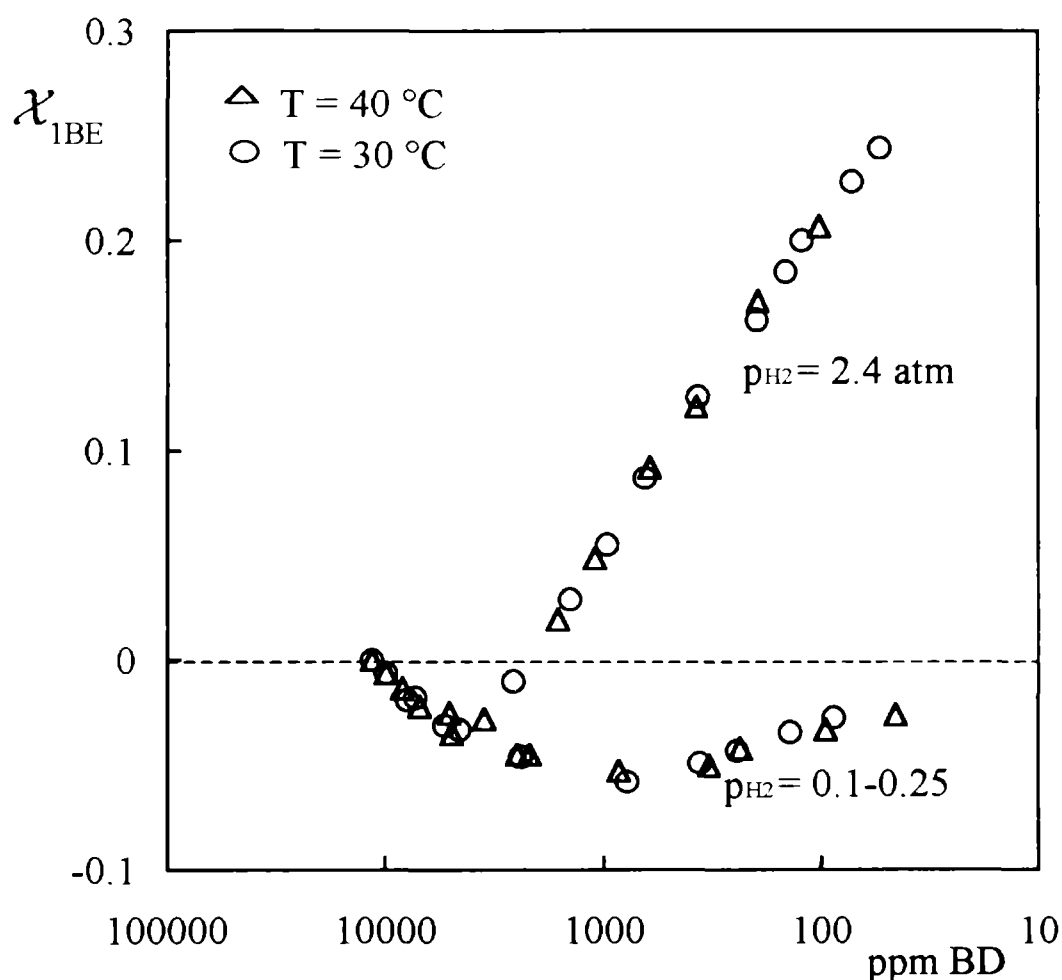


Figura 10: Conversión de 1BE en función del contenido en [ppm] de BD. Influencia de la temperatura. (catalizador CC).

La mayor relevancia de esta conclusión es que los efectos difusionales que rigen la selectividad del sistema, como se explicara en la sección anterior a 40 °C, persisten a 30 °C y que la temperatura afecta aproximadamente en la misma proporción a las reacciones de consumo del BD y a las del 1BE.

4.3. Significado de los efectos analizados en procesos industriales

Aún cuando la mayor parte de los efectos discutidos en las subsecciones 4.1. y 4.2. hayan sido obtenidos a partir de ensayos con el catalizador CC, resulta altamente factible que las características expuestas sean aplicables para la generalidad de los catalizadores comerciales, en

particular en lo que concierne a los severos efectos difusionales observados.

Por un lado cabe destacar que los ensayos realizados con el catalizador NB, aunque en menor número que para el catalizador CC, indican que la selectividad resulta condicionada del mismo modo por el nivel de p_{H_2} . De los resultados aquí expuestos, esta condición surge claramente de la Fig. 4.

Los únicos ensayos realizados con los catalizadores NM y AP (Tabla 1, Cap. III) fueron realizados con el sistema de reacción en suspensión (sistema “slurry”) y a $p_{H_2} = 8.1$ atm. Dado que como se reporta en la sección 2 los mismos no presentaron buenos niveles de selectividad, es de suponer que los efectos difusionales influyan de manera similar. En particular, en el Cap. VI se llevará a cabo un análisis cuantitativo sobre los datos obtenidos con el catalizador NM, alcanzándose la conclusión de que efectivamente el mismo presenta severas limitaciones difusionales.

En el mismo sentido, también cabe consignar que con posterioridad a los ensayos que aquí se reportan se estudiaron tres catalizadores comerciales adicionales, también del tipo “egg-shell”. Los mismos mostraron inequívocamente el mismo tipo de comportamiento con respecto a las limitaciones difusionales.

Puede parecer sorprendente que catalizadores comerciales demuestren la magnitud de las limitaciones difusionales aquí expuestas. Esta idea se refuerza considerando que presiones nominales de operación de plantas industriales son de 10 atm o más. A temperaturas de alrededor de 40 °C esto implica presiones parciales p_{H_2} de por lo menos 5 atm. Si tenemos en cuenta que el BD debe reducirse a 10-20 ppm, una inspección a la Fig. 9 revela que la operación a $p_{H_2} = 8.1$ atm es directamente inviable, mientras que aún a $p_{H_2} = 2.4$ atm las pérdidas de 1BE resultarán muy elevadas. Cabe destacar que en el proceso industrial el H_2 alimentado debe dosificarse conforme a la cantidad de impurezas, por lo que se alcanza un punto en que la cantidad remanente de H_2 se disuelve completamente en el líquido (desaparece la fase vapor), con lo que x_{H_2} disminuye paulatinamente respecto al valor de saturación a la presión parcial de alimentación (Bressa y colab.,1998). Este efecto alivia las pérdidas de 1BE respecto a la operación a p_{H_2} constante, pero aún así puede preverse que seguirán siendo sustanciales.

La solución evidente sería operar a menores valores de p_{H_2} . Por ejemplo, en la Fig. 9 a los niveles $p_{H_2} = 0.1-0.25$ atm las pérdidas de 1BE serán muy reducidas (descontando el aporte de 1BE por la hidrogenación de BD). Como es difícil modificar la presión total de operación de una planta comercial, la solución puede alcanzarse diluyendo el H_2 con un gas inerte, a un nivel tal que la hidrogenación de BD proceda, hasta alcanzar la especificación, esencialmente controlada por la capacidad de difusión del H_2 en el interior del catalizador.

Aún cuando por lo expuesto sea conceptualmente factible operar en condiciones apropiadas, resulta obvio preguntarse porqué los catalizadores no son manufacturados con un menor nivel de actividad, por ejemplo disminuyendo la cantidad de agente activo. La razón debe encontrarse en la pérdida de actividad que estos catalizadores sufren en operación, por el depósito de residuos carbonosos “green oil” (Boitiaux y colab., 1985b). Una pérdida diaria de 1 % reduce la actividad al cabo de dos años a menos de una milésima de su valor inicial. Por lo tanto, la actividad inicial debe cumplir un compromiso entre los problemas difusivos, la frecuencia de recambio del catalizador y la cantidad de catalizador a cargar.

Un análisis global de una operación industrial tampoco debe ignorar la presencia de acetilénicos, particularmente 1-butino, que si bien se conoce que son aún más selectivos que el BD, su velocidad de hidrogenación es sustancialmente más lenta (Vasudevan, 1982), por lo que también se requerirá de catalizadores activos para evitar un excesivo volumen de lecho.

Si como resulta probable, el catalizador se desactiva a un nivel tal de relajar las limitaciones difusionales, se podrá incrementar la presión parcial del H_2 , y eventualmente la temperatura de operación, a medida que transcurre el tiempo en servicio.

5. ESTABILIDAD DE LAS MUESTRAS DE CATALIZADOR

Como fuera descrito en el Cap. III , la configuración del sistema experimental con lecho externo permite llevar a cabo ensayos sucesivos con la misma muestra de catalizador.

Se observó sistemáticamente que el primer ensayo presentó una mayor actividad que los sucesivos. En particular, la diferencia de velocidades observables entre el primer y el segundo ensayo, llevadas a cabo bajo iguales condiciones experimentales, fue del orden de 20-40 %. Este comportamiento no es inusual para muestras de catalizador virgen y puede deberse a un acondicionamiento de la superficie catalítica entre las condiciones de reducción (Cap. III, sección 4.1.) y las condiciones de reacción.

A partir del segundo ensayo, se comprobó que la actividad de las muestras sufre, en promedio, una cierta desactivación. Sin embargo, esta pérdida no demostró seguir un patrón definido. En rigor, en algunas de las series de ensayos prácticamente no se apreció ninguna caída apreciable de actividad. Un ejemplo de ello son los ensayos cuyos resultados se muestran en las Figs. 6 . Los cuatro ensayos (dos replicados por cada nivel de caudal recirculatorio) fueron realizados sucesivamente con la misma muestra de catalizador (alternando el caudal de recirculación) y no resulta ninguna variación perceptible de actividad.

Otras series de ensayos demostraron una lenta variación de actividad que al cabo de cuatro o cinco experiencias resultaba significativa, mientras que también se presentaron instancias de algún cambio mas o menos brusco de un ensayo al siguiente, luego de lo cual la actividad no fue restituida.

Se intentó el cambio de componentes, como el empleo de 1BE, BD y n-hexano de distintos proveedores o propano de distintas partidas, considerando la posibilidad de introducción de algún contaminante, pero los resultados no permitieron arribar a una conclusión sobre el problema.

Dado el carácter no sistemático de la variación de actividad, no se descarta que modificaciones involuntarias en el procedimiento de los ensayos pudieran ocasionar el problema, teniendo en cuenta las precauciones necesarias para impedir el acceso de trazas de vapor de agua u O₂ en el sistema (Cap. III, sección 3.2.). Sea por una razón operativa o por algún contaminante introducido en los reactivos, la aleatoriedad observada impide asignar las variaciones de actividad a un proceso concomitante como el de formación de "green oil" citado en la sección precedente.

Debe acotarse en este punto que las variaciones observadas no modifican el

comportamiento descrito de los catalizadores. La significación de las variaciones, en el marco de este estudio, estuvo puesto en la instancia de llevar a cabo un análisis cuantitativo de los resultados obtenidos. Por lo tanto, para tal fin se decidió llevar a cabo un conjunto de experiencias en condiciones estrictamente comparables. A tal fin, cada condición experimental fue llevada a cabo sobre una muestra de catalizador diferente, realizando sobre la misma tres ensayos. El primero de ellos fue descartado por los motivos expuestos, el segundo fue llevado a cabo bajo las condiciones deseadas y el tercero fue siempre realizado bajo una única condición experimental para todas las muestras. Este tercer ensayo se emplea como testigo, debiendo verificarse que para que los resultados de una muestra sean aceptados, su testigo no difiera significativamente del conjunto de los mismos.

El conjunto de datos obtenidos en esta forma será discutido en el Cap. VII junto con los resultados que surgen de la regresión del modelo que será presentado en el siguiente capítulo.

6. CONCLUSIONES

Se han expuesto las conclusiones de mayor significación alcanzadas a través de los ensayos llevados a cabo sobre muestras de catalizadores comerciales.

Un conjunto de ensayos fue destinado a elegir uno de los catalizadores presentados en el Cap. III para llevar a cabo el estudio en forma pormenorizada. Como tal fue elegido el catalizador identificado como CC, sobre la base de presentar en términos relativos buenas características de selectividad y por el hecho de haber sido empleado en estudios previos (Bressa, 2001). El mismo demostró un nivel de actividad intermedio entre los catalizadores ensayados.

También se presentaron los resultados de ensayos cuyo objetivo fue analizar si el equipamiento y el procedimiento experimental descritos en el Cap. III introducen limitaciones de transporte adicionales al nivel interno de las pastillas de catalizador. Se concluyó que tanto la disolución de H_2 en el tanque agitado como el intercambio de materia y calor en el lecho externo entre fluido y superficie de pastillas, se producen a una velocidad suficientemente alta como para suponer la saturación de la solución líquida con H_2 y ausencia de gradientes externos significativos en el lecho catalítico. Asimismo, se demostró que el mismo opera bajo condiciones esencialmente uniformes de concentración entre la entrada y la salida del flujo recirculatorio.

Se pudo inferir que existen severas restricciones difusionales en el interior de las pastillas de catalizador y simultáneamente que los materiales catalíticos muestran una alta selectividad intrínseca para la hidrogenación de BD, originadas por su alta capacidad de adsorción que impide el acceso de los n-butenos. En estas condiciones, la cantidad de H_2 disuelta, proporcional a su presión parcial, cobra una importancia relevante. Si la capacidad de difusión del H_2 supera a la del BD, el 1BE dispondrá de superficie activa y de H_2 para poder reaccionar, con lo que el consumo observado de 1BE se hace evidente. En definitiva, la selectividad del proceso evaluada por las pérdidas observadas de 1BE hasta que el BD se reduce a una dada concentración, se empeora sostenidamente con el incremento de p_{H_2} .

El BD al hidrogenarse genera como productos los tres n-butenos, siendo favorecido el 1BE, mientras que el cBE es el producto minoritario.

El 1BE presenta mayor capacidad para isomerizar que para hidrogenar.

Las hidrogenaciones de cBE y tBE resultan inhibidas mientras el 1BE se encuentre en considerable exceso, pero tienen lugar a velocidades importantes cuando los niveles de concentración se equiparan.

No fueron observadas variaciones del comportamiento descrito para temperaturas entre

30 y 40 °C.

Las características reseñadas fueron principalmente determinadas sobre el catalizador CC, pero los ensayos realizados con todos los catalizadores comerciales disponibles sugieren el mismo comportamiento cualitativo.

También se discutió la repercusión del comportamiento de los catalizadores sobre operaciones a escala comercial. La variable operativa esencial resultaría la presión parcial operativa de H₂, que deberá ser reducida a un nivel tal que la hidrogenación del BD resulte controlada por la capacidad de difusión del H₂ en el interior del catalizador. La elevada actividad demostrada por los catalizadores (en relación a las limitaciones de transporte) pueden ser justificables para afrontar los procesos de desactivación a lo largo del período de vida útil.

Finalmente, se discutió la actividad demostrada por las muestras de catalizador en el transcurso de sucesivos ensayos. Si bien la pérdida de actividad no fue ostensible, sí tuvo un aparente carácter aleatorio, probablemente ocasionada por variaciones no controladas en la operación de cada ensayo. En consideración a este efecto, en el Cap. VII se empleará un conjunto de ensayos llevados a cabo en condiciones equivalentes, reemplazando las muestras de catalizador, para llevar a cabo un análisis cuantitativo de los resultados.

V MODELO CINÉTICO Y BALANCES DE MATERIA

1. INTRODUCCION

En este capítulo se presentará el conjunto de expresiones necesarias para el análisis cuantitativo de los datos experimentales. Recordamos que la información experimental consiste en medidas de la composición de la mezcla reactiva en función del tiempo, y que el análisis cuantitativo tiene como objetivo poder ajustar expresiones de velocidad para el conjunto de reacciones que interpreta la evolución del sistema.

La mayor parte de este capítulo estará dedicado a presentar un mecanismo de reacción que permita formular expresiones cinéticas intrínsecas. Tal mecanismo será fundamentado en la sección 2. En la sección 3 se derivarán las expresiones cinéticas correspondientes, se enfatizarán sus características esenciales y se identificarán los parámetros a ajustar.

Puesto que las muestras de los catalizadores en estudio presentan significativas resistencias difusionales internas (Cap. IV), es necesario vincular las reacciones superficiales (a través de su modelo cinético) con los procesos de transporte en el interior de los poros. La adopción de un modelo para el transporte en el medio poroso es discutida en la sección 4. Las ecuaciones resultantes del acoplamiento reacción/difusión resultan así especificadas y la resolución de las mismas permite evaluar las velocidades observables de reacción. Se discute también en la sección 4 las consecuencias que sobre la estimación de parámetros cinéticos intrínsecos tiene el hecho de operar con resistencias difusionales significativas.

Finalmente, en la sección 5 se formulan los balances de materia en el sistema de reacción experimental, que permitirán relacionar las velocidades observables de reacción con los cambios de composición medidos en función del tiempo.

A fin de vincular el presente capítulo con los siguientes, puntualizamos que la técnica numérica empleada para la resolución de los balances en el interior de los poros será expuesta en el Cap. VI, mientras que la aplicación global de las expresiones presentadas en este capítulo para la determinación de parámetros cinéticos será realizada en el Cap. VII.

2. MECANISMO DE REACCION

Con el fin de proponer un modelo matemático para la velocidad intrínseca de las reacciones que tienen lugar en el sistema estudiado, se optó por proponer un mecanismo de etapas elementales que permita originar las expresiones cinéticas en función de la composición de la fase fluida en contacto con la superficie catalítica.

Es aceptado en la literatura que la adsorción de los hidrocarburos insaturados (Bond y Wells, 1963) y del H₂ (Hub y Touroude, 1988; Bos y Westerterp, 1993) sobre Pd precede a su intervención en las reacciones de hidrogenación, como así también en las de hidroisomerización.

Por tal motivo, la discusión de las etapas de reacción superficial será precedida por la descripción del estado adsorbido de los hidrocarburos insaturados y del H₂, puesto que la forma de adsorción determina los intermediarios superficiales que intervendrán en las etapas elementales de reacción.

En la literatura revisada se han propuesto ecuaciones de velocidad de reacción derivadas a partir de la hipótesis de adsorción competitiva (Kiperman, 1986; Ouchaib y colab., 1989) y no competitiva (Kripylo y colab., 1975; Boitiaux y colab., 1985b) entre el H₂ y los hidrocarburos insaturados.

Sin embargo, en la próxima sección se demostrará que el empleo de un modelo de adsorción competitiva conduce a expresiones cinéticas incompatibles con las observaciones experimentales detalladas en el Cap. IV.

En consecuencia, se considera un mecanismo en el cual no existe una competencia directa entre los hidrocarburos y el H₂ por los mismos sitios activos. Esta suposición se basa en que las moléculas pequeñas de H₂ pueden encontrar sitios metálicos libres aunque los hidrocarburos insaturados presenten un completo grado de cubrimiento de la superficie activa (Boitiaux y colab., 1987a). Se emplearán los símbolos “ \otimes ” y “ $*$ ” para identificar los sitios sobre los cuales se adsorben el H₂ y los hidrocarburos insaturados, respectivamente.

En la etapa elemental (a) de la Tabla 1 se propone que el H₂ se adsorbe de manera disociativa. Esta suposición fue adoptada en acuerdo con los resultados sobre hidrogenación de 1BE sobre Pd presentados por Bressa (2001). En dicho trabajo se desarrollaron dos modelos cinéticos basados en las hipótesis de adsorción asociativa y disociativa de H₂. Mediante un

análisis de discriminación estadística, Bressa (2001) concluyó que el modelo cinético derivado a partir de la suposición de adsorción disociativa constituye la “ mejor ” alternativa.

Tabla 1: Mecanismo catalítico.

		(g) $C_4H_7^* + H\otimes \rightarrow 1BE^* + \otimes$
		(h) $C_4H_7^* + H\otimes \rightarrow cBE^* + \otimes$
		(i) $C_4H_7^* + H\otimes \rightarrow tBE^* + \otimes$
(a)	$H_2 + 2\otimes \leftrightarrow 2 H \otimes$	(j) $1BE^* + H\otimes \leftrightarrow C_4H_9^1 * + \otimes$
(b)	$BD + * \leftrightarrow BD^*$	(k) $1BE^* + H\otimes \leftrightarrow C_4H_9^2 * + \otimes$
(c)	$1BE + * \leftrightarrow 1BE^*$	(l) $cBE^* + H\otimes \leftrightarrow C_4H_9^2 * + \otimes$
(d)	$cBE + * \leftrightarrow cBE^*$	(m) $tBE^* + H\otimes \leftrightarrow C_4H_9^2 * + \otimes$
(e)	$tBE + * \leftrightarrow tBE^*$	(n) $C_4H_9^1 * + H\otimes \rightarrow BA^{**} + \otimes$
(f)	$BD^* + H\otimes \leftrightarrow C_4H_7^* + \otimes$	(o) $C_4H_9^2 * + H\otimes \rightarrow BA^{**} + \otimes$

Se fundamentarán a continuación las etapas elementales de adsorción y de hidrogenación de BD postuladas en la Tabla 1, etapas (b) y (f)-(i) respectivamente. La distribución de productos observada durante la hidrogenación de BD será el punto de partida para tal justificación.

En primer lugar, ha sido frecuentemente informado en la bibliografía que durante la hidrogenación de BD sobre Pd la selectividad a la formación de n-butenos es casi completa, sin observarse formación de BA (ver, por ejemplo, Bond y colab., 1962). Este hecho fue confirmado en los ensayos propios (Cap. IV). Por lo tanto no se propone en el mecanismo de la Tabla 1 una ruta de hidrogenación directa de BD a BA.

El término estereoselectividad es empleado para describir el grado de preferencia que manifiesta un sistema para la producción de una olefina respecto de sus isómeros. En el caso del sistema estudiado en esta Tesis, la estereoselectividad se aplica a la distribución de n-butenos observada durante la hidrogenación del BD.

La estereoselectividad observada en los ensayos propios presenta una notoria independencia de las condiciones experimentales. Como se indicara en el Cap. IV, el 1BE resulta el isómero mayoritariamente formado ($\approx 65\%$), seguido de tBE ($\approx 30\%$) y de cBE ($\approx 5\%$). Patrones de distribución muy próximos al señalado han sido reportados en la literatura, tanto en fase líquida como gaseosa, sobre una amplia variedad de catalizadores de Pd (Bond y colab., 1965; Vasudevan, 1982). Mediante evidencias físicas y químicas se confirmó que el BD en fase gaseosa presenta dos conformaciones llamadas cisoidea (3-7 %) y transoidea (Smith y Massingill, 1961), tal como se esquematiza en la Fig. 1.

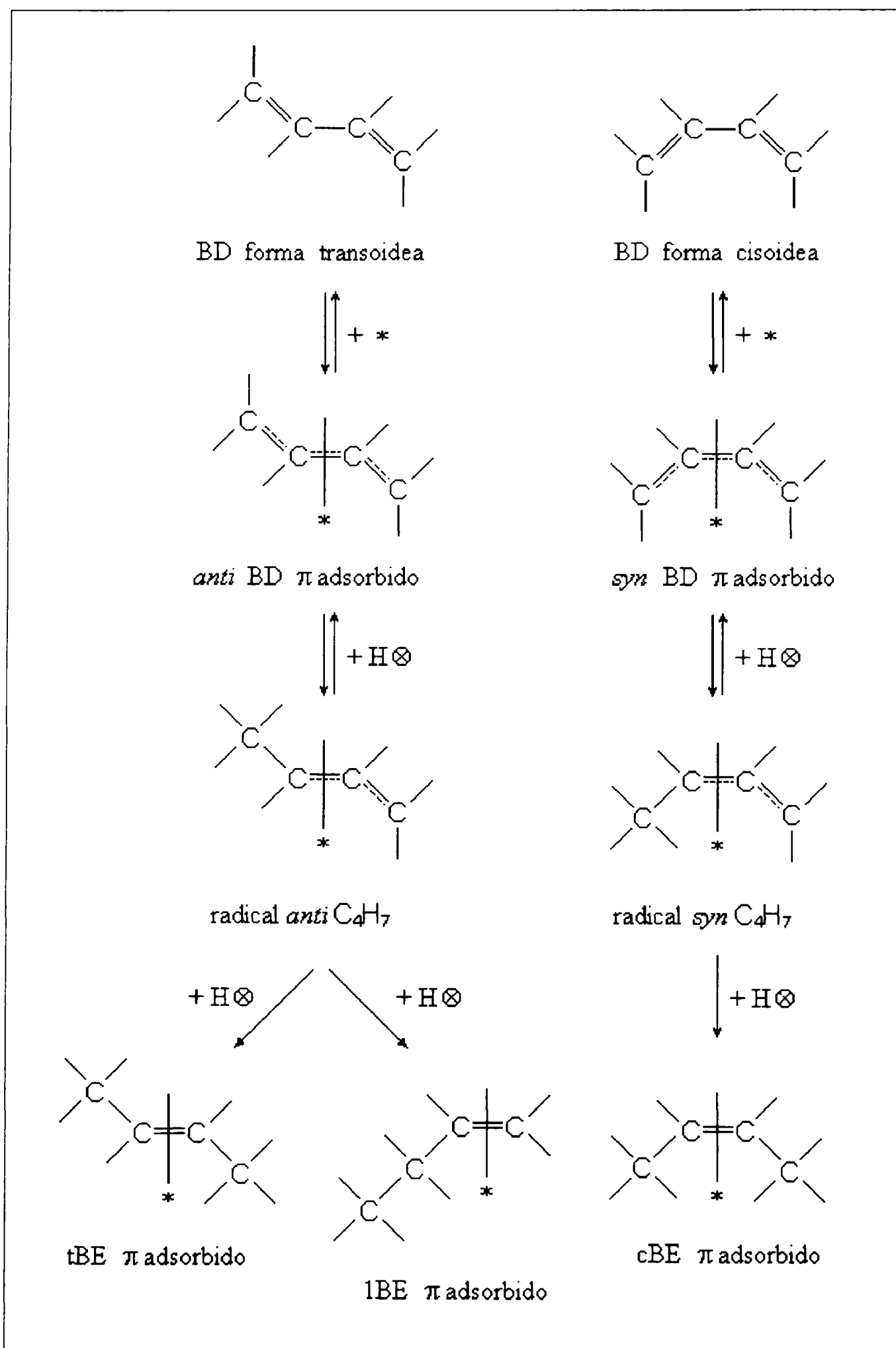


Figura 1: Esquema del mecanismo de las reacciones del BD

La regularidad de la distribución de n-butenos, y los propios valores de la misma, ha conducido a diversos autores a asociar la estereoselectividad de la hidrogenación del BD sobre Pd con la población de sus conformeros (Meyer y Burwell, 1963). Sobre esta base, se postula en la bibliografía que las formas que el BD presenta en fase homogénea estarían también presentes en su estado adsorbido (Bond y Wells, 1963). De tal manera la forma cisoidea se adsorbe para formar el intermediario adsorbido *syn* BD* y la forma transoidea el complejo *anti* BD* (ver Fig. 1).

Estas especies *syn* y *anti* forman una unión tipo π con un sitio activo mediante la interacción de ambos enlaces olefinicos (Goetz y colab., 1997; Meyer y Burwell, 1963). La participación de ambos enlaces dobles del BD permite explicar su mayor fuerza de adsorción respecto de los n-butenos, en cuya adsorción sólo participa un enlace olefinico.

Siguiendo el esquema de la Fig. 1, la adición de un adátomo $H\otimes$ a las especies superficiales *syn* BD* y *anti* BD* da lugar a la formación de los radicales adsorbidos *syn* $C_4H_7^*$ y *anti* $C_4H_7^*$.

La producción de cBE, tBE y lBE adsorbidos involucra la adición de un segundo adátomo $H\otimes$ a cada uno de los intermediarios $C_4H_7^*$ (Fig. 1). El cBE* solo puede producirse a través del radical *syn* $C_4H_7^*$ y el tBE* solo a través del radical *anti* $C_4H_7^*$, dada la conformación de los radicales. En principio, el lBE* podría formarse a través de ambos.

La producción observada de cBE ($\approx 5\%$) corresponde muy aproximadamente a la proporción de la forma cisoidea del BD, hecho que puede explicarse muy satisfactoriamente si se supone que,

- i) las velocidades específicas de adsorción de ambos conformeros del BD, las velocidades de adición del primer $H\otimes$ y las de adición del segundo $H\otimes$ son similares en cada una de las rutas de la Fig. 1, y
- ii) el lBE es solo producido por hidrogenación del radical *anti* $C_4H_7^*$.

Sería factible extender el mecanismo esquematizado en la Fig. 1 considerando etapas de interconversión entre *syn* BD* y *trans* BD*, por un lado, y entre el radical *syn* $C_4H_7^*$ y el radical *anti* $C_4H_7^*$, por el otro. Sin embargo, el hecho de que los conformeros del BD estén en el equilibrio y aceptando la hipótesis i), la incorporación de tales etapas resulta superflua, desde el punto de vista práctico.

El esquema general del mecanismo descrito en la Fig. 1 ha sido aceptado como la

explicación más probable de la hidrogenación de BD sobre Pd por autores que investigaron este sistema tanto en fase líquida (Boitiaux y colab., 1987b) como en fase gaseosa (Webb, 1980).

Si bien el mecanismo de la Fig. 1 resulta muy satisfactorio desde el punto de vista conceptual, a fin de derivar expresiones cinéticas no resulta necesario discriminar entre los complejos adsorbidos *syn* BD* y *trans* BD*, ni entre los radicales adsorbidos *syn* C₄H₇* y *anti* C₄H₇*, en virtud de la hipótesis *i*) expuesta arriba. Basta con considerar una única especie adsorbida, BD*, formada en la etapa (b) del mecanismo en la Tabla 1, y un único radical C₄H₇*, producido según la etapa (f) en la Tabla 1. Las proporciones observadas de 1BE, cBE y tBE resultarán de las velocidades relativas de las etapas (g), (h), (i) que los producen.

Respecto de las etapas elementales que involucran al BD, resta discutir las siguientes características. Goetz y colab. (1997) y Boitiaux y colab. (1987c) consideraron irreversibles las etapas elementales (f)-(i) de la Tabla 1. Por otra parte, Webb (1980) propuso un mecanismo en el cual la reacción superficial de producción del intermediario C₄H₇* es considerada reversible, etapa (f) de la Tabla 1, mientras que las etapas (g)-(i) son consideradas irreversibles, en coincidencia con los primeros autores.

En acuerdo con lo anterior, las reacciones (g)-(i) de formación de los n-butenos a partir de la hidrogenación del intermediario C₄H₇* fueron consideradas irreversibles (Tabla 1). Con respecto a la diferencia puntualizada para la etapa (f) en los trabajos mencionados, ambas hipótesis fueron evaluadas en un análisis preliminar.

A tal fin, se derivaron las expresiones cinéticas correspondientes a suponer la etapa (f) como reversible y como irreversible, siguiendo los lineamientos que se expondrán en la próxima sección. Para el caso irreversible, se obtuvieron expresiones cinéticas para la hidrogenación de BD cuya fuerza impulsora es proporcional a $\sqrt{y_{H_2}}$. En cambio, para el caso reversible, dicha fuerza impulsora resulta de orden uno en el H₂.

Para evaluar si alguna de las opciones así planteadas resulta francamente más aceptable, se apelará a adelantar algunos resultados que surgen del análisis cuantitativo de los datos experimentales (Cap. VII). En la región en la que el BD reacciona con orden cero, la fuerza impulsora $\sqrt{y_{H_2}}$ resulta inadecuada para interpretar cuantitativamente los datos experimentales. En cambio, la fuerza impulsora de orden uno en H₂ permite arribar a estimaciones totalmente satisfactorias. En consecuencia, el mecanismo propuesto en la Tabla 1 incorpora a la etapa (f) como reversible.

Las etapas elementales correspondientes a la adsorción de los n-butenos, (c)-(e) en la Tabla 1, y a sus reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización, etapas (j)-(o), han sido propuestas y analizadas recientemente por Bressa (2001). Por tal motivo, sólo se procederá aquí a realizar una breve descripción de las mismas.

La adsorción de los n-butenos consiste en la formación de intermediarios π -adsorbidos (1BE*, cBE*, tBE*) sobre un sitio tipo “*”, etapas (c)-(e) en la Tabla 1. Las reacciones de hidrogenación y de hidro-isomerización entre los n-butenos proceden mediante la formación de dos especies superficiales semi-hidrogenadas: el radical 1-butílico, $C_4H_9^1*$, y el 2-butílico, $C_4H_9^2*$. Los radicales $C_4H_9^1*$ y $C_4H_9^2*$ se forman mediante la incorporación de un adátomo $H\otimes$ al 1BE*, etapas (j) y (k). El radical $C_4H_9^2*$ se produce, adicionalmente, por la hidrogenación de cBE* y tBE*, etapas (l) y (m). Las reacciones de hidro-isomerización entre los n-butenos proceden a través del radical $C_4H_9^2*$, etapas (k)-(m).

La producción de BA ocurre por dos rutas definidas por las etapas (n) y (o), en las cuales tiene lugar la hidrogenación de los radicales 1 y 2-butílico, respectivamente. Las reacciones globales de hidrogenación de los n-butenos a n-butano pueden considerarse termodinámicamente irreversibles para cualquier fin práctico. Este hecho debe reflejarse en el mecanismo de reacción en que alguna de las etapas debe comportarse como irreversible. Dada la reversibilidad de las reacciones de isomerización y la existencia de intermediarios superficiales comunes para las reacciones de hidrogenación e isomerización, las únicas etapas que pueden asumirse como irreversibles son la (n), la (o) o ambas. La aparición de BA, la sustancia más estable en el sistema, justifica que ambas etapas (n) y (o) sean asumidas como irreversibles (Tabla 1).

Finalmente, se puntualiza que fue ignorada la posible existencia de una especie adsorbida de BA. Esta suposición resultará válida en la medida en que en el sistema permanezca presente algún compuesto insaturado que desplace a las parafinas de la superficie, en virtud de su mayor capacidad de adsorción (Bond y colab., 1965). Por idéntica razón, también se ignorará la adsorción de las restantes especies saturadas presentes en el sistema experimental, n-hexano y propano.

3. DERIVACION DE LAS EXPRESIONES INTRINSECAS A PARTIR DEL MECANISMO

En esta sección se derivarán expresiones de velocidad de reacción intrínsecas para el esquema de reacciones empleado en los Capítulos III y IV, que aquí se repite con fines de facilitar su visualización en la Fig. 2.

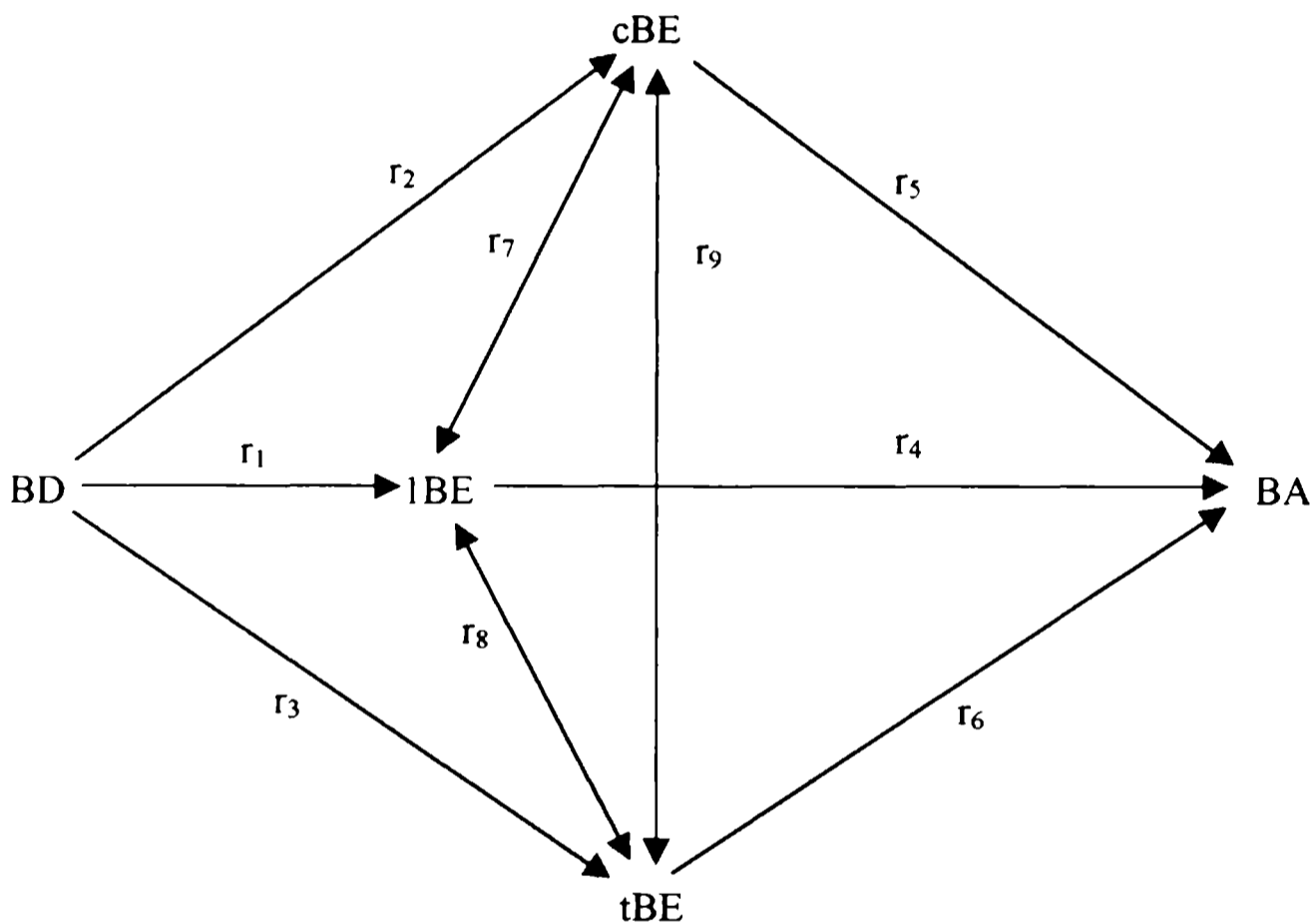


Figura 2: Esquema del sistema de reacción

Se considerará el mecanismo de quince etapas superficiales elementales presentadas en la Tabla 1, para las que adicionalmente se harán las siguientes suposiciones:

- ✓ todas las etapas de adsorción (a-e) están equilibradas (sus coeficientes específicos son muy grandes comparados con los de las etapas limitantes),
- ✓ las cantidades de sitios “*” ocupados por los radicales ($C_4H_7^*$), ($C_4H_9^*$), ($C_4H_9^*$) resulta despreciable frente a la cantidad ocupada por los complejos insaturados π -adsorbidos.

Se detallará aquí la derivación de las expresiones cinéticas a partir del mecanismo expuesto para las reacciones globales (1), (2) y (3) (Fig. 2). Las mismas tienen como reactivo al BD. El álgebra para la derivación de las expresiones correspondientes al resto de las reacciones (4-9) ha sido expuesto por Bressa (2001) cuando el BD no se encuentra presente. Tal derivación resulta también aplicable al presente caso, por lo que aquí no se repetirá, a excepción de un único aspecto que será discutido más adelante en esta sección.

Las fracciones molares de los reactivos en el interior de los poros, respecto a las cuales se expresarán las velocidades de reacción, se indicarán con y_j para diferenciar del símbolo x_j empleado para el seno de la fase líquida.

Por encontrarse la etapa (b) equilibrada, puede escribirse

$$[\text{BD}^*] = [*] K_{\text{BD}}^{\text{ad}} y_{\text{BD}} \quad (1)$$

La velocidad de las restantes etapas elementales incorporadas, (f) a (i), se expresan como (Boudart y Mariadassou, 1984),

$$v_f = \frac{1}{[*]_{\text{T}} + [\otimes]_{\text{T}}} (\alpha_f [\text{BD}^*] [\text{H}\otimes] - \alpha_{-f} [\text{C}_4\text{H}_7^*] [\otimes]) \quad (2)$$

$$v_g / \alpha_g = v_h / \alpha_h = v_i / \alpha_i = \frac{[\text{C}_4\text{H}_7^*] [\text{H}\otimes]}{[*]_{\text{T}} + [\otimes]_{\text{T}}} \quad (3)$$

donde $[*]_{\text{T}}$ y $[\otimes]_{\text{T}}$ representan la concentración total de centros activos superficiales (*) y (\otimes) que presenta el catalizador, respectivamente, α_f , α_{-f} , α_g , etc., son los coeficientes específicos de las etapas elementales y $[]$ representa la concentración de especies adsorbidas o de centros activos libres. Se considera que tales concentraciones están expresadas en moles por unidad de masa de la capa catalíticamente activa. Las velocidades v_f , v_g , etc. se expresan en moles por unidad de masa de capa activa y tiempo, por lo que los coeficientes específicos de las etapas tienen unidades de frecuencia.

Aplicando la condición de estado pseudo-estacionario para la especie superficial C_4H_7^* ,

$$v_f = v_g + v_h + v_i \quad (4)$$

surge

$$[\text{C}_4\text{H}_7^*] = \frac{\alpha_f [\text{BD}^*] [\text{H}\otimes]}{\alpha_{-f} [\otimes] + (\alpha_g + \alpha_h + \alpha_i) [\text{H}\otimes]} \quad (5)$$

La adsorción equilibrada del H_2 , etapa (a), junto con el balance de centros de tipo (\otimes), $[\otimes]_{\text{T}} = [\otimes] + [\text{H}\otimes]$, permite escribir

$$[\text{H}\otimes] = \frac{[\otimes]_{\text{T}} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}}; \quad [\otimes] = \frac{[\otimes]_{\text{T}}}{1 + \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}} \quad (6)$$

Expresiones similares a (1) pueden escribirse para las etapas de adsorción de todas las sustancias insaturadas,

$$[\zeta^*] = [*] K_{\zeta}^{\text{ad}} y_{\zeta}, \quad (\zeta \equiv \text{BD}, \text{1BE}, \text{cBE}, \text{tBE}) \quad (7)$$

El balance de centros activos del tipo (*), recordando que se ignora la fracción ocupada por cualquiera de los radicales adsorbidos,

$$[*]_{\text{T}} = [*] + [\text{BD}^*] + [\text{1BE}^*] + [\text{cBE}^*] + [\text{tBE}^*], \quad (8)$$

permite junto con las expresiones (7) explicitar las concentraciones superficiales de los insaturados adsorbidos y también de los centros libres,

$$[\zeta^*] = \frac{[*]_{\text{T}} K_{\zeta}^{\text{ad}} y_{\zeta}}{\text{DEN}_{\text{HC}}}; \quad [*] = \frac{[*]_{\text{T}}}{\text{DEN}_{\text{HC}}}, \quad (\zeta \equiv \text{BD}, \text{1BE}, \text{cBE}, \text{tBE}) \quad (9)$$

donde DEN_{HC} es la función de inhibición para los hidrocarburos que se explicita en la Tabla 2.

Reemplazando las concentraciones superficiales según (6) y (9) en la ecuación (5),

$$[\text{C}_4\text{H}_7^*] = \frac{\alpha_{\text{f}}}{\alpha_{-\text{f}}} \frac{[*]_{\text{T}} K_{\text{BD}}^{\text{ad}} y_{\text{BD}} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}}{\left(1 + \frac{\alpha_{\text{g}} + \alpha_{\text{h}} + \alpha_{\text{i}}}{\alpha_{-\text{f}}} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}\right) \text{DEN}_{\text{HC}}} \quad (10)$$

con lo que $[\text{C}_4\text{H}_7^*]$ también resulta solamente expresado en función de fracciones molares en la fase fluida.

Reemplazando ahora la (10) y la (6) en las ecuaciones (3), obtenemos finalmente

$$\frac{v_{\text{g}}}{\alpha_{\text{g}}} = \frac{v_{\text{h}}}{\alpha_{\text{h}}} = \frac{v_{\text{i}}}{\alpha_{\text{i}}} = \left\{ \frac{[*]_{\text{T}} [\otimes]_{\text{T}}}{[*]_{\text{T}} + [\otimes]_{\text{T}}} \right\} \frac{\alpha_{\text{f}}}{\alpha_{-\text{f}}} \frac{K_{\text{BD}}^{\text{ad}} K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{BD}} y_{\text{H}_2}}{\left(1 + \alpha \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}\right) \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{HC}}} \quad (11)$$

donde $\alpha = \frac{\alpha_{\text{g}} + \alpha_{\text{h}} + \alpha_{\text{i}}}{\alpha_{-\text{f}}}$ y DEN_{H_2} es el término de inhibición para los centros tipo (\otimes) que depende solo de y_{H_2} (Tabla 2).

A partir de (2) o (4), v_{f} también resulta expresado solamente en función de la composición en el fluido.

De manera análoga, como se detalla en Bressa (2001), se obtienen expresiones para las velocidades de las restantes etapas no equilibradas, (j) – (o). La única diferencia es que en el término de inhibición DEN_{HC} resulta incluido un sumando adicional correspondiente al BD.

A partir de las velocidades de las etapas elementales no equilibradas se pueden obtener en forma directa las velocidades intrínsecas de consumo neto para cada especie. Por ejemplo, para el BD, $r_{\text{BD}} = v_{\text{b}}$. Dado que (b) es una etapa equilibrada, debe reexpresarse en términos de las no

equilibradas. Esto se realiza en general a través de los balances de las sustancias adsorbidas. Para el ejemplo, la condición de producción nula de BD*, permite establecer $v_b = v_f$. Teniendo en cuenta (4), podemos en definitiva escribir

$$r_{BD} = v_g + v_h + v_i \quad (12)$$

Para los n-butenos,

$$r_{1BE} = v_c = -v_g + (v_j + v_k) \quad (13a)$$

$$r_{cBE} = v_d = -v_h + v_l \quad (13b)$$

$$r_{tBE} = v_e = -v_i + v_m \quad (13c)$$

Las ecs.(12) y (13), una vez explicitados los segundos miembros son, en rigor, suficientes para expresar cinéticamente el sistema. Sin embargo, cada velocidad de consumo neto resulta en una suma de términos que dificulta una visualización directa de las propiedades esenciales que presenta el sistema. Como se analizó en el capítulo anterior, el esquema de reacciones de la Fig. 2 resulta conceptualmente muy apropiado a los fines de interpretación de los resultados. Por lo tanto, es deseable encontrar expresiones para los r_i de las reacciones de la Fig. 2, consistentes con el mecanismo planteado.

La búsqueda de los r_i es factible pero no inmediata. Es factible porque el mecanismo planteado presenta rutas para todas las reacciones de la Fig. 2. Se recuerda que una ruta de un mecanismo está constituida por un subconjunto de etapas que combinadas linealmente en forma apropiada (mediante factores numéricos llamados *números estequiométricos*) permite obtener una reacción global (ver, por ejemplo Compton, 1991). Por ejemplo, las etapas (a), (b), (c), (f), (g) constituyen una ruta para la reacción (1). Sin embargo, el inconveniente es que el número de reacciones independientes (LI) para el sistema global es 4 y las reacciones planteadas son 9. Si hubieran coincidido, la tarea sería inmediatamente realizable en base a conceptos estequiométricos, a partir de las expresiones (12) y (13).

En general, al plantear un mecanismo, existe una segunda posibilidad para obtener expresiones globales, basado en el concepto de rutas LI. El mecanismo planteado admite 5 rutas LI. De haber podido identificarse nuestras reacciones globales con un cierto número de rutas LI, también hubiera resultado inmediato determinar las expresiones buscadas, siguiendo el procedimiento de Compton (1991).

Cabe destacar que para nuestro sistema el uso de reacciones o rutas LI (cualquiera sea la elección) resulta en expresiones cinéticas de más de un término y de interpretación compleja.

Tabla 2: Expresiones cinéticas.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{BD}^{ad} y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\alpha}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{BD}^{ad} y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\alpha}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{BD}^{ad} y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\alpha}$$

$$r_4 = \left(\frac{k_4^I}{\Upsilon_{H_2}^\beta} + \frac{k_4^{II}}{\Upsilon_{H_2}^\gamma} \right) \frac{K_{1BE}^{ad} y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}}$$

$$r_5 = \frac{k_5 K_{cBE}^{ad} y_{cBE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\gamma}$$

$$r_6 = \frac{k_6 K_{tBE}^{ad} y_{tBE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\gamma}$$

$$r_7 = \frac{k_7 K_{1BE}^{ad} \sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{l-c}^{eq}} \right]$$

$$r_8 = \frac{k_8 K_{1BE}^{ad} \sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{l-t}^{eq}} \right]$$

$$r_9 = \frac{k_9 K_{cBE}^{ad} \sqrt{y_{H_2}}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\gamma} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right]$$

$$DEN_{HC} = 1 + K_{BD}^{ad} y_{BD} + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE}$$

$$DEN_{H_2} = 1 + \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}$$

$$\Upsilon_{H_2}^\beta = 1 + \beta \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}$$

$$\Upsilon_{H_2}^\alpha = 1 + \alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}$$

$$\Upsilon_{H_2}^\gamma = 1 + \gamma \sqrt{y_{H_2}}$$

El procedimiento para definir las r_i que adoptó Bressa (2001) para el caso sin BD en el sistema se puede resumir como sigue. En este caso resultan solo 3 reacciones globales LI. Las ecuaciones (13) son válidas eliminando v_g , v_h y v_i :

$$r_{1BE} = v_j + v_k \quad (13'a)$$

$$r_{cBE} = v_l \quad (13'b)$$

$$r_{tBE} = v_m \quad (13'c)$$

El segundo miembro de cada una de las ecuaciones (13') se expresa como una suma de términos, entre los cuales Bressa (2001) identificó aquellos cuya fuerza impulsora corresponde a cada una de las reacciones de isomerización (reacciones 7-9 en la Fig. 2). Asignando las velocidades r_7 , r_8 y r_9 a estos términos, las velocidades de hidrogenación de los tres isómeros (reacciones 4-6 en la Fig. 2) resultan automáticamente determinadas a partir de los términos remanentes de las ecuaciones (13'). Como consecuencia, para las reacciones (4-9) del esquema de la Fig. 2 resultaron las expresiones que se listan en la Tabla 2, excepto por la contribución de BD en DEN_{HC} .

Si ahora, incorporando el BD, mantenemos estas 6 expresiones para las reacciones (4-9)

(incorporando la contribución de BD en DEN_{HC}), el sistema de ecuaciones (13) nos permite derivar expresiones para las tres reacciones (1-3) de la Fig. 2, que simplemente resultan

$$r_1 = v_g, \quad r_2 = v_h, \quad r_3 = v_i \quad (14)$$

Las expresiones para r_1, r_2, r_3 surgen de las ecuaciones (11) y se agrupan junto a las 6 previas en la Tabla 2, donde se ha definido, teniendo en cuenta las ecuaciones (11),

$$\frac{k_1}{\alpha_g} = \frac{k_2}{\alpha_h} = \frac{k_3}{\alpha_i} = \left\{ \frac{[^*]_T [^\circ]_T}{[^*]_T + [^\circ]_T} \right\} \frac{\alpha_f}{\alpha_{-f}} K_{H_2}^{ad} \quad (15)$$

Discusión acerca de la estructura de las expresiones cinéticas

Puede apreciarse en la Tabla 2 que para todas las reacciones de la Fig. 2 las expresiones resultan, salvando el término de inhibición DEN_{HC} , proporcionales a la fracción molar del reactivo insaturado y, para el caso de las isomerizaciones reversibles, con término inverso proporcional a la fracción molar del isómero producto. También se destaca que los numeradores para todas las reacciones de hidrogenación resultan proporcionales a la fracción molar de H_2 , mientras que para las tres reacciones de isomerización aparece un factor $(y_{H_2})^{0.5}$.

Para todos los coeficientes cinéticos k_i que figuran en la Tabla 2 se pueden escribir relaciones del tipo de las ecuaciones (15), que los vinculan con los coeficientes de las etapas elementales. Como se analiza en Bressa (2001), a partir de tales relaciones resulta que no todos ellos son parámetros independientes. Así, se deben considerar el siguiente par de vínculos,

$$k_4^{\text{II}} = \frac{k_5 k_8}{k_9} \quad ; \quad k_6 = \frac{k_5 k_8}{k_7 K_{c,t}^{eq}} \quad (16)$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente k_4^{I} (que surge de las etapas j y n, de formación e hidrogenación del radical $C_4H_9^*$) sí es independiente, se concluye que todas las expresiones de la Tabla 2 aportan un coeficiente cinético independiente, excepto la de la reacción (6).

Las expresiones cinéticas contienen dos clases de términos de inhibición, uno dependiente solo de la composición de los insaturados y los restantes solo de y_{H_2} . El término DEN_{HC} corresponde a los centros (*) ocupados por los insaturados y es común para todas las expresiones. Si una dada especie ζ se encuentra cubriendo la gran mayoría de los centros activos (*), se cumplirá que $DEN_{HC} \approx K_{\zeta}^{ad} y_{\zeta}$. En estas condiciones, ζ se consumirá de acuerdo a un orden cero respecto a su fracción molar. Por ej, para $\zeta \equiv BD$,

$$r_{BD} = r_1 + r_2 + r_3 = (k_1 + k_2 + k_3) \frac{y_{H_2}}{DEN_{H_2} \Upsilon_{H_2}^\alpha} \quad (17)$$

Por lo tanto, los coeficientes k_i pueden interpretarse como coeficientes cinéticos correspondientes al régimen de orden cero.

Simultáneamente, cuando el BD ocupa la gran mayoría de los centros activos, la expresión resultante para el consumo de 1BE resulta (ignorando los términos reversibles de las reacciones 7-9)

$$r_{1BE(\text{solo consumo})} = r_4 + r_7 + r_8 = \frac{H(y_{H_2})}{DEN_{H_2}} \left(\frac{K_{1BE}^{ad} y_{1BE}}{K_{BD}^{ad} y_{BD}} \right) \quad (18)$$

donde:

$$H(y_{H_2}) = \frac{k_4^I y_{H_2}}{\Upsilon_{H_2}^\beta} + \frac{k_4^{II} y_{H_2} + (k_7 + k_8) \sqrt{y_{H_2}}}{\Upsilon_{H_2}^\gamma}$$

Dado que por hipótesis el BD cubre la mayor parte de los centros activos, el término entre paréntesis en (18) será muy inferior a la unidad, lo que justificaría la acción de inhibición del BD sobre el 1BE. Si la relación $(K_{1BE}^{ad} / K_{BD}^{ad}) \ll 1$, el BD será capaz de inhibir al 1BE aún en muy bajas concentraciones.

Vemos que las expresiones cinéticas desarrolladas son capaces de interpretar las conclusiones del Cap. IV referentes a las características intrínsecas del catalizador, según evidenciaran los resultados experimentales.

Con respecto a los términos de inhibición dependientes de y_{H_2} , DEN_{H_2} es el factor de inhibición correspondiente a la adsorción equilibrada del H_2 sobre los centros (\otimes) y figura en todas las expresiones. Los restantes, $\Upsilon_{H_2}^\alpha$, $\Upsilon_{H_2}^\beta$ y $\Upsilon_{H_2}^\gamma$, están asociados al radical adsorbido específico que interviene en la ruta de cada reacción y su aparición en las expresiones cinéticas resulta independiente de la suposición de centros activos de distinta naturaleza. Los factores α y β en $\Upsilon_{H_2}^\alpha$ y $\Upsilon_{H_2}^\beta$ son parámetros independientes (también relacionados con los coeficientes específicos de las etapas elementales), pero γ en $\Upsilon_{H_2}^\gamma$ resulta expresable como una combinación de coeficientes cinéticos k_i ,

$$\gamma = \frac{k_5}{k_9 (1 + k_7/k_8) + k_7/K_{1-c}^{eq}} \quad (19)$$

Cabe enfatizar en este punto el efecto que la suposición de adsorción de H_2 en centros activos diferentes de aquellos de los hidrocarburos tiene sobre las expresiones resultantes. Si por el contrario, se hubiese supuesto un único tipo de centros activos, la única diferencia funcional

en las expresiones de velocidad sería que en vez de aparecer el producto ($DEN_{HC} DEN_{H_2}$) resultaría un término DEN^2 , siendo DEN un factor de inhibición común para todas las especies incluido el H_2 , es decir, $DEN = DEN_{HC} + (K_{H_2}^{ad} y_{H_2})^{0.5}$. Si bajo esta hipótesis ahora consideramos la situación cuando el BD se encuentra casi saturando los centros activos, en vez de la ec. (17) obtendríamos

$$r_{BD} = (k_1 + k_2 + k_3) \frac{y_{H_2}}{K_{BD}^{ad} y_{BD} Y_{H_2}^\alpha} \quad (20)$$

lo que supondría una reacción de orden (-1) con respecto al BD, hecho que no se verifica en la práctica.

Las constantes de equilibrio $K_{1,c}^{eq}$, $K_{1,t}^{eq}$ y $K_{c,t}^{eq}$ de las reacciones de isomerización entre los n-butenos deben ser evaluadas termodinámicamente. Los 2-butenos (cis y trans) están favorecidos termodinámicamente ($K_{1,c}^{eq} = 10.7$, $K_{1,t}^{eq} = 29.3$, $K_{c,t}^{eq} = K_{1,t}^{eq} / K_{1,c}^{eq} = 2.74$, a 40 °C).

Si ahora resumimos el modelo en cuanto al número de valores que resultan factibles de ser ajustados mediante ensayos cinéticos, resultan quince parámetros independientes,

- ✓ ocho coeficientes de velocidad: k_i ($i = 1-3, 5, 7-9$), k_4^I
- ✓ cinco constantes de adsorción de hidrocarburos e H_2 : K_{BD}^{ad} , K_{1BE}^{ad} , K_{cBE}^{ad} , K_{tBE}^{ad} y $K_{H_2}^{ad}$
- ✓ dos coeficientes en los términos de inhibición del H_2 : α y β

4. MODELO PARA EL TRANSPORTE-REACCION EN LA CAPA ACTIVA

Como ya fuera comentado en el Cap. IV, se previó la existencia de importantes limitaciones difusionales en el interior de la capa activa de los catalizadores ensayados, por lo que deben plantearse las ecuaciones de conservación en el interior de la capa para poder relacionar las velocidades de reacción observables con el modelo cinético intrínseco propuesto.

A este fin, se deben establecer en primer lugar los mecanismos de transporte prevalecientes en el sistema en estudio. En general, se contemplan los siguientes mecanismos en un medio poroso (Krishna y Wesselingh, 1997):

- a) difusión Knudsen
- b) difusión molecular
- c) convección
- d) difusión superficial

En gran medida, la importancia de los distintos mecanismos viene determinada por el tamaño de poros. Para el catalizador CC el diámetro medio de poros estimado a partir de adsorción de N₂ (Bressa, 2001) es de 74 nm, un valor correspondiente al rango inferior de los macroporos, según la definición de Anderson y Pratt (1985).

El término difusión Knudsen es empleado normalmente para la fricción ofrecida por la matriz al transporte de gases a través de medios porosos. Para líquidos, como en nuestro caso, tal fricción también existe, pero resulta totalmente despreciable frente a la resistencia que ejercen las moléculas entre sí (difusión ordinaria o molecular) para un tamaño de poros como el del catalizador empleado. La resistencia ofrecida por las paredes puede generar dentro de las partículas de catalizadores gradientes de presión y por ende un transporte convectivo, contribución que resulta despreciable si la magnitud de la resistencia ofrecida por las paredes es pequeña (ver, por ejemplo, Krishna y Wesselingh, 1997). Por lo tanto, y sin desmedro de la precisión, los mecanismos a) y c) pueden ignorarse en nuestro caso.

La difusión superficial se refiere a la movilidad que tienen las sustancias adsorbidas sobre la superficie y actúa en paralelo con los tres primeros mecanismos. Esta contribución está determinada por la naturaleza específica de los componentes de la mezcla y del soporte, puesto que tiene que verificarse la adsorción, y por la temperatura, que afecta a la propia adsorción y a los coeficientes de difusión superficiales, por tratarse de un fenómeno activado con energías de activación importantes (Keil, 1999; Krishna y Wesselingh, 1997). Con respecto a su importancia relativa con los otros tres mecanismos, el tamaño de poros resulta fundamental, porque establece

la relación entre la superficie de poros (cantidad de moléculas que pueden ser adsorbidas) y el volumen de los mismos (cantidad de moléculas existentes en la fase fluida). Así, altas temperaturas (por la mayor movilidad superficial) y pequeños diámetros de poros (micro o a lo sumo mesoporos) favorecen la importancia relativa de la difusión superficial. Las condiciones en el tipo de catalizador en estudio, por lo tanto, no resultan favorables para la difusión superficial.

No obstante, el hecho de que algunos componentes, en particular el BD, tengan una capacidad de adsorción tan elevada y selectiva sobre la fase activa constituye, en principio, un aspecto incierto sobre la incidencia de la difusión superficial, dado que la misma puede manifestarse como selectivamente significativa para tales componentes. Sin embargo, la superficie metálica en la capa activa ($0.55 \text{ m}^2/\text{gr}$, Bressa, 2001) resulta muy inferior a la superficie de poros global ($71 \text{ m}^2/\text{gr}$, Bressa, 2001), por lo que la contribución del transporte sobre la superficie metálica no puede resultar significativa en la práctica. Sobre la base de estas consideraciones, se ignoró el aporte de la difusión superficial en el modelamiento del sistema.

Resta, solamente, considerar el mecanismo b) de difusión molecular. El mismo se ve simplificado debido a que las especies reaccionantes se encuentran en baja concentración y existe un exceso de n-hexano en la mezcla. Como consecuencia, la resistencia controlante del transporte resulta el choque de cada reactivo con el n-hexano en la solución que llena los poros y puede cuantificarse a través de los coeficientes de difusión moleculares binarios entre cada reactivo y n-hexano, \mathcal{D}_j . En otras palabras, el transporte a nivel de los poros podrá plantearse como,

$$\mathcal{N}_{j \text{ poro}} = - \mathcal{D}_j C_T dy_j / d\rho_p$$

donde $\mathcal{N}_{j \text{ poro}}$ es el flujo molar de j en la dirección ρ_p del eje del poro. Puesto que $\mathcal{N}_{j \text{ poro}}$ no depende del tamaño del poro, cualquiera sea la estructura porosa (ver, por ejemplo Keil, 1999) y la distribución de tamaños de poros, el flujo observable podrá expresarse como

$$\mathcal{N}_j = - D_j C_T dy_j / dz' \quad (20a)$$

con \mathcal{N}_j el flujo de materia por unidad de área geométrica transversal a la dirección z' de transferencia y D_j es el coeficiente de difusión efectivo, expresable como

$$D_j = \mathcal{D}_j (\varepsilon / \tau) \quad (20b)$$

siendo ε la porosidad del material y τ el coeficiente de tortuosidad, dependiente de la estructura porosa. En este trabajo se considerarán los valores $\varepsilon=0.397$ determinado por adsorción de N_2 y porosimetría de Hg para el catalizador CC y el coeficiente $\tau=1.52$ estimado por Bressa

(2001). Como se manifestara en el Cap. IV, sección 3.2., los insaturados C_4 tienen coeficientes de difusión muy similares, por lo que se supone que para los mismos $\mathcal{D}_j = \mathcal{D}_{HC}$. Tomando los valores de la sección 3.2. del Cap. IV resultan $D_{HC} = 1.45 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{H_2} = 5.43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Merece comentarse que una comprobación indirecta de la discriminación de mecanismos realizadas, que condujo a las expresiones (20), la proporciona los resultados analizados en el Cap. IV, sección 4.1., para los cuales la relación $D_{H_2}/D_{HC} = \mathcal{D}_{H_2} / \mathcal{D}_{HC}$ resultó cuantitativamente apropiada para interpretar el comportamiento observado del sistema. Aceptando con un satisfactorio grado de confianza que las relaciones entre los coeficientes efectivos de difusión es correcta, resta como única fuente de incertidumbre el valor adoptado para el coeficiente de tortuosidad τ , aspecto que será considerado en la siguiente subsección.

Teniendo en cuenta la expresión (20a), los balances de conservación en el interior de la capa activa del catalizador se pueden escribir,

$$D_j C_T d^2 y_j / dz^2 = L_{ac}^2 \rho_c r_j \quad (21)$$

donde se ha despreciado el efecto de curvatura en consideración al pequeño espesor de la capa activa, L_{ac} . La variable adimensional $z = z'/L_{ac}$ tiene su origen $z = 0$ en el fondo de la capa y por lo tanto en la superficie externa $z = 1$.

Las velocidades intrínsecas netas de consumo r_j para cada especie se expresan a partir de las velocidades de reacción r_i ($i = 1, \dots, 9$) definidas en la sección anterior, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos que surgen del esquema en la Fig. 2. Por ejemplo, $r_{1BE} = r_4 + r_7 + r_8 - r_1$.

Las condiciones de contorno para las ecs. (21) son

$$D_j dy_j / dz = L_{ac} \kappa_j (x_j - y_j) ; \quad \text{en } z = 1 \quad (22a)$$

$$dy_j / dz = 0 ; \quad \text{en } z = 0 \quad (22b)$$

donde κ_j son los coeficientes de transferencia de materia entre la corriente de líquido en el lecho y la superficie del catalizador, que se evalúan como se indicara en el Cap. IV, sección 3.2.

Definida la composición en el seno del líquido, x_j , y suponiendo que el conjunto de valores de los parámetros cinéticos de la Tabla 2 han sido estipulados (para el procedimiento de regresión corresponderá a valores de prueba), las ecuaciones (21) y (22) pueden ser resueltas numéricamente para obtener la variación de las fracciones molares y_j en el interior de la capa activa. Con estos resultados se puede calcular la velocidad observable neta de consumo para cada especie j , R_j :

$$R_j = \left(\int_0^1 r_j dz \right) L_{ac} A_p / V_p \quad (23a)$$

donde A_p y V_p son el área externa y volumen total de la pastilla catalítica. Obsérvese que R_j se expresa por unidad total de masa de catalizador y no de capa activa.

Alternativamente, se puede evaluar la velocidad observable R_i para cada reacción de la Fig. 2:

$$R_i = \left(\int_0^1 r_i dz \right) L_{ac} A_p / V_p ; \quad i = 1, \dots, 9 \quad (23b)$$

El procedimiento para la resolución de las ecuaciones se describe en el Cap. VI.

Incidencia de las restricciones difusionales en la estimación de los parámetros cinéticos

Se analizará en este punto como afecta la existencia de las limitaciones difusionales a la estimación de los parámetros cinéticos.

La situación límite impuesta por las restricciones difusionales corresponde al caso en que las reacciones tengan solamente lugar hasta una distancia desde la superficie del catalizador (distancia de penetración) pequeña comparada con el espesor L_{ac} de capa activa disponible (*régimen límite*). Más allá de la distancia de penetración, todas las velocidades de reacción se habrán reducido esencialmente a cero. Analizaremos este régimen límite porque los datos experimentales que se tratarán cuantitativamente en el Cap. VII demuestran que el sistema opera en el mismo.

Para el sistema en estudio, el conjunto de velocidades de reacción se podrá reducir a cero porque el H_2 se agotó o bien, si existe exceso de H_2 , porque todos los insaturados se han hidrogenado hasta el nivel de n-butano. En cualquier caso, lo importante a señalar es que en estas condiciones el sistema puede asimilarse a un medio semi-infinito, a partir de la superficie externa de la pastilla. En vez de plantear el sistema de ecuaciones (21) y (22) podemos escribir

$$D_j C_T d^2 y_j / du^2 = \rho_c r_j \quad (24)$$

$$D_j dy_j / du = -\kappa_j (x_j - y_j) ; \quad \text{en } u = 0 \quad (25a)$$

$$dy_j / du = 0 ; \quad \text{en } u \rightarrow \infty \quad (25b)$$

donde u es la coordenada dimensional con origen en la superficie externa de la pastilla.

A fin de simplificar el presente análisis, podemos reemplazar la condición (25a) por $y_j(0) = x_j$, dado que las resistencias externas son bajas. Si además definimos la variable $\xi = u (k^*/D_{HC})^{0.5}$, donde k^* es el coeficiente cinético de alguna de las expresiones cinéticas en

la Tabla 2, el sistema (24) resulta,

$$(D_j / D_{HC}) C_T d^2 y_j / d\xi^2 = \rho_c r_j / k^* \quad (26)$$

$$y_j = x_j ; \quad \text{en } \xi = 0 \quad (27a)$$

$$dy_j / d\xi = 0 ; \quad \text{en } \xi \rightarrow \infty \quad (27b)$$

Teniendo en cuenta las expresiones de la Tabla 2, (r_j / k^*) resultará en una serie de términos, cada uno proporcional a factores del tipo (k_i / k^*) . Además, dado que $D_j = D_{HC}$ para los hidrocarburos y $D_j = D_{H_2}$, para el H_2 , surge del sistema (26-27) la siguiente dependencia,

$$y_j = y_j(\xi, \underline{x}, D_{H_2} / D_{HC}, k_1 / k^*, \dots, k_9 / k^*, \underline{K}^{ad}, \alpha, \beta, \gamma) \quad (28)$$

donde \underline{K}^{ad} es el vector para todas las constantes de adsorción definidas en la Tabla 2.

Si ahora pretendemos calcular la velocidad observable R_i , al emplear la variable u resulta

$$R_i = \left(\int_0^\infty r_i du \right) A_p / V_p \quad (29a)$$

Introduciendo $\xi = u (k^* / D_{HC})^{0.5}$,

$$R_i = (D_{HC} / k^*)^{0.5} \left(\int_0^\infty r_i d\xi \right) A_p / V_p \quad (29b)$$

Puesto que r_i es proporcional a k_i , podemos por conveniencia suponer que $k^* = k_i$. La relación (r_i / k_i) dependerá de las fracciones molares y_j (y de los parámetros asociados con los términos de inhibición, \underline{K}^{ad} , α , β , γ). Por lo tanto, teniendo en cuenta la dependencia de las fracciones molares en (28), resulta la siguiente dependencia para R_i :

$$R_i = (k_i D_{HC})^{0.5} \mathcal{I}_i \left(\underline{x}, \frac{D_{H_2}}{D_{HC}}, \frac{k_1}{k_i}, \dots, \frac{k_9}{k_i}, \underline{K}^{ad}, \alpha, \beta, \gamma \right) A_p / V_p \quad (30)$$

donde \mathcal{I}_i simboliza el resultado de la integración de (r_i / k_i) en (29b).

Las ecuaciones (30) indican que R_i dependerá de los parámetros del modelo cinético y de los coeficientes de difusión efectivos. Para estos últimos, la mayor incertidumbre en su estimación es el valor del coeficiente de tortuosidad τ . En cambio, la relación $D_{H_2} / D_{HC} = \mathcal{D}_{H_2} / \mathcal{D}_{HC}$ es obviamente independiente de τ y puede suponerse que está satisfactoriamente evaluada. Como también se desprende de (30), todos los coeficientes cinéticos figuran multiplicados por D_{HC} . Por lo tanto, recordando que los valores de R_i podrán directamente o indirectamente evaluarse a través de las variaciones de la composición global (para más detalles ver la siguiente sección), vemos que los parámetros que pueden ser directamente evaluados son

los productos ($k_i D_{HC}$) y los parámetros de los términos de inhibición (K^{ad} , α , β , γ).

De aquí obtenemos como conclusión que toda la incertidumbre en la estimación de τ será transferida a los valores absolutos k_i , pero por otro lado, dado que el efecto de τ sobre k_i es uniforme para todo i , las relaciones entre los distintos coeficientes resultarán evaluadas sin incertidumbre.

Si en cambio los efectos difusionales fueran tales que las reacciones no alcanzan a anularse a través del espesor L_{ac} , régimen intermedio, la dependencia de los valores absolutos de k_i con τ no sería tan fuerte, pero no estaría precisamente definida (variará conforme a los valores que asuman los x_j) y tampoco sería uniforme para los distintos k_i , por lo que la relación entre los mismos dependerá de τ . También debe notarse que en este caso los R_i dependerán del valor de L_{ac} , por lo que si este valor no es evaluado con precisión, su error también será transferido en una manera no sistemática a la estimación de los coeficientes cinéticos k_i . Finalmente, la estimación de los parámetros de inhibición también resultará afectada tanto por los valores de τ como por los de L_{ac} , a diferencia de lo que resulta en el régimen límite.

El segundo aspecto a considerar es como inciden los errores experimentales en R_i sobre las estimaciones de los parámetros. Para analizar en el régimen límite el efecto sobre los coeficientes cinéticos k_i , supongamos primero el caso hipotético de que la reacción i fuese independiente de las demás, en el sentido de que la expresión cinética dependa solamente de los reactantes que participan en tal reacción y que éstos a su vez no participen en otras reacciones. En tal caso, es conocido (ver, por ejemplo Froment y Bischoff, 1990) que la función \mathcal{I}_i no depende de las relaciones entre los coeficientes cinéticos (ver ecuación 30) y por lo tanto $R_i \propto k_i^{0.5}$. Esta relación indica un debilitamiento de la dependencia de R_i con k_i respecto al caso sin efectos difusionales (R_i directamente proporcional a k_i), que hace que los errores en R_i se amplifiquen en la estimación de k_i . Para errores relativamente bajos en R_i , el error en la estimación de k_i resultará el doble.

El caso real con acoplamiento a través de las funciones \mathcal{I}_i solo puede evaluarse, en general, numéricamente y el análisis de transferencia de errores debe realizarse para todas las reacciones simultáneamente. Algunas situaciones estudiadas sugieren que el exponente efectivo de k_i en su relación con R_i puede incrementarse con respecto al valor 0.5 del caso independiente (lo cual es beneficioso), pero aparecen en la funcionalidad los otros coeficientes cinéticos (lo cual es desventajoso). Como resultado neto, puede esperarse que si los errores en los distintos R_i son del mismo orden no se produzca un deterioro respecto al caso independiente, pero si para

alguna reacción el error en R_i es grande, el efecto se propagará en cierto grado a la estimación de todos los coeficientes.

El análisis de transferencia de errores hacia los parámetros de adsorción resulta aún más complejo, pero seguramente existirá una amplificación respecto al caso sin efectos difusionales y puede también esperarse que los errores en la estimación de los parámetros se duplique.

Fuera del régimen límite, la amplificación de errores irá disminuyendo conforme disminuye la magnitud de las resistencias difusionales.

En conclusión, al existir efectos difusionales de significación, la operación en régimen límite puede considerarse como beneficiosa en el sentido que las relaciones entre los coeficientes cinéticos y los parámetros de inhibición no estarán afectados por la incertidumbre en la evaluación del factor de tortuosidad τ ni por el espesor efectivo de la capa activa L_{ac} , en contraposición al régimen intermedio. Esto implica que las características intrínsecas de selectividad del catalizador no se verán afectadas por τ . En cambio, los valores absolutos de los k_i sufrirán la incertidumbre en la estimación de τ , puesto que primariamente se determina el producto ($k_i D_{HC}$). Esto, no obstante, tampoco es demasiado significativo, dado que si los parámetros estimados son utilizados para estudiar la performance del catalizador en operación, la magnitud de interés será nuevamente el producto ($k_i D_{HC}$) y no los valores individuales de k_i .

Por otro lado, la sensibilidad de la estimación de los parámetros cinéticos respecto a los errores experimentales en los R_i resulta amplificada en el régimen límite, siendo factible una duplicación de los errores. La consecuencia natural de este efecto es la necesidad de contar con mayor cantidad y calidad de información.

5. BALANCES GLOBALES EN EL SISTEMA REACTIVO

Una vez definido el modelo cinético y planteado los balances en el interior de la pastilla, se debe procesar la información experimental disponible para vincularla con las denominadas velocidades de reacción observables. A este fin se dispone de la medida de composición de la fase líquida a partir del análisis de las muestras extraídas en el curso de cada ensayo. Para la sucesión de tiempos de muestreo $\{t_k\}$, $k = 1, \dots, K$, se dispone del conjunto de valores $\{x_j^{obs}(t_k)\}$.

Para un conjunto de valores supuestos de los parámetros cinéticos es necesario plantear los balances de conservación en el sistema discontinuo, resolverlos y determinar para los tiempos de muestreo t_k la composición predicha $x_j(t_k)$. La comparación entre los valores $x_j^{obs}(t_k)$ y $x_j(t_k)$ servirá para redefinir los valores de los parámetros, de acuerdo al procedimiento de regresión que se delineará en el Cap. VII.

Para plantear los balances de conservación en el sistema se debe considerar que el contenido de hidrocarburos en la fase vapor es muy bajo, nunca superando el 1 %, por lo que puede despreciarse. A su vez, como se discutiera en la sección 3.2. del Cap. IV, el lecho catalítico puede suponerse que opera bajo composición uniforme. Por lo tanto, para un componente genérico j podemos escribir

$$\frac{d(N_T x_j)}{dt} = -M_c R_j - q x_j \quad (31)$$

donde R_j depende instantáneamente de la composición $R_j = R_j(\underline{x})$ y se evalúa como se discutiera en la sección anterior, q representa el caudal extraído para el muestreo de la fase líquida, que será cero salvo en los tiempos de extracción de muestra, t_k , $k \geq 1$, para los cuales q se comportará como una función pulso perfecto si se desprecia el pequeño intervalo que demanda la extracción.

El balance de moles totales resulta

$$\frac{dN_T}{dt} = -q \quad (32)$$

Combinando las expresiones (31) y (32),

$$N_T \frac{dx_j}{dt} = -M_c R_j \quad (33)$$

El valor de N_T como función del tiempo resulta de (32),

$$N_T = N_T^o - k \Delta N_T, \quad \text{para } t_k \leq t \leq t_{k+1} \quad (34)$$

donde N_T^o es la cantidad de moles totales iniciales y ΔN_T es la cantidad de moles que se extrae

en cada muestra.

El sistema (33) de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden (EDO) puede integrarse por tramos (intervalos entre muestras sucesivas) en los que N_T permanece constante. Al alcanzar el tiempo de muestreo genérico t_k , se habrá determinado el conjunto de fracciones molares $x_j(t_k)$. Luego se reiniciará la integración con el nuevo valor N_T calculado de (34).

Sin embargo, este procedimiento reiniciando la integración no resulta eficiente para un método de integración de *niveles múltiples* como el que se ha empleado para la resolución del sistema EDO. Resulta preferible re-escribir el sistema (33) en la forma,

$$N_T^o \frac{dx_j}{d\theta} = -M_c R_j \quad (35)$$

donde

$$d\theta = \frac{N_T^o}{N_T} dt \quad (36)$$

El cambio de variables t por θ en el sistema (35) tiene por objeto evitar la reinicialización del procedimiento de integración luego de alcanzar cada tiempo de muestreo, lo cual es posible porque se eliminó la variable discontinua N_T . La ecuación (36), junto con (34) y la definición $\theta = \theta_o = 0$ cuando $t = 0$, permite calcular el conjunto $\{\theta_k\}$ correspondiente a $\{t_k\}$,

$$\theta_k = \theta_{k-1} + \frac{t_k - t_{k-1}}{1 - (k-1)(\Delta N_T / N_T^o)}, \quad k \geq 1 \quad (37)$$

En definitiva, se emplea el sistema de ecuaciones (35) para evaluar por integración numérica los valores $x_j(\theta_k)$ correspondientes a los tiempos ajustados θ_k resultantes de la ecuación (37).

El sistema (35) fue resuelto con la subrutina DDASAC del paquete de subrutinas GREGPAK (Stewart y colab.,1992). El procedimiento numérico es del tipo *niveles múltiples*, que consiste en utilizar la información de varios pasos de integración previos para avanzar en cada nuevo paso. Está basado en el algoritmo de Gear (1971), apto para la resolución de sistemas *stiff*.

La cantidad extraída en cada muestra líquida siempre fue aproximadamente constante, correspondiendo a un valor de $\Delta V = 0.45$ ml, de donde $\Delta N_T = \Delta V C_T$.

6. CONCLUSIONES

En base a resultados de bibliografía y de un trabajo precedente a éste (Bressa, 2001) se propuso un modelo cinético para las nueve reacciones globales planteadas en el presente estudio. Tal modelo cinético está basado en quince etapas elementales que introducen quince parámetros posibles de ser ajustados a partir de las variaciones de composición observadas en el seno de la fase líquida.

Un análisis preliminar revela que las expresiones de velocidad propuestas resultan capaces de reflejar cualitativamente las principales características cinéticas que fueran explicadas en el Cap. IV. A fin de plantear los balances de conservación en el interior de la capa activa de catalizador se analizaron los mecanismos de transporte de materia en medios porosos. En función del relativamente alto diámetro medio de poros y de la dilución de los reactivos en la mezcla líquida se llegó a la conclusión de que el mecanismo controlante resulta la difusión ordinaria de cada especie contra el n-hexano presente en exceso. De aquí surge que una simple expresión tipo ley de Fick debe interpretar adecuadamente el transporte en la capa activa. El coeficiente de tortuosidad, que incorpora las características de la estructura porosa en la ecuación de difusión, resulta la única magnitud que presenta incertidumbre en la modelización del transporte de materia.

Se formularon los balances de materia en la capa activa (cuya mecánica de resolución será expuesta en el siguiente capítulo) que permiten relacionar las velocidades de reacción observables con los parámetros del modelo cinético. Por otro lado, se formalizaron los balances de materia globales en el sistema discontinuo que constituyen el último eslabón para relacionar los parámetros cinéticos con la evolución de la composición analizada experimentalmente.

Finalmente, se analizó la incidencia que los efectos difusionales tendrán sobre la estimación de los parámetros cinéticos. A tal fin, adelantando los resultados que se desarrollarán en el Cap. VII, se tuvo en cuenta que la magnitud de las resistencias difusionales son tales que los reactivos limitantes se agotan antes de alcanzar el extremo interno de la capa activa (régimen límite). Estas condiciones resultan favorables para minimizar el impacto que la incertidumbre de los parámetros de transporte (principalmente la dependencia de los mismos con el factor de tortuosidad τ) ejerce sobre la estimación de los parámetros cinéticos, en el sentido que las características intrínsecas de selectividad del catalizador no se verán afectadas por τ . Sin embargo, los errores experimentales se amplifican en la estimación de los parámetros cinéticos, característica que deberá ser compensada con mayor cantidad de información experimental.

VI EVALUACION DE EFECTOS DIFUSIONALES EN LA PASTILLA

1. INTRODUCCION

Las velocidades de reacción observables en los sistemas de reacción catalíticos con múltiples reacciones y fuertes limitaciones difusionales deben ser evaluadas, como regla general, empleando un procedimiento numérico. La excepción son las cinéticas lineales para las cuales existe la posibilidad de emplear soluciones analíticas y también ciertos casos muy específicos para los cuales fueron desarrolladas aproximaciones que evitan el procedimiento numérico (por ejemplo, Gonzo y colab., 1998; Gottifredi y colab., 1994).

La elección del procedimiento numérico para resolver el problema de reacción-difusión puede volverse crítica cuando se presenta una combinación de factores:

- a) Las limitaciones difusionales son fuertes y la localización de las zonas de velocidades de consumo rápidas en el interior de la pastilla no pueden detectarse fácilmente.
- b) El número de reacciones que ocurren simultáneamente es alto o medianamente alto.
- c) La evaluación de las velocidades observables de reacción debe ser llevada a cabo muchas veces para satisfacer los objetivos del cálculo.

El punto a) introduce la necesidad de discretizar finamente la(s) coordenada(s) espacial(es) para alcanzar una precisión satisfactoria.

El punto b) hace referencia al hecho de que en cada punto de la grilla de discretización se deberán evaluar tantas velocidades de reacción como el número de balances de conservación sea necesario plantear (NK). Por otra parte, el número de operaciones elementales para resolver el sistema lineal de ecuaciones que resulta al plantear un método como el de Newton para lograr convergencia en el proceso iterativo se incrementa por un factor $(NK)^3$.

Respecto del punto c), la simulación del comportamiento en un sistema no estacionario involucra la necesidad de reiterar el cálculo de la velocidad observable (o promedio) de reacción en un cierto número de etapas temporales, como resulta en el caso del sistema de reacción experimental empleado en este trabajo. En otras aplicaciones, como ser la simulación de un reactor continuo de lecho fijo, las evaluaciones de las velocidades de reacción promedio deberán repetirse en un cierto número de localizaciones espaciales. De acuerdo al tipo de modelo empleado, este proceso puede ser también iterativo, como para el caso de un modelo que

involucre variaciones transversales de las variables de estado.

Si, adicionalmente, la operación del reactor debe ser repetidamente simulada, como en los problemas de optimización, resulta que las velocidades promedio de reacción tendrán que ser evaluadas muchos miles de veces (o quizás ordenes aún más altos) antes de alcanzar el objetivo final. El caso de interés en este trabajo resulta de este tipo, entendiendo que el problema de optimización se refiere a la búsqueda de los valores óptimos de los parámetros cinéticos para el ajuste de los datos experimentales. En otras aplicaciones, la optimización se referirá a la búsqueda de condiciones operativas o variables de diseño óptimas para maximizar una cierta función objetivo.

La demanda de evaluación numérica total resulta de una multiplicación de los efectos introducidos por cada uno de los tres aspectos discutidos a), b), c). Como resultado, los tiempos de cálculo pueden resultar muy elevados y constituirse en un factor de relevancia para el análisis. Específicamente, para el caso de ajuste de parámetros cinéticos y evaluación de modelos, la etapa de regresión debe usualmente reiterarse muchas veces. Esto ocurre, por ejemplo, por la incorporación progresiva de mayor cantidad de datos experimentales o porque se pretenden evaluar distintos modelos. En el caso de un sistema relativamente complejo como el que aquí se estudia, con numerosos parámetros a ajustar, resulta que el ajuste simultáneo de todos ellos en un solo intento fracaza, siendo necesario elaborar una estrategia a cubrir en una serie de etapas en las que paulatinamente se vayan agregando mayor cantidad de parámetros a ajustar por vez. Esta circunstancia, será descrita con mayor detalle en el Cap. VII.

La necesidad que resulta evidente es la de disponer de un algoritmo de resolución de los balances de conservación en el interior del catalizador que sea lo más eficiente posible para abreviar los tiempos de análisis.

Un cierto número de trabajos tratan con la solución numérica el problema de reacción-difusión para el caso de reacciones catalíticas múltiples (Schilson y Amundson, 1961; Wohlfahrt y Hofmann, 1979; Wendt y colab., 1979; Kaza y Jackson, 1980; Kaza y colab., 1980; Abashar y Elnashaie, 1993). La mayor parte de ellos fueron realizados para casos con moderada limitación de transporte. Una excepción es el trabajo de Abashar y Elnashaie (1993) quien estudió el reformado de metano en condiciones que conducían a muy bajos factores de efectividad. Estos autores aplicaron satisfactoriamente un método global de colocaciones ortogonales empleando un conjunto de puntos de colocación generados de manera tal que los mismos se concentren cerca de la superficie externa de la partícula. Este enfoque resultará adecuado cuando las reacciones más rápidas tengan lugar efectivamente en una región cercana a la superficie externa. Sin embargo, cuando las especies reactivas compiten por los sitios de adsorción, las mayores

velocidades de reacción pueden ocurrir en el interior de la pastilla y no en las cercanías de la superficie externa, si la especie adsorbible mas fácilmente reacciona menos rápidamente. Tal es el caso que puede esperarse en el sistema de reacciones de hidrogenación selectiva aquí estudiado.

El propósito de este capítulo es presentar un algoritmo para resolver los problemas de reacción-difusión empleando un procedimiento adaptable automático para la grilla de nodos sobre la cual las velocidades de reacción son evaluadas. El algoritmo fue concebido para sistemas de múltiples reacciones y fuertes limitaciones difusionales, particularmente cuando la localización de las zonas de altas velocidades de reacción no pueden ser fácilmente detectadas.

Se asume que la ley de Fick puede ser usada para describir el flujo interno en el catalizador. Sin embargo, el algoritmo puede ser extendido a otros modelos mas complejos de transporte en medios porosos.

El tipo de discretización de las ecuaciones de balance seleccionado para este propósito esta basado en la formulación integral de las ecuaciones de conservación. La conveniencia del tipo de discretización propuesta será fundamentada por comparación con otros métodos de resolución.

Luego se presentarán los criterios para generar el procedimiento automático de ajuste de la grilla de nodos, que resulta del tipo *h-adaptable*, es decir, se modifica el espaciado entre los nodos, en contraposición con los métodos *p-adaptables* que modifican el orden de aproximación.

Los criterios están basados en la estimación del error local de las velocidades de reacción por medio del uso de dos tipos de aproximaciones cuadráticas. Por adición o remoción de nodos los errores pueden eventualmente acotarse dentro de ciertos valores límites prefijados. Luego, como etapa final se emplea una aproximación cúbica para obtener la solución definitiva.

Finalmente, se presentarán algunos ejemplos que permiten evaluar la performance del algoritmo desarrollado.

Debe notarse que el algoritmo no prevé la existencia de estados estacionarios múltiples. Como consecuencia, una limitación para el uso del algoritmo resulta para condiciones que conducen a multiplicidad, que pueden resultar por fuertes efectos no-isotérmicos o por las estructuras de algunas expresiones cinéticas (ordenes negativos de velocidades de reacción).

Algunos símbolos son intrínsecos al desarrollo presentado, por lo tanto serán definidos en el texto y no se volcarán en la nomenclatura ya que, o no se emplean con el mismo significado o no aparecen en otras partes de la Tesis.

2. METODO DE RESOLUCION

2.1 Formulación Integral

Consideremos NK especies claves, difundiendo unidireccionalmente y reaccionando dentro de una pastilla catalítica de espesor l con coeficientes de difusión efectivos constantes $\{D_k\}_{k=1}^{NK}$. Definimos las concentraciones modificadas $Y_k = D_k (C_k - C_{k,F}) / (\rho_c l^2)$, donde $\{C_k\}_{k=1}^{NK}$ son las concentraciones molares y el subíndice F indica valores en el seno de la fase fluida. Las ecuaciones de conservación pueden ser escritas en notación vectorial como:

$$\frac{d}{dz} \left(A(z) \frac{d\mathbf{Y}}{dz} \right) = A(z) \mathbf{r} \quad (1)$$

donde $\mathbf{Y} = [Y_k]_{k=1}^{NK}$, $\mathbf{r} = [r_k]_{k=1}^{NK}$ es el vector de velocidades netas de consumo (expresadas por unidad de masa activa de catalizador), A(z) es el área de la sección transversal al flujo difusivo y z es la variable adimensional en la dirección del flujo difusivo. Se asumieron las siguientes condiciones de contorno para la ecuación (1):

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dz} = 0, z = 0 \quad (z = 0, \text{ límite interior}) \quad (2a)$$

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dz} = -Bi \mathbf{Y}, z = 1 \quad (z = 1, \text{ superficie}) \quad (2b)$$

donde Bi es la matriz diagonal de números de Biot, $[Bi_k]_{k=1}^{NK}$. La ecuación (1) es integrada entre $z = 0$ y una posición genérica $z = z^g$, considerando r como un término no-homogéneo $\mathbf{r}(z)$. Teniendo en cuenta la ecuación (2a), obtenemos:

$$d\mathbf{Y}/dz^g = A(z^g)^{-1} \int_0^{z^g} A(z) \mathbf{r}(z) dz \quad (3)$$

La ecuación (3) es ahora integrada desde $z^g=0$ a $z^g=z_i$ y la integral resultante en el segundo miembro es expresada *por partes*. En definitiva,

$$\mathbf{Y}(z_i) - \mathbf{Y}(0) = \mathbf{P}(z_i) \int_0^{z_i} A(z) \mathbf{r}(z) dz - \int_0^{z_i} \mathbf{P}(z) A(z) \mathbf{r}(z) dz \quad (4)$$

donde la primitiva P(z) está definida por

$$P(z) = \int \frac{dz}{A(z)} \quad (5)$$

Para una placa plana, $A(z)$ es constante y $P(z)$ puede ser tomado como $P(z)=z/A$. Para geometrías cilíndricas y esféricas $P(z)$ será proporcional a $\ln(z)$ y $(z)^{-1}$, respectivamente. La formulación es completada considerando la ecuación (3) para $z^B=1$, junto con la condición de contorno (2b):

$$(\partial Y/\partial z)|_{z=1} = -Bi Y(1) = A(1)^{-1} \int_0^1 A(z) r(z) dz \quad (6)$$

Las ecuaciones (4-6) pueden también ser obtenidas a partir de la función de Green (ver, por ejemplo, Weinberger, 1967) a partir de las ecuaciones (1-2).

De ahora en más continuaremos considerando específicamente la geometría de placa plana, dado que se corresponde con los catalizadores de tipo *egg-shell* estudiados. No obstante, el tratamiento que sigue es válido en todos sus aspectos para geometría cilíndrica y esférica. Las ecuaciones (4) y (6) se transforman para un catalizador placa plana en:

$$Y(z_i) - Y(0) = z_i \int_0^{z_i} r(z) dz - \int_0^{z_i} z r(z) dz \quad (7a)$$

$$-Bi Y(1) = \int_0^1 r(z) dz \quad (7b)$$

2.2 Discretización de la Formulación Integral

Las integrales en las ecuaciones (7) tienen que ser discretizadas para poder resolverse numéricamente. Una vía posible para hacer esto es definir una función de prueba para $Y(z)$, a partir de la cual $r=r(Y)$ puede ser integrado por un procedimiento numérico, teniendo en cuenta el caso general en que los componentes de r sean funciones no lineales de la concentración. En cambio, emplearemos una función de prueba para $r(z)$, pues la evaluación analítica de las integrales en las ecuaciones (7) es siempre posible cuando las funciones de prueba escogidas sean de tipo polinómico.

Dados un conjunto de nodos $\{z_i\}_{i=0}^N$ ($z_0=0$, $z_N=1$), consideramos la contribución a las integrales en ecuaciones (7) de un subintervalo genérico (z_{j-1}, z_j) . Se pueden proponer funciones de interpolación local para $r(z)$ de diferente grado. La aproximación más simple es una función de interpolación lineal entre los valores nodales $r(z_{j-1})$ y $r(z_j)$. Una aproximación cuadrática puede ser obtenida al menos por dos vías. Una de ellas, llamada aquí *Aproximación Anterior*,

interpola entre los nodos z_{j-2} , z_{j-1} y z_j (se incluye el nodo anterior al subintervalo), y la *Aproximación Posterior* emplea z_{j-1} , z_j y z_{j+1} (se incluye el nodo posterior al subintervalo). Finalmente la aproximación cúbica que se usará viene definida por la interpolación con los cuatro nodos ya mencionados, z_{j-2} , z_{j-1} , z_j y z_{j+1} .

Se presentará en lo que sigue como se formulan las contribuciones

$$\mathbf{R}_j = \int_{z_{j-1}}^{z_j} \mathbf{r}(z) dz \quad (8a); \quad \mathbf{W}_j = \int_{z_{j-1}}^{z_j} z \mathbf{r}(z) dz \quad (8b)$$

para la aproximación cúbica. El polinomio cúbico interpolatorio se expresa como

$$\mathbf{r}(z) = \sum_{k=j-2}^{j+1} \mathcal{L}_k(z) \mathbf{r}_k, \quad \text{para } z_{j-1} < z < z_j$$

donde $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}(z_k)$ y los polinomios de Lagrange se definen por $\mathcal{L}_k(z) = \frac{\prod_{m=j-2, m \neq k}^{j+1} (z - z_m)}{\prod_{m=j-2, m \neq k}^{j+1} (z_k - z_m)}$

Para $j=2, \dots, N-1$ resulta:

$$\mathbf{R}_j = v_{j-2}^A \mathbf{r}_{j-2} + v_{j-1}^L \mathbf{r}_{j-1} + v_j^M \mathbf{r}_j + v_{j+1}^P \mathbf{r}_{j+1} \quad (9a)$$

$$\mathbf{W}_j = w_{j-2}^A \mathbf{r}_{j-2} + w_{j-1}^L \mathbf{r}_{j-1} + w_j^M \mathbf{r}_j + w_{j+1}^P \mathbf{r}_{j+1} \quad (9b)$$

donde los factores de peso v_j^α y w_j^α surgen de la integración de la interpolación polinómica de

Lagrange sobre (z_{j-1}, z_j) y se evalúan analíticamente. Por ejemplo, $v_{j-2}^A = \int_{z_{j-1}}^{z_j} \mathcal{L}_{j-2}(z) dz$.

Una formulación especial debe ser empleada para el primer subintervalo $(0, z_1)$ y para el último (z_{N-1}, z_N) . El primero se construye con los tres primeros nodos más la condición de simetría $dr/dz=0$ en $z=0$, y el último es construido por interpolación sobre los nodos $z_{N-3}, z_{N-2}, z_{N-1}, z_N$. Así,

$$\mathbf{R}_1 = v_0^L \mathbf{r}_0 + v_1^M \mathbf{r}_1 + v_2^P \mathbf{r}_2 \quad (10a)$$

$$\mathbf{W}_1 = w_0^L \mathbf{r}_0 + w_1^M \mathbf{r}_1 + w_2^P \mathbf{r}_2 \quad (10b)$$

$$\mathbf{R}_N = v_{N-3}^N \mathbf{r}_{N-3} + v_{N-2}^A \mathbf{r}_{N-2} + v_{N-1}^L \mathbf{r}_{N-1} + v_N^M \mathbf{r}_N \quad (10c)$$

$$\mathbf{W}_N = w_{N-3}^N \mathbf{r}_{N-3} + w_{N-2}^A \mathbf{r}_{N-2} + w_{N-1}^L \mathbf{r}_{N-1} + w_N^M \mathbf{r}_N \quad (10d)$$

A partir de las ecuaciones (9) y (10), ahora escribimos secuencialmente las ecuaciones (7b) y las (7a) para $i=N-1, N-2, \dots, 1, N$:

$$B_i Y_N + v_{N-3}^N r_{N-3} + \sum_{j=N-1}^N a_{N,j} r_j + \sum_{j=0}^{N-2} A_j r_j = 0 \quad (11a)$$

$$Y_i - Y_0 + \sum_{j=i-1}^{i+1} (b_{i,j} - z_i a_{i,j}) r_j + \sum_{j=0}^{i-1} (B_j - z_i A_j) r_j = 0; \quad i = N-1, \dots, 1 \quad (11b)$$

$$Y_N - Y_0 + (w_{N-3}^N - v_{N-3}^N) r_{N-3} + \sum_{j=N-1}^N (b_{N,j} - a_{N,j}) r_j + \sum_{j=0}^{N-2} (B_j - A_j) r_j = 0 \quad (11c)$$

donde los factores de peso están agrupados en dos conjuntos. Los valores de A_j y B_j resultan de adicionar todas las contribuciones de un valor nodal r_j , excepto los de r_{N-3} para el último subintervalo (v_{N-3}^N y w_{N-3}^N en las ecuaciones 10). Para A_j ,

$$A_j = v_j^A + v_j^L + v_j^M + v_j^P; \quad j=0, \dots, N-2 \quad (12a)$$

lo cual es formalmente válido para todo $j=0, \dots, N-2$ por asignación $v_0^M = v_0^P = v_1^P = 0$.

Los coeficientes restantes en las ecuaciones (11) dependen de cada ecuación específica:

$$a_{i,i-1} = -v_{i-1}^A \quad (i=1, \dots, N-1); \quad a_{N,N-1} = v_{N-1}^L + v_{N-1}^M + v_{N-1}^P \quad (12b)$$

$$a_{i,i} = v_i^M + v_i^P \quad (i=1, \dots, N); \quad a_{i,i+1} = v_{i+1}^P \quad (i=1, \dots, N-1) \quad (12c)$$

Definiciones similares a los A_i , $a_{i,j}$ resultan para los coeficientes B_i , $b_{i,j}$ con respecto a los factores de peso w_j^α .

La aproximación lineal y cuadrática pueden ser similarmente formuladas. En particular, para la Aproximación Anterior, la formulación dada arriba se mantiene formalmente asignando valores nulos a los factores de peso v_j^P , w_j^P , v_{N-3}^N , w_{N-3}^N .

2.3 Solución Iterativa por Método de Newton

Un esquema de sustitución basado en las ecuaciones (11) puede ser fácilmente implementado a partir de valores nodales de prueba Y_j^0 , evaluando $r_j = r(Y_j^0)$ y usando las ecuaciones (11) en la secuencia (a,c,b) para evaluar explícitamente un nuevo conjunto Y_j . Desafortunadamente, este procedimiento solo converge para efectos difusionales débiles. Giona y Baratti (1993) llevaron a cabo un análisis numérico y funcional sobre este tema.

Se formulará aquí el método de Newton para resolver el conjunto de ecuaciones (11). Para hacer esto, debemos primero recordar que las velocidades de reacción dependen, en general, de

la concentración de todos los reactivos. Suponiendo que existen NP especies no claves y definiendo para ellas el vector de concentraciones modificadas $\mathbf{Q} = [\mathbf{Q}_p]_{p=1}^{NP}$,

$Q_p = D_p(C_p - C_{p,F})/(\rho_c l^2)$, la estequiometría de la reacción permite escribir en notación vectorial para cualquier posición interna de la pastilla:

$$\mathbf{Q} = \sigma \mathbf{Y} + \sigma^* \mathbf{Y}_N \quad (13a)$$

donde se usa la notación nodal $\mathbf{Y}_N = \mathbf{Y}(1)$, $\sigma = [\sigma_{p,k}]_{p,k=1}^{NP,NK}$ es la matriz de coeficientes estequiométricos y los coeficientes de la matriz $\sigma^* = [\sigma_{p,k}^*]_{p,k=1}^{NP,NK}$ son:

$$\sigma_{p,k}^* = \sigma_{p,k} (Bi_k / Bi_p - 1) \quad (13b)$$

Las variaciones de la temperatura pueden también tenerse en cuenta considerando que uno de los componentes de \mathbf{Q} , digamos Q_{NP} , es definido como $Q_{NP} = \lambda_{ef}(T - T_F)/(\rho_c l^2)$, donde λ_{ef} es la conductividad térmica efectiva, asumida constante. Los “coeficientes estequiométricos” $\sigma_{NT,k}$ estarán apropiadamente definidos de acuerdo a los calores de reacción.

Considerando ahora la dependencia $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{Y}, \mathbf{Q})$, para el método de Newton, se debe linealizar cada valor nodal r_j alrededor del valor de prueba \mathbf{Y}_j^0 , pero de acuerdo a la ecuación (13a) también \mathbf{Y}_N^0 debería ser incluido. Por el momento no se considerará esta última contribución a los fines de la linealización, lo que será válida para altos números de Biot ($\mathbf{Y}_N^0 \rightarrow 0$) o cuando las relaciones Bi_k/Bi_p (ecuación 13b) no se aparten mucho de la unidad. Los casos en los cuales esta suposición puede no ser válida, en particular cuando existan efectos térmicos significativos, serán discutidos en el Apéndice del presente capítulo.

Considerando la matriz $\phi = \partial \mathbf{r} / \partial \mathbf{Y} + (\partial \mathbf{r} / \partial \mathbf{Q}) \sigma$, donde las matrices de derivadas son definidas como $\partial \mathbf{r} / \partial \mathbf{Y} = [\partial r_k / \partial Y_m]_{k,m=1}^{NK}$ y $\partial \mathbf{r} / \partial \mathbf{Q} = [\partial r_k / \partial Q_p]_{k,p=1}^{NK,NP}$, la expansión lineal de r_j alrededor de \mathbf{Y}_j^0 se puede escribir:

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j^0 + \phi_j \Delta \mathbf{Y}_j \quad (14)$$

donde $\Delta \mathbf{Y}_j = \mathbf{Y}_j - \mathbf{Y}_j^0$ son los incrementos de Newton. Los valores de \mathbf{r}_j^0 y ϕ_j son evaluados con \mathbf{Y}_j^0 y, a partir de (13a), $\mathbf{Q}_j^0 = \sigma \mathbf{Y}_j^0 + \sigma^* \mathbf{Y}_N^0$.

Una vez que las ecuaciones (14) son insertadas en las ecuaciones (11), se origina un conjunto lineal de ecuaciones para los incrementos $\Delta \mathbf{Y}_j$.

Una simplificación para mejorar la estructura del conjunto de ecuaciones lineales resulta de evitar la expansión de \mathbf{r}_{i+1} en las ecuaciones (11b) y de \mathbf{r}_{N-3} en los términos afectados por v_{N-3}^N y w_{N-3}^N en las ecuaciones (11a) y (11c) (tomando $\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_{i+1}^0$, $\mathbf{r}_{N-3} = \mathbf{r}_{N-3}^0$). Como la contribución del valor de un nodo individual \mathbf{r}_j a una dada ecuación es relativamente pequeña (dada la estructura de la formulación integral, ecuaciones 7), puede razonablemente esperarse que esta simplificación no traerá ninguna consecuencia sobre la estabilidad de la secuencia iterativa. Se ha encontrado que esto es efectivamente así en la práctica. Solo se observó ocasionalmente el incremento de una o dos unidades en el número de iteraciones necesarias.

Surge, de esta manera, el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\alpha_N \Delta \mathbf{Y}_N + \beta_N \Delta \mathbf{Y}_{N-1} + \mathbf{U}_{N-2} = -\mathbf{d}_N^0 \quad (15a)$$

$$i = N-1, \dots, 1 \begin{cases} \alpha_i \Delta \mathbf{Y}_i - z_i \mathbf{U}_{i-1} + \mathbf{H}_{i-1} + \beta_i \Delta \mathbf{Y}_{i-1} - \Delta \mathbf{Y}_0 = -\mathbf{d}_i^0 & (15b) \\ \mathbf{U}_{i-1} - v_{i-1} \phi_{i-1} \Delta \mathbf{Y}_{i-1} - \mathbf{U}_{i-2} = \mathbf{0} & (15c) \\ \mathbf{H}_{i-1} - w_{i-1} \phi_{i-1} \Delta \mathbf{Y}_{i-1} - \mathbf{H}_{i-2} = \mathbf{0} & (15d) \end{cases}$$

$$\alpha_0 \Delta \mathbf{Y}_N + \beta_0 \Delta \mathbf{Y}_{N-1} - \mathbf{U}_{N-2} + \mathbf{H}_{N-2} - \Delta \mathbf{Y}_0 = -\mathbf{d}_0^0 \quad (15e)$$

En las ecuaciones (15) \mathbf{d}_i^0 son los residuos de las ecuaciones (11) evaluadas con \mathbf{Y}_j^0 . Las matrices en las ecuaciones (15) son definidas como:

$$\begin{aligned} \alpha_N &= \mathbf{B}_i + \mathbf{a}_{N,N} \phi_N; & \beta_N &= \mathbf{a}_{N,N-1} \phi_{N-1} \\ \alpha_i &= \mathbf{I} + (\mathbf{b}_{i,i} - z_i \mathbf{a}_{i,i}) \phi_i; & \beta_i &= (\mathbf{b}_{i,i-1} - z_i \mathbf{a}_{i,i-1}) \phi_{i-1} \quad (i=1, \dots, N-1) \\ \alpha_0 &= \mathbf{I} + (\mathbf{b}_{N,N} - \mathbf{a}_{N,N}) \phi_N; & \beta_0 &= (\mathbf{b}_{N,N-1} - \mathbf{a}_{N,N-1}) \phi_{N-1} \end{aligned} \quad (16)$$

donde \mathbf{I} representa la matriz identidad. Los vectores de variables \mathbf{U}_i , \mathbf{H}_i son definidos por $\mathbf{U}_{-1} = \mathbf{0}$; $\mathbf{H}_{-1} = \mathbf{0}$,

$$\mathbf{U}_i = \sum_{j=0}^i \mathbf{A}_j \phi_j \Delta \mathbf{Y}_j; \quad \mathbf{H}_i = \sum_{j=0}^i \mathbf{B}_j \phi_j \Delta \mathbf{Y}_j \quad i=0, \dots, N-2 \quad (17)$$

como puede comprobarse por aplicación recursiva de las ecuaciones (15c) y (15d). Las variables \mathbf{U}_i , \mathbf{H}_i son introducidas en el sistema (15) como incógnitas adicionales para reducir el costo numérico de resolución del conjunto de ecuaciones lineales. Para apreciar este efecto, las ecuaciones (15) pueden ser reescritas como:

$$\mathbf{J} [\Delta \mathbf{Y}_N, \Delta \mathbf{Y}_{N-1}, \mathbf{U}_{N-2}, \mathbf{H}_{N-2}, \Delta \mathbf{Y}_{N-2}, \dots, \mathbf{U}_0, \mathbf{H}_0, \Delta \mathbf{Y}_0]^T = -[\mathbf{d}_N^0, \mathbf{d}_{N-1}^0, \mathbf{0}, \mathbf{0}, \dots, \mathbf{d}_0^0]^T \quad (18a)$$

donde la estructura de la matriz Jacobiana J puede ser visualizada en la expresión (18b), para N=4:

$$J = \begin{matrix} & \Delta Y_4 & \Delta Y_3 & U_2 & H_2 & \Delta Y_2 & U_1 & H_1 & \Delta Y_1 & U_0 & H_0 & \Delta Y_0 \\ \alpha_4 & \beta_4 & I & 0 & & & & & & & & 0 \\ & \alpha_3 & -z_3 I & I & \beta_3 & & & & & & & -I \\ & & I & 0 & -A_2 \phi_2 & -I & & & & & & 0 \\ & & & I & -B_2 \phi_2 & 0 & -I & & & & & 0 \\ & & & & \alpha_2 & -z_2 I & I & \beta_2 & & & & -I \\ & & & & & I & 0 & -A_1 \phi_1 & -I & & & 0 \\ & & & & & & I & -B_1 \phi_1 & 0 & -I & & 0 \\ & & & & & & & \alpha_1 & -z_1 I & I & \beta_1 - I & \\ & & & & & & & & I & 0 & -A_0 \phi_0 & \\ & & & & & & & & & I & -B_0 \phi_0 & \\ \alpha_0 & \beta_0 & -I & I & & & & & & & & -I \end{matrix} \quad (18b)$$

Para transformar J en una matriz triangular superior, los bloques $\{\alpha_i\}_{i=1}^N$ son reducidos en primer término a los correspondientes bloques triangulares y en segunda instancia se eliminan los bloques de la última fila (reduciéndolos a bloques nulos). Cuando se realizan estas operaciones, la ocurrencia regular de la matriz identidad y los bloques nulos deben ser correctamente considerados para minimizar el número de operaciones elementales. El número de multiplicaciones para resolver el sistema (18a) es proporcional a N, siendo el término dominante, respecto a NK, $(4N NK^3)$. Esta cuenta indica el fuerte efecto que presenta el número de ecuaciones de balance NK (relacionado con el número de reacciones) sobre la cantidad de operaciones para resolver el sistema lineal. Cuando NK=1, solo deberá llevarse a cabo la reducción de la última fila de J. El número total de multiplicaciones y divisiones para evaluar las incógnitas en este caso es exactamente $(11N - 5)$.

La inclusión de U_i, H_i como incógnitas conduce a la estructura de J como matriz con bandas de bloques supradiagonales (excepto por la última fila y la última columna). En cambio, si se reemplazan U_i, H_i en las ecuaciones (15a, b, e) en términos de ΔY_j (ecuaciones 17) se recupera un sistema lineal donde las únicas incógnitas son los ΔY_j , pero resulta una matriz con bloques ocupando todas las posiciones supradiagonales, la que a pesar del menor número de incógnitas, incrementa notoriamente el número de operaciones para resolver el conjunto de ecuaciones.

La aplicación del método de Newton para las aproximaciones lineal y cuadráticas conduce a sistemas lineales formalmente idénticos a los definidos por las ecuaciones (15).

Cuando $B_i \rightarrow \infty$, $Y_N = 0$, las ecuaciones (11a) y (15a) son eliminadas de la formulación previa.

Dos aspectos adicionales deben ser considerados al implementar las iteraciones.

Considerando el caso que el sistema de reacciones presenta una única reacción rápida irreversible que agota la especie limitante a una cierta distancia desde la superficie del catalizador, el espaciado entre los nodos podrá incrementarse para el resto de la pastilla. En estas condiciones, los valores nodales de concentración de la especie limitante aludida pueden seguir un comportamiento oscilatorio amortiguado alrededor de cero en la segunda parte de la grilla, supuesto que la velocidad de reacción tome valores negativos para concentraciones negativas de la especie limitante. Muchas expresiones cinéticas no satisfacen este requerimiento, tal como las cinéticas de orden fraccionario que no admiten valores negativos, impidiendo que se alcance una solución del problema por la ocurrencia de indeterminaciones numéricas. Para sortear este tipo de dificultades, los valores individuales $C_{k,j}$ pueden limitarse a una cota inferior (un valor 10^{-50} resultó adecuado en las experiencias numéricas) si el valor resultante luego de una etapa de iteración es negativo. Otras alternativas también pueden ser convenientes, de acuerdo al tipo de expresión cinética, tal como reemplazar factores del tipo C^γ por $C |C|^{\gamma-1}$.

El segundo aspecto concierne al comportamiento del método de Newton lejos de la solución del problema. En estas condiciones los incrementos resultantes de una etapa de iteración pueden resultar demasiado grandes, ocasionando un alejamiento aún mayor de la solución y, en definitiva, producir divergencia del proceso iterativo. A fin de evitar este efecto, se introduce un parámetro λ_N de longitud de paso, $0 < \lambda_N < 1$, para calcular el nuevo conjunto de valores:

$$Y_j = Y_j^0 + \lambda_N \Delta Y_j \quad (19)$$

Para evaluar λ_N se emplea como índice de performance a la función $G_0 = \mathbf{d}_0 \mathbf{d}_0^T$, que resulta de los residuos de las ecuaciones (11c). Para valores de Y_j calculados según (19), resulta que $G_0 = G_0(\lambda_N)$. Se ensaya la secuencia $\lambda_N = (2/3)^n$ con $n=0, 1, \dots, n_{MAX}$, y se chequea si $G_0(\lambda_N) < G_0(0)$. Si esto ocurre antes que $n=n_{MAX}$, el valor correspondiente de λ_N es adoptado y se concluye la etapa de iteración. Caso contrario, se adopta como definitivo al valor de λ_N definido por $n=n_{MAX}$. Se encontró de las experiencias numéricas que el valor $n_{MAX} = 2$ resulta adecuado.

Alternativamente, se puede emplear un procedimiento más refinado para determinar la

longitud de paso, basado en el hecho que la dirección ΔY_j definida por el método de Newton es una dirección de disminución para la función $G = \sum_{i=0}^N \mathbf{d}_i \mathbf{d}_i^T$, en el sentido de que para un λ_N suficientemente pequeño en la ecuación (19) se asegura que G disminuya (ver, por ejemplo, Press y colab., 1992).

Para finalizar esta sección, se explicitará el criterio empleado para finalizar las iteraciones. Se asume que se ha logrado convergencia cuando para todos los valores de los índices k, j las diferencias $Y_{kj} - Y_{k,j}^0$ satisfacen:

$$|Y_{kj} - Y_{k,j}^0| \leq E_C Y_{k,\max} \quad (20)$$

donde E_C es la tolerancia especificada (en el rango 10^{-5} - 10^{-3}) y $Y_{k,\max}$ es el máximo valor nodal.

3. COMPARACION CON OTROS METODOS NUMERICOS

Dado que la formulación integral no ha sido extensivamente empleada en la resolución de problemas de difusión en catalizadores, resulta conveniente analizar ciertos aspectos para fundamentar su elección como base del procedimiento de modificación de grilla *h-adaptable* que se presentará en la próxima sección.

El caso de una reacción única y nodos equidistantes será considerado aquí para analizar las propiedades básicas de las aproximaciones presentadas en las dos secciones previas en comparación con otros procedimientos numéricos conocidos.

Como condición test se considera una expresión cinética lineal, $r = k C$, un módulo de Thiele $\Phi = 1 (k \rho_c / D)^{0.5} = 10$, $Bi \rightarrow \infty$, y una precisión de 0.01% en la estimación de la velocidad promedio de reacción $\bar{R} = \int_0^1 r dz$. Para este ejemplo l es una longitud característica y $[k] = \text{vol}/(\text{masa tiempo})$. Este nivel de precisión será satisfactorio para muchas aplicaciones y será adoptado como un valor de referencia para el resto del presente capítulo.

El número de subintervalos N de igual tamaño necesarios para las aproximaciones lineal, cuadrática anterior y cúbica descritas en las secciones precedentes se indica en la Tabla 1, como así también el número de evaluaciones de velocidad de reacción que requiere cada etapa de iteración, $NRRE = N+1$, y el número de multiplicaciones (NMLS) necesarias para resolver el sistema lineal de ecuaciones impuesto por el método de Newton. Los resultados correspondientes a otros métodos numéricos también se incluyen en la Tabla 1. Tales métodos son: un algoritmo estándar de diferencias finitas (FD) y dos métodos que emplean elementos finitos (BEM1D y SOC), los que serán especificados con mayor detalle posteriormente.

Tabla 1: Número de subintervalos (N) o elementos (NE), evaluaciones de la velocidad de reacción (NRRE), y multiplicaciones para resolver los sistemas lineales (NMLS) para alcanzar una precisión de 0.01% en la evaluación de \bar{R} con cinéticas lineales ($\Phi=10$).

Método	Lineal	Cuadrática (Anterior)	Cúbica	FD	BEM1D Cúbico	SOC Cúbico
N (o NE)	200	55	22	200	16 (NE)	19 (NE)
NRRE	201	56	23	200	48	38
NMLS	1800	600	237	800	222	264

De la Tabla 1 se puede concluir que la aproximación lineal es definitivamente ineficiente, dado el elevado número de nodos que requiere. La aproximación cuadrática (Aproximación Anterior) también resulta significativamente menos eficiente que la cúbica. Sin embargo, la Aproximación Anterior será útil en el procedimiento adaptable de la grilla descrito mas adelante.

El método de diferencias finitas (FD) requiere el mismo número de nodos que la aproximación lineal. Resulta, sin embargo, un valor más bajo de NMLS, debido a que la matriz triangular para el método de FD solo demanda $NMLS=4N$ multiplicaciones.

El método numérico indicado como BEM1D es el código presentado por Ramachandran (1994). Este método también emplea una formulación integral, que puede demostrarse resulta idéntico al aquí utilizado. Sin embargo, la derivación de las ecuaciones y la configuración de las mismas con que finalmente se trabaja es diferente. Las ecuaciones resultan planteadas para cada subintervalo (z_{j-1}, z_j) , por lo que el método se denomina de elementos finitos. Sin embargo, la diferencia esencial estriba en el modo con que se calculan las integrales R_j y W_j (ecuaciones 8). Para tal fin se propone un polinomio cúbico para el vector de variables Y (en vez de r) en cada elemento (z_{j-1}, z_j) , que satisface los valores y sus derivadas en los extremos (polinomios de Hermite). Luego, para el caso general de cinéticas no lineales, se evalúan R_j y W_j por cuadratura Gauss-Legendre. Así formulado, resultan como incógnitas los valores nodales Y_j y sus derivadas. Aunque el programa BEM1D emplea 10 puntos de cuadratura, es probable que 3 o 4 puntos sean suficientes en la mayoría de los casos. El número de evaluaciones de la velocidad de reacción consignados en la Tabla 1 corresponden a 3 puntos de cuadratura ($NRRE=3NE$). Para BEM1D la matriz jacobiana J del método de Newton posee una estructura pentadiagonal, requiriendo para su solución un número de multiplicaciones $NMLS=14NE-2$.

SOC en la Tabla 1 es el método de Colocaciones Ortogonales sobre elementos finitos (*Spline Orthogonal Collocation*, como es definido por Villadsen y Michelsen, 1978). Se emplearon en la presente implementación aproximaciones locales cúbicas para Y , que requieren dos puntos de colocación internos por cada elemento ($NRRE=2NE$). Planteando el sistema lineal impuesto por el método de Newton sobre la base de polinomios cúbicos de Hermite, resulta la misma estructura que para BEM1D ($NMLS=14NE-2$).

A partir de los resultados de la Tabla 1, se puede concluir que la aproximación cúbica desarrollada en este Capítulo economiza una considerable cantidad de evaluaciones de velocidad de reacción respecto a los otros dos métodos de elementos finitos (BEM1D, SOC). Este hecho se explica porque el procedimiento aquí propuesto utiliza una menor cantidad de evaluaciones en cada subintervalo (solamente los valores nodales) y aunque se requieren mayor cantidad de

nodos, la diferencia es suficientemente escasa como para poder mantener una clara diferencia a su favor.

Los valores de NMLS para los tres métodos cúbicos no muestran diferencias significativas entre ellos. Sin embargo, suponiendo que los valores de N y NE permanecen igual para un dado problema de reacciones múltiples (NK reacciones), NMLS variará respecto al caso de una única reacción. Para la aproximación cúbica aquí propuesta, el término de mayor orden (proporcional a NK^3) de NMLS resulta $(4N)NK^3$. Para BEM1D y SOC el término de mayor orden es $(8NE)NK^3$. Para los valores de N y NE en la Tabla 1, se puede apreciar que la formulación cúbica aquí propuesta permitirá ahorrar un significativo número de operaciones para valores de NK superiores a 3 o 4 (es decir, cuando el término en NK^3 resulte ser netamente dominante).

Los resultados obtenidos para otras expresiones cinéticas indican como tendencia un incremento en los valores de N (o NE) con el orden de reacción γ ($r=kC^\gamma$). Por ejemplo, para $\Phi = 1\sqrt{k\rho_c(\gamma+1)C_F^{\gamma-1}/(2D)}=10$, los valores para $\gamma=(0.5, 1, 2)$ son NRRE=(12, 23, 33) para la aproximación cúbica aquí propuesta y NRRE=(28, 38, 48) para SOC. Aunque, el orden γ introduce variaciones de cierta relevancia, el parámetro Φ es más significativo, como se muestra a continuación.

Los resultados en la Tabla 1 pueden ser extendidos a altos valores de Φ , como se indica a continuación. Suponiendo que Φ es suficientemente grande como para que alguna especie reactiva se agote internamente en el catalizador (régimen límite, como se definiera en el Capítulo anterior), el espesor de penetración X decrecerá con Φ^{-1} (ver, por ejemplo, Villadsen y Michelsen, 1978, Capítulo 7). Para la mayoría de las expresiones de velocidad, y particularmente para reacciones de primer orden, el régimen límite ya se alcanza para valores $\Phi \geq 10$. Luego, se puede escribir $X=X_{10}(10/\Phi)$. Como el comportamiento de cualquier método empleando aproximaciones locales dependerá de cuantos elementos o nodos caen dentro de X , los valores de N o NE necesarios para alcanzar una dada precisión con grilla uniforme se incrementará con Φ de acuerdo a:

$$N = N_{10} (\Phi/10); \quad NE=NE_{10}(\Phi/10) \quad (21)$$

Para verificar las ecuaciones (21), el valor obtenido numéricamente para SOC con $\Phi=100$ es $NE=185$, y la ecuación (21) predice $NE=190$. Las ecuaciones (21) claramente muestran el impacto sobre el número de nodos o elementos introducidos por las limitaciones difusionales. Las (21) también serán válidas para el caso de reacciones múltiples, sobre la base de una correcta definición del módulo de Thiele controlante. Aún cuando pueda resultar el mismo valor de N o

NE tanto para una como para múltiples reacciones, el costo numérico para la evaluación de las velocidades de reacción resultará proporcional a NK , a NK^2 para la evaluación de sus derivadas y a NK^3 para resolver los sistemas lineales.

Aunque el caso de una única reacción ha sido útil para ilustrar las características esenciales del problema de reacción-difusión y el comportamiento de los procedimientos numéricos, existen estrategias específicas para tratar este caso en condiciones de fuertes limitaciones difusionales (ver, por ejemplo, Villadsen y Michelsen, 1978, Capítulo 7), debido a que el espesor de penetración puede estimarse de antemano. En cambio, un procedimiento adaptable será relevante para múltiples reacciones, dado que permitirá simultáneamente localizar la zona (o las zonas) de rápida velocidad de reacción, refinar la grilla dentro de esas zonas y encontrar la solución de los balances de conservación.

No se han considerado ordenes mayores que tres en las funciones de aproximación para los métodos de elementos finitos. Aunque ello puede ser conveniente si se requiere un alto grado de precisión, puede preverse la siguiente desventaja al emplear un procedimiento h-adaptable (se modifica el número y distribución de nodos con orden de aproximación fijo): dado que un orden de aproximación alto involucra un gran número de incógnitas por elemento, el agregado de un elemento puede introducir más grados de libertad que los necesarios, mientras que la remoción de un elemento puede conducir a reducir la precisión por debajo de la tolerancia aceptable. De los diferentes métodos discutidos, la formulación aquí propuesta y el método de Diferencias Finitas son óptimos en este aspecto, puesto que resulta involucrado un solo grado de libertad cuando un nodo es removido o agregado. Las otras aproximaciones cúbicas discutidas (BEM1D y SOC) involucran dos grados de libertad por elemento.

A partir de la discusión previa, se puede concluir que la formulación propuesta es una alternativa adecuada para resolver la clase de problemas planteados mediante un algoritmo de tipo h-adaptable. No obstante, es conveniente señalar algunas limitaciones previsibles de la formulación propuesta como un método general para otros tipos de ecuaciones diferenciales:

- a) Cuando se busca alcanzar una elevada precisión (errores menores que, por ejemplo, 10^{-6}) resulta muy conveniente utilizar un método con alto orden de aproximación. Siguiendo la filosofía del procedimiento aquí expuesto, el orden se podrá incrementar aumentando el número de valores nodales adyacentes para calcular los valores R_j y W_j (ecuaciones 8). Es de prever que ello no resulte efectivo, porque el aporte a la precisión de nodos cada vez más lejanos será progresivamente más escaso. Este efecto será particularmente fuerte para los subintervalos extremos. Simultáneamente, la matriz del sistema linealizado será cada vez más densa, aumentándose en forma notoria la cantidad de operaciones para su resolución. En

- cambio, los métodos de elementos finitos resultan aptos para elevar el orden de aproximación (aunque también a expensas de aumentar la densidad de la matriz del sistema linealizado).
- b) Para efectos difusionales relativamente moderados (tentativamente definidos por $\Phi < 10$), el método no será generalmente tan eficiente como los métodos que emplean aproximaciones globales, tal como el método de colocaciones ortogonales sobre todo el dominio.
- c) El uso del método no puede ser directamente extendido para modelos de transporte de materia no lineales. Aunque ello puede lograrse en algunos casos de interés (como se comenta brevemente en las Conclusiones del presente Capítulo), se requiere un conjunto auxiliar de ecuaciones.
- d) No hay una manera directa para extender el uso del tipo de aproximación polinómica aquí empleada para el caso unidimensional cuando se deban afrontar problemas bi o tri dimensionales. Aunque en estos casos también puede usarse una formulación integral, como la que emplea las denominadas *soluciones fundamentales* (para el caso unidimensional se reduce a la formulación aquí empleada) y dan origen al método de *Elementos de Contorno*, resultarán apropiadas otro tipo de funciones de aproximación, como las denominadas *funciones de base radiales* (“radial basis functions”) (ver, por ejemplo, Golberg y colab., 1999).
- e) Debido al punto a), el método no puede ser recomendado para una estrategia adaptable del tipo *p* o *p-h*.

4. AJUSTE AUTOMÁTICO DE LA GRILLA NODAL

A partir de una distribución inicial de nodos, el procedimiento propuesto para agregar o remover nodos será descrito en esta sección.

En primer lugar, se ejecuta la resolución con la Aproximación Anterior descrita en secciones anteriores. Luego de obtener convergencia, se estima el error en la evaluación de cada valor $R_{k,j}$ de la siguiente manera: con los valores nodales disponibles $r_{k,j}$, se calculan las contribuciones $R_{k,j}^*$ de acuerdo a la Aproximación Posterior (nótese que no se resuelve el sistema de ecuaciones con esta aproximación, sino que se usan los valores nodales $r_{k,j}$ ya obtenidos con la Aproximación Anterior) y se evalúa la diferencia $\Delta_{k,j} = |R_{k,j} - R_{k,j}^*|$, que es una medida del apartamiento del perfil local de r_k de una función cuadrática. Si estas diferencias resultan aceptablemente pequeñas en todo el dominio, se puede suponer que las mismas se encuentran dominadas por el término cúbico faltante en la aproximación local de r_k . Una vez que se alcanza esta condición, se asume que la grilla nodal empleada es satisfactoria, y como última etapa se vuelve a resolver el sistema con la aproximación cúbica.

Para juzgar si las diferencias $\Delta_{k,j}$ son pequeñas o no, se las compara con una magnitud de referencia $R_{A,k}$ definida como

$$R_{A,k} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (|R_{k,j}| + R_{k,j}) \quad (22)$$

Se emplea la magnitud $R_{A,k}$ en lugar de la velocidad promedio neta de consumo \bar{R}_k

$$\bar{R}_k = \sum_{j=1}^N R_{k,j} \quad (23)$$

puesto que \bar{R}_k puede ser casi nula para aquellas especies que se generan en alguna región del catalizador y se consumen en otras.

Para cada subintervalo (z_{j-1}, z_j) , $j=1, \dots, N$, se comparan los cocientes $\{\Delta_{k,j} / R_{A,k}\}_{k=1}^{NK}$ con tres parámetros de control E_0 , E_1 y E_2 . La decisión de modificar la grilla actual se realiza aplicando secuencialmente, desde $j=N$ (superficie de la pastilla) a $j=1$, el siguiente conjunto de criterios:

- Si para algún k , $(\Delta_{k,j} / R_{A,k}) \geq E_2$, se agregan dos nodos equidistantes en el subintervalo $(z_{j-1},$

z_j). En caso contrario:

- si para algún k , $E_1 \leq (\Delta_{k,j} / R_{A,k}) < E_2$, se agrega un nodo en el medio de (z_{j-1}, z_j) . En caso contrario:
- si para todo k , $(\Delta_{k,j} / R_{A,k})$ y $(\Delta_{k,j-1} / R_{A,k}) < E_0$, y además el nodo z_{j+1} fue conservado, se remueve el nodo z_j . En caso contrario:
- no se realiza ninguna modificación en el subintervalo (z_{j-1}, z_j) .

Los parámetros E_0 y E_2 pueden ser escritos como $E_0 = E_1/B_0$, $E_2 = E_1 \cdot B_2$. Los valores de B_0 y B_2 deben ser suficientemente altos, puesto que en caso contrario puede surgir un comportamiento oscilatorio en el curso de las etapas, eliminando ciertos nodos en una dada etapa y adicionándolos en la próxima. Se sugiere un valor mínimo de 10 para ambos.

En lugar de iterar hasta satisfacer la condición (20), ya se puede ensayar la modificación de la grilla cuando se verifique que

$$|Y_{k,j} - Y_{k,j}^0| \leq E_C \cdot BC \cdot Y_{k,\max} \quad (24)$$

donde BC es un parámetro mayor que uno. Se supone que el nivel de precisión definido por el producto $(E_C \cdot BC)$ es suficiente para aplicar el procedimiento de la grilla adaptable. El producto $(E_C \cdot BC)$ no deberá resultar mucho mayor que E_1 , pues el comportamiento oscilatorio descrito más arriba puede también ocurrir aún para valores adecuados de B_0 y B_2 .

Los valores de E_C también deberán estar adecuadamente relacionados a E_1 para garantizar que la precisión alcanzada en la última iteración, definida por E_C , sea efectivamente alcanzada sin llevar a cabo iteraciones inútiles. En la práctica, E_C deberá elegirse alrededor de un orden de magnitud menor que E_1 . En cambio, valores menores que dos ordenes conducirán probablemente a efectuar iteraciones estériles.

En resumen, los cinco parámetros E_C , BC , E_1 , B_0 y B_2 controlan la precisión de las iteraciones del método de Newton, el error en la estimación de \bar{R}_k y el curso del procedimiento adaptable. Para los ejemplos descritos en ésta y en la próxima sección, se adoptaron los siguientes valores: $E_C = 2 \cdot 10^{-4}$, $BC = 50$, $E_1 = 5 \cdot 10^{-3}$, $B_0 = 20$ y $B_2 = 20$.

Los pasos dados arriba para el procedimiento adaptable se basan implícitamente en suponer que controlando el tamaño del subintervalo genérico (z_{j-1}, z_j) se podrá controlar la precisión de $R_{k,j}$. Aunque este efecto es de importancia primaria, la precisión real dependerá secundariamente del tamaño de los intervalos adyacentes. Por lo tanto, resulta una buena práctica impedir que el cociente entre los tamaños de subintervalos adyacente resulte mayor que un valor

prefijado. Esta característica puede ser fácilmente agregada a la estrategia adaptable anterior. En primer lugar, como una condición adicional para remover un nodo, se comprueba que tal remoción no viole la máxima relación de tamaños preestablecida. En segundo término, si los criterios expuestos indican que deban insertarse nodos, se comprueba si las nuevas relaciones de tamaños se mantienen por debajo de la tolerancia, y de no ser así se insertan nuevos nodos adicionales (en los subintervalos adecuados) hasta satisfacerla. Un valor de 4 es sugerido como la máxima relación entre el tamaño de subintervalos adyacentes. Se comprobó que esta característica resulta de cierta significación para resistencias difusionales muy grandes (en términos del módulo de Thiele, $\Phi > 100$).

Cuando la aplicación de los criterios precedentes indica que no debe agregarse ningún nodo, se adopta la grilla como definitiva y se aplica la aproximación cúbica junto con el método de Newton hasta que se satisfaga la condición (20).

La evaluación de \mathbf{R}_N^* merece ser comentada específicamente, dado que la Aproximación Posterior requeriría un nodo adicional (inexistente) a la derecha del subintervalo (z_{N-1}, z_N) . Para suplir esta carencia, se emplea la derivada $(dr/dz)|_{z=1}$, la cual se evalúa con la ayuda de la ecuación (6) como:

$$(dr/dz)|_{z=1} = \varphi_N \bar{\mathbf{R}}$$

donde la matriz de derivadas φ_N y $\bar{\mathbf{R}}$ se calculan con los valores resultantes al resolver el sistema con la Aproximación Anterior. Finalmente, \mathbf{R}_N^* es evaluado a partir de la expresión cuadrática resultante de satisfacer los valores r_{N-1} , r_N y $(dr/dz)|_{z=1}$.

Para obtener una primera impresión sobre el efecto del procedimiento adaptable, consideraremos nuevamente el caso de una única reacción de primer orden. El número de subintervalos N usando ambos, una grilla uniforme y el procedimiento adaptable, se consignan en la Tabla 2 para diferentes valores del modulo de Thiele Φ . Los valores de N correspondientes a grilla uniforme son calculados de las ecuaciones (21) y $N_{10} = 22$ para la aproximación cúbica (Tabla 1). La precisión obtenida para $\bar{\mathbf{R}}$ con el procedimiento adaptable es, en promedio, $1.7 \cdot 10^{-4}$. Por lo tanto, los resultados son comparables con los de la grilla uniforme. La grilla inicial fue $\{z_i\}_{i=0}^{i=7} = (0, .5, .7, .8, .9, .97, .99, 1.)$ y la configuración final fue alcanzada después de dos o tres etapas de modificación de la grilla.

Tabla 2: Comparación entre el número de subintervalos necesarios para el procedimiento adaptable y para la grilla uniforme, en el caso de una única reacción de primer orden.

Φ	10	20	50	100	200	500	1000
N (uniforme)	22	44	110	220	440	1100	2200
N (adaptable)	11	14	13	14	17	17	17

Vemos de la Tabla 2 que el número de nodos resultante al aplicar el procedimiento adaptable tiene solo una débil tendencia a incrementarse con Φ . Ello es debido a que efectivamente los nodos de la grilla son automáticamente distribuidos dentro del espesor de penetración correspondiente a cada valor de Φ . La débil tendencia que se observa es principalmente debido al efecto de respetar una relación máxima (= 4) entre el tamaño de los subintervalos adyacentes. Sin embargo, al no emplear este condicionamiento los valores de N resultan aún más elevados para los valores más altos de Φ en la Tabla 2.

Cuando se tiene en cuenta el esfuerzo numérico adicional en las etapas de modificación de la grilla, se puede prever que el uso del procedimiento adaptable comience a ser justificado para valores de Φ mayores que 10-20. Para un caso general involucrando múltiples reacciones no-lineales, existirá siempre un valor de Φ a partir del cual un procedimiento adaptable será ventajoso frente a la resolución del problema con una grilla fija.

Es conveniente resaltar que el valor del parámetro E_1 de control de error fue $E_1 = 5 \cdot 10^{-3}$, pero el error en la evaluación de \bar{R} es significativamente menor ($1.7 \cdot 10^{-4}$). En general, la precisión alcanzada resulta al menos un orden de magnitud mayor que la indicada por E_R . Esto se debe principalmente al uso de la aproximación cúbica con posterioridad a la etapa en que la distribución de nodos satisface el criterio de error con una aproximación cuadrática (la Aproximación Anterior).

5. EJEMPLOS Y ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL ALGORITMO

En esta sección se presentarán algunos ejemplos de aplicación para el algoritmo presentado en las secciones previas.

A tal fin se tomó como condición base los resultados obtenidos de un ensayo llevado a cabo con el catalizador indicado como NM (Cap. III) en la modalidad “slurry”, según se describiera en la sección 2. del Cap. IV. Se recuerda que estas experiencias fueron realizadas a 40°C y a $p_{H_2} = 8.1$ atm. El espesor de capa activa del catalizador NM fue estimado en $L_{ac}=100$ μm . A fin de simplificar el esquema de reacciones se agrupan los isómeros cBE y tBE como una única pseudo-especie 2BE. Además, se supone que la reacción de isomerización de 1BE a 2BE puede ser considerada como irreversible. Por lo tanto, el esquema de reacciones simplificado resulta como se indica en la Fig. 1.

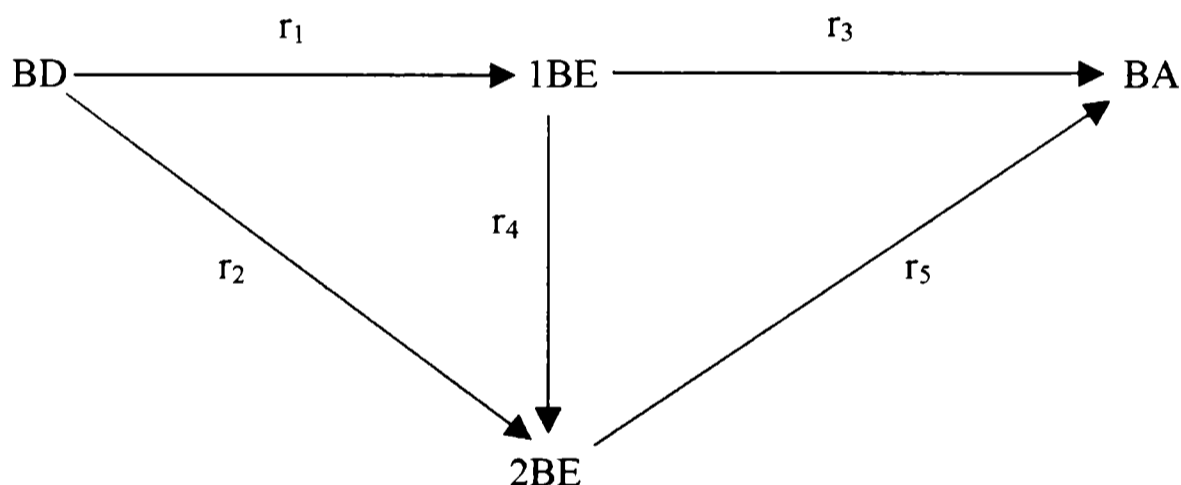


Figura 1: Esquema del sistema de reacción

Los resultados del ensayo experimental se dan en la Fig. 2. Se observa que los tiempos de reacción son suficientemente cortos como para que la reacción de isomerización se encuentre lejos del equilibrio, lo que justifica la suposición de irreversibilidad para la misma.

Se supusieron válidas las siguientes expresiones de velocidad para las cinco reacciones consideradas:

$$r_i = \frac{k_i K_k^{\text{ad}} y_k y_{H_2}}{\text{DEN}} \quad (25a);$$

$$\text{DEN} = K_0 + \sum_{k=1}^{NK} K_k^{\text{ad}} y_k \quad (25b)$$

donde y_k es la fracción molar de la especie insaturada que se consume en la i -ésima reacción (Fig. 1), NK corresponde al número total de especies insaturadas y el término K_0 tiene

en cuenta la posible adsorción de los hidrocarburos saturados. El valor K_0 deberá resultar suficientemente bajo como para asegurar que las especies insaturadas, de existir en cantidades apreciables, sean las que cubran los sitios activos catalíticos.

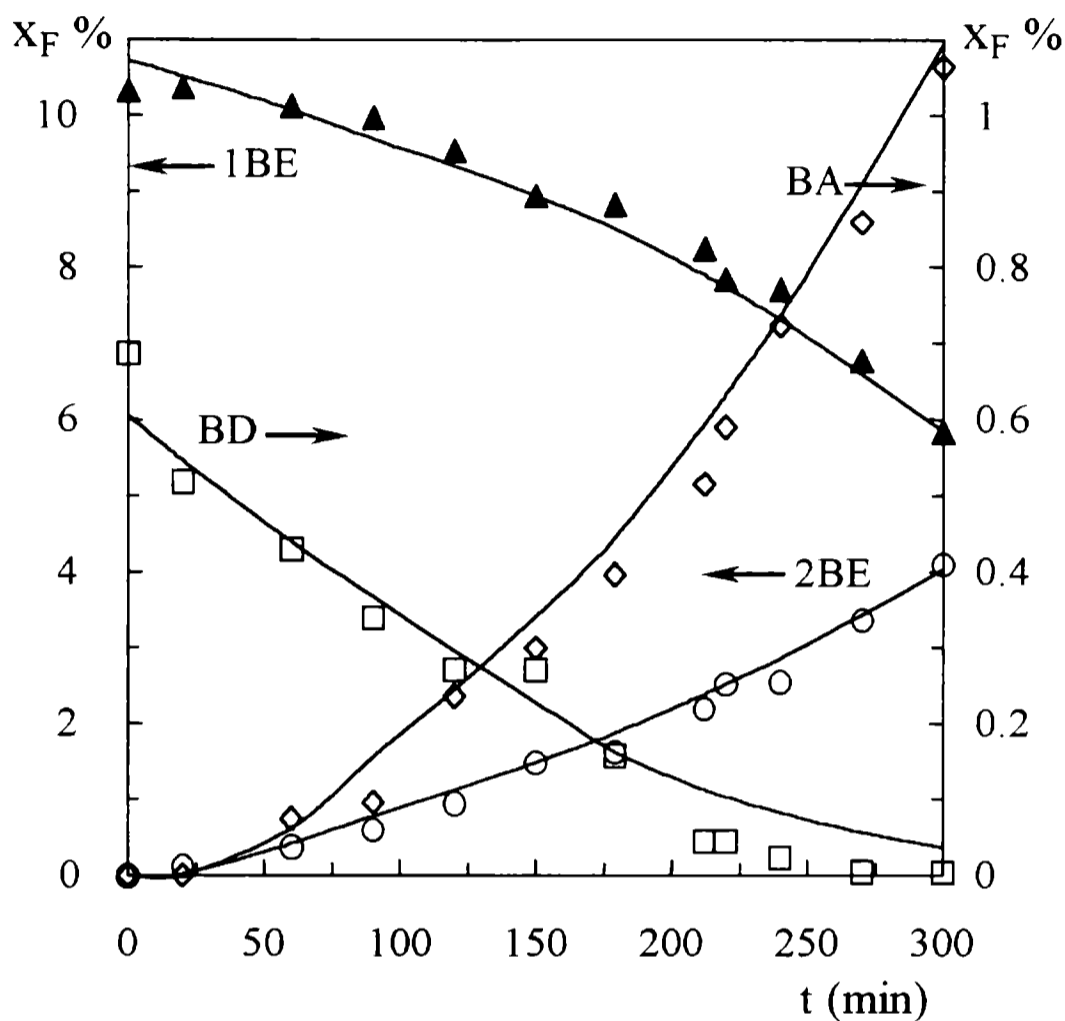


Figura 2: Comparación entre los datos experimentales y el modelo

Las expresiones (25) resultan una simplificación de las expresiones de velocidad propuestas en el Cap. V. Sin embargo, dado que los datos experimentales corresponden a una única condición operativa, las mismas resultan adecuadas para el ajuste de los datos experimentales, como se puede apreciar en la Fig. 2. El análisis de regresión llevado a cabo para tal fin es análogo al que se describirá con mayor detalle en el Cap. VII.

Los valores estimados de los parámetros cinéticos según la regresión están dados en la Tabla 3 (en la fila correspondiente al Caso I y además los consignados como Valores comunes). La estructura del modelo cinético (ec.25) necesita que un parámetro sea fijado arbitrariamente ($K_{1BE}^{ad} = 1$ fue elegido). Los valores de los coeficientes cinéticos y de adsorción para el 2BE (k_5 y K_{2BE}^{ad}) y K_0 no pudieron ser evaluados con significancia estadística, debido a que el tiempo de reacción final no fue lo suficientemente largo para permitir una identificación de la

hidrogenación de los 2-butenos. Por lo tanto, los valores consignados para k_5 , K_{2BE}^{ad} y K_0 en la Tabla 3 son solo matemáticamente adecuados para completar el conjunto de valores.

Tabla 3: Valores de los parámetros empleados en las Figs. 2-6.

Caso	x_{BD}	x_{1BE}	x_{2BE}	x_{H_2}	$k_{BD}=k_1+k_2$	$k_{1BE}=k_3+k_4$	$k_{2BE}=k_5$	K_{BD}^{ad}
I	.00037	.0584	0.040	0.008	2.48	17.4	0	416
II	.00050	.0600	0.040	0.030	21.10	158	158	500
III	.00800	.0600	0.040	0.030	1.05	527.5	158	10000

Valores comunes: $D_{H_2}=0.321 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{HC}=0.082 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $Bi_{H_2}=39.5$, $Bi_{HC}=63.2$
 $\rho_c=1327 \text{ kg m}^{-3}$, $(k_2/k_1)=9$, $(k_4/k_3)=2.3$, $K_{1BE}^{ad}=1$, $K_{2BE}^{ad}=0.01$, $K_0=1 \cdot 10^{-5}$, $[k_i]=\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Las fracciones molares en el seno de la fase líquida definidas para el Caso I en la Tabla 3 corresponden a los tiempos finales de la experiencia utilizada. Los perfiles de fracción molar en el interior de la pastilla catalítica están representados en la Fig. 3. El factor de efectividad (velocidad de reacción promedio relativa a la velocidad de reacción para la composición del seno de la fase fluida) para el BD es aproximadamente 0.1 y el módulo de Thiele $\Phi_{BD} = L_{ac} \sqrt{\rho_c \Gamma_{BD,F} / (C_T x_{BD} D_{HC})} = 9.5$, donde $C_T \equiv$ concentración molar total = 7 kmol/m^3 y donde el subíndice F indica evaluación con la composición del seno del fluido (x_k). El factor de efectividad para el consumo neto de 1BE es mayor que uno (aproximadamente 1.6), porque las reacciones que lo consumen (3 y 4) se aceleran en el interior de la pastilla, debido al agotamiento del BD.

La grilla inicial para este ejemplo y también para los que después se discutirán fue $\{z_i\}_{i=0}^7 = (0, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 0.97, 0.99, 1)$. Los valores iniciales $\{y_{k,i}^0\}_{i=0}^7$ para comenzar las iteraciones y el procedimiento adaptable fue obtenido por transformación de las velocidades de reacción a expresiones lineales. Para este fin, el término de inhibición DEN e y_{H_2} en las ecuaciones (25) fueron evaluados con la composición del seno de la fase líquida y dejados fijos para el interior del catalizador. Por consiguiente, cada expresión cinética así obtenida depende linealmente de la fracción molar de la correspondiente especie insaturada. La resolución del problema lineal así planteado se lleva a cabo fácilmente empleando la grilla inicial y se obtienen como resultado los valores $\{y_{k,i}^0\}_{i=0}^7$.

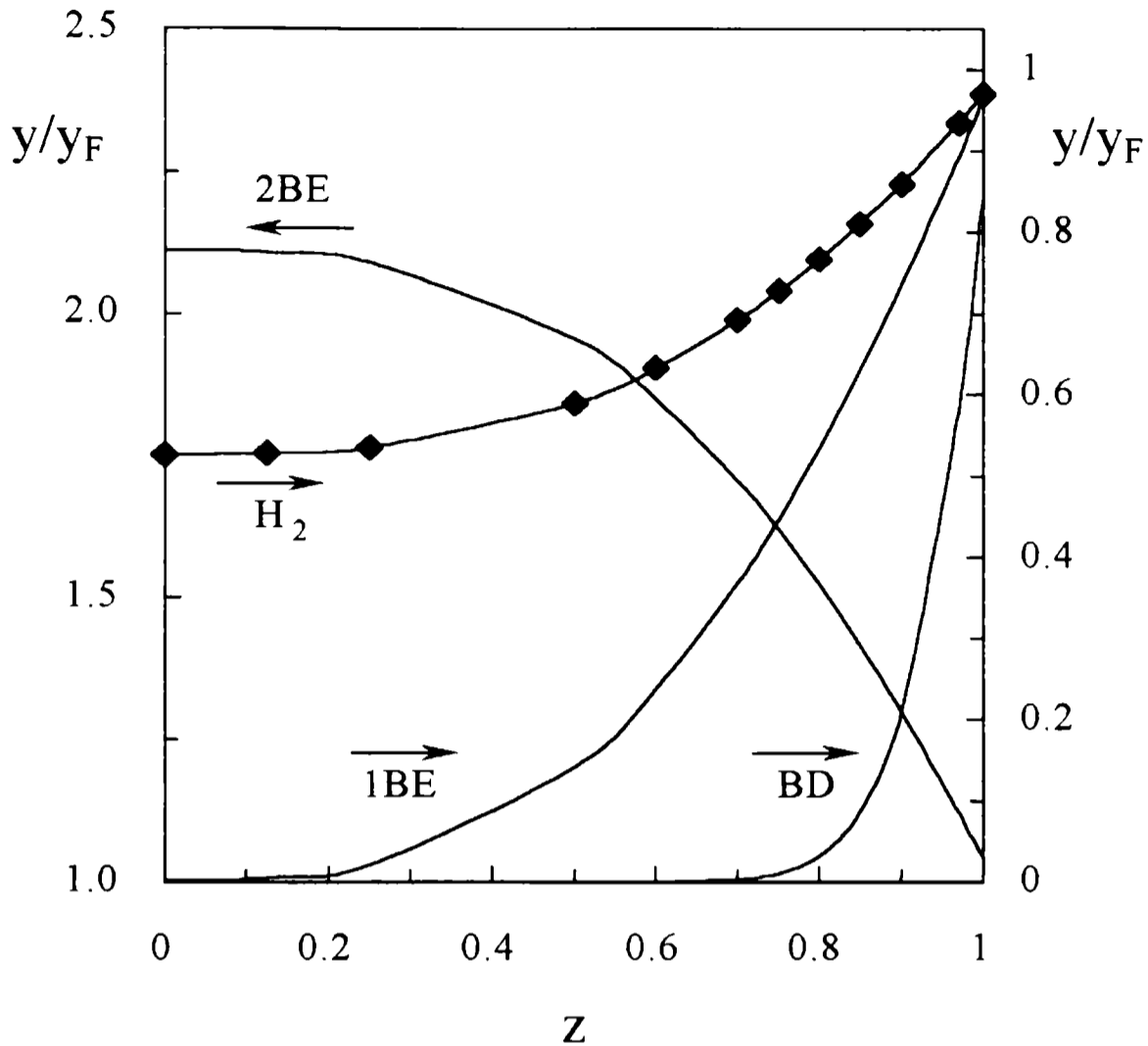


Figura 3: Perfil de fracción molar para el caso I (Tabla 3). La ubicación de los símbolos corresponde a la grilla final resultante del procedimiento adaptivo.

El número de subintervalos, iteraciones y evaluaciones de la velocidad de reacción se presentan (para este y otros ejemplos) en la Tabla 4, junto con los valores obtenidos mediante el uso de nodos equidistantes. Una comparación entre el procedimiento adaptable y el uso de nodos equidistantes será abordada al final de esta sección.

Los resultados finales para el Caso I fueron alcanzados en NI=10 iteraciones y el número de subintervalos fue N=11 (75% de los cuales correspondientes a posiciones entre la superficie y la mitad de la capa activa). El proceso adaptable demandó NGM=2 modificaciones en la grilla.

Como fuera consignado en el Cap. IV, el catalizador NM resultó ser uno de los menos activos, y como consecuencia los perfiles de concentración internos no resultan tan abruptos (Fig. 3). A fin de evaluar el comportamiento del algoritmo en condiciones más severas (y también más acordes con los resultados que se analizarán en el siguiente capítulo para el catalizador CC), se modificaron los parámetros cinéticos. Los coeficientes cinéticos k_{BD} y k_{1BE} se multiplicaron por un factor cercano a diez. También se incrementó el valor de saturación del H_2 (x_{H_2}) en un factor cercano a cuatro (con lo que se incrementan aún más las velocidades de

consumo de las especies insaturadas) y se supuso un valor distinto de cero para k_{2BE} . El conjunto de condiciones se identifica en la Tabla 3 como Caso II.

Tabla 4: Número de subintervalos N, modificaciones de la grilla NGM, iteraciones NI y evaluaciones del conjunto de velocidades de reacción $NRRE = \sum_n (1+N_n)NI_n$ para resolver los casos definidos en Tabla 3 con el procedimiento adaptable. También se consignan los valores N, NI y $NRRE=(N+1)NI$ para alcanzar similar precisión empleando una grilla uniforme.

Caso	Procedimiento Adaptable				Grilla Uniforme		
	N (final)	NGM	NI	NRRE	N	NI	NRRE
I	11	2	10	98	16	7	119
II	24	3	15	250	60	12	732
III	26	6	35	451	110	19	2109

Los perfiles de concentración para el Caso II se indican en la Fig. 4. El factor de efectividad para el BD resulta aproximadamente 0.014. La mitad de los 24 subintervalos definitivos resultan localizados en $z > 0.85$, región donde el BD y el 1BE son secuencialmente consumidos. De esta manera, el número de nodos necesarios para evaluar la velocidad de consumo de BD y 1BE es similar al Caso I (ver Tabla 4). El procedimiento adaptable, desplazando los nodos hacia la superficie externa de la pastilla catalítica, permite mantener aproximadamente el mismo número de nodos a pesar de las mayores velocidades de consumo.

Los nodos adicionales en el Caso II resultan necesarios para la evaluación de la reacción de hidrogenación de 2BE (inexistente en el Caso I), el cual se agota para aproximadamente $z=0.5$. El máximo en el perfil de 2BE surge porque el mismo es primero formado cerca de la superficie (a partir de BD y 1BE), mientras que resulta consumido en forma neta a mayor profundidad, cuando el BD y 1BE comienzan a agotarse significativamente. Aunque la velocidad de producción neta promedio de 2BE es positiva, su velocidad de hidrogenación se incrementa notoriamente en el interior de la pastilla, resultando un factor de efectividad de aproximadamente 26 para la reacción 5 (Fig. 1).

Solamente se requiere una etapa adicional de modificación de grilla con respecto al Caso I (ver Tabla 4). El incremento moderado en el número total de iteraciones es esencialmente debido a la etapa adicional de modificación de la grilla.

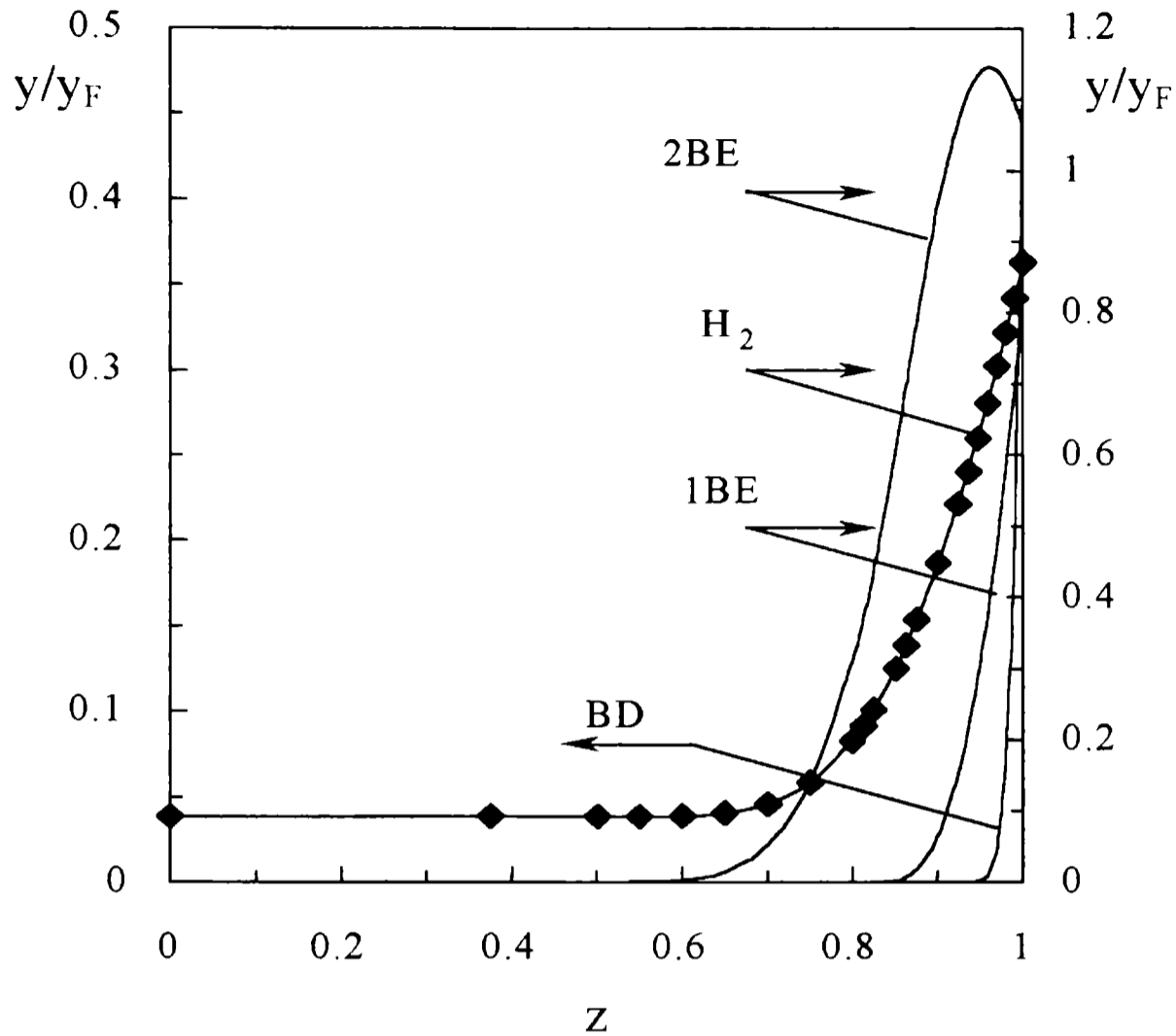


Figura 4: Perfil de fracción molar para el caso II (Tabla 3)

Para el último caso considerado aquí (Caso III de la Tabla 3) se modificaron los parámetros del sistema de manera que resulte un valor relativamente bajo de k_{BD} , una alta constante de adsorción K_{BD}^{ad} y coeficientes de velocidad k_{1BE} y k_{2BE} elevados. Este caso intenta representar la hidrogenación de 1-buteno (cuyo rol es desempeñado por el BD) en presencia de 1BE y 2BE. Precisamente, el 1-buteno se caracteriza por reaccionar lentamente en régimen de orden cero y presentar una capacidad de adsorción muy elevada (ver, por ejemplo, Bressa y colab., 1998).

Los perfiles de fracción molar se representan en la Fig. 5. Aproximadamente tres cuartos de los 26 subintervalos definitivos (ver Tabla 4) se encontraron localizados a $z < 0.4$. Esta distribución refleja el hecho de que las rápidas reacciones de 1BE y 2BE pueden solo ocurrir una vez que el BD ha sido prácticamente extinguido. Se requirieron seis etapas de modificación de grilla (NGM) para este caso. El incremento de NGM con respecto a los casos previos es consecuencia de una inadecuada grilla inicial, $\{z_i\}_{i=0}^{i=7} = (0, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 0.97, 0.99, 1)$. El número de iteraciones totales resulta, comparando con los casos anteriores, aproximadamente proporcional a NGM, y el número final de subintervalos requeridos es similar que para el Caso

II.

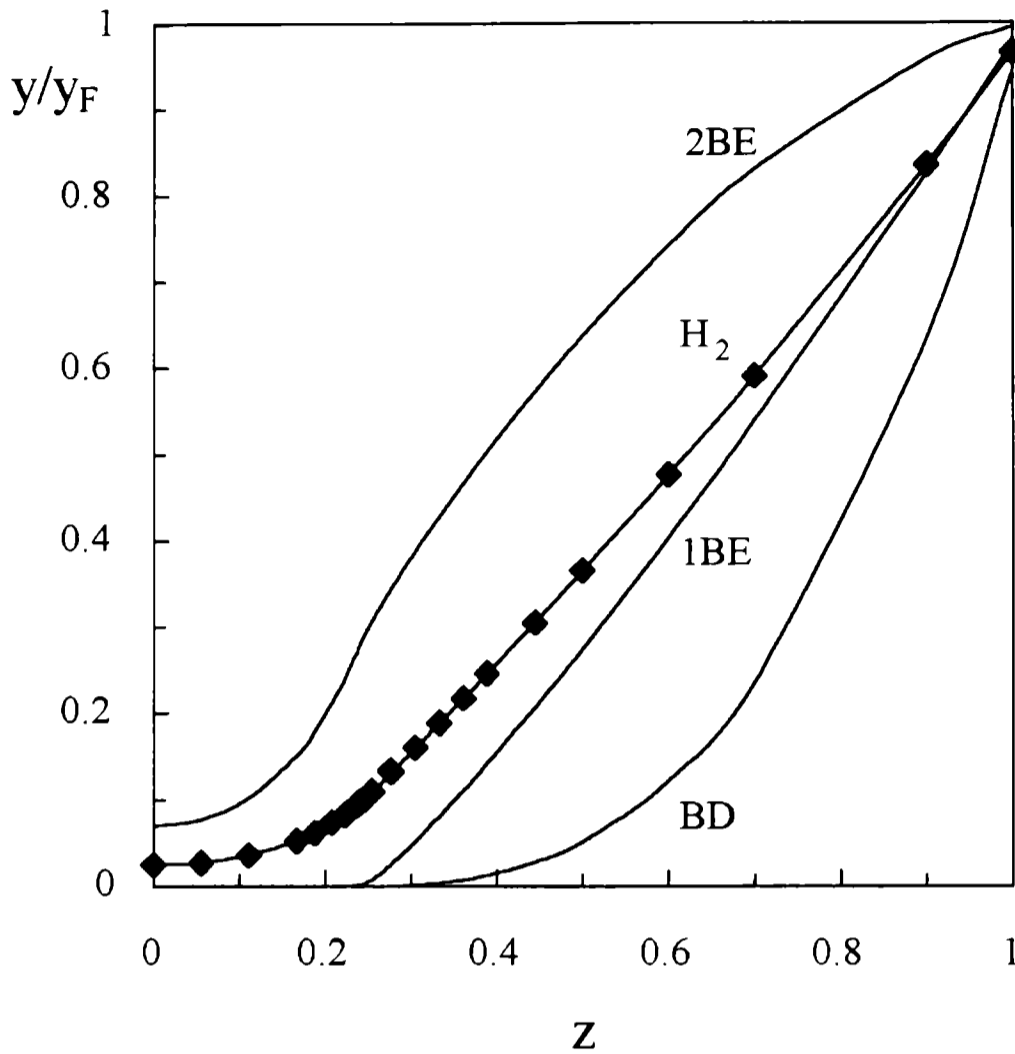


Figura 5: Perfil de fracción molar para el caso III (Tabla 3)

El consumo de 1BE se localiza completamente dentro de la zona $0.2 < z < 0.3$. También, dentro de esta zona la velocidad de hidrogenación del BD baja repentinamente a cero y la velocidad de hidrogenación del 2BE alcanza un valor máximo. Estos cambios pueden ser apreciados en la Fig. 6, donde se representan las velocidades netas de consumo de las tres especies insaturadas. En consecuencia, 12 del total de los 26 subintervalos corresponden a la zona $0.2 < z < 0.3$.

El caso III sirve también para enfatizar que el acoplamiento de las velocidades de reacción puede dificultar la valoración previa del comportamiento del sistema. La evaluación de los módulos de Thiele a partir de la composición en el seno del fluido carece prácticamente de sentido en este caso (todas las reacciones están fuertemente inhibidas por la fuerte adsorción del BD). Por supuesto, un análisis más profundo podrá revelar las características más importantes. En este caso, el módulo de Thiele para las reacciones del BD,

$$\Phi_{BD} = L_{ac} \sqrt{\rho_c \Gamma_{BD,F} / (C_T x_{BD,F} D_{HC})} = 3$$

junto con el hecho de que estas reacciones ocurren bajo cero orden, permite prever que el BD se

extinguirá internamente en la pastilla catalítica, dando lugar al consumo de 1BE y 2BE. Considerando por ejemplo las reacciones 3 y 4 para el consumo de 1BE (Fig. 1), se puede evaluar un módulo de Thiele modificado con la composición del seno del fluido, excepto con $x_{BD} = 0$. El valor así calculado,

$$\Phi_{3+4} = L_{ac} \sqrt{\rho_c (r_{3,F} + r_{4,F}) / (C_T x_{1BE} D_{HC})} = 25$$

sugiere que el 1BE será consumido en el interior de la pastilla a partir del punto en que se extinga el BD.

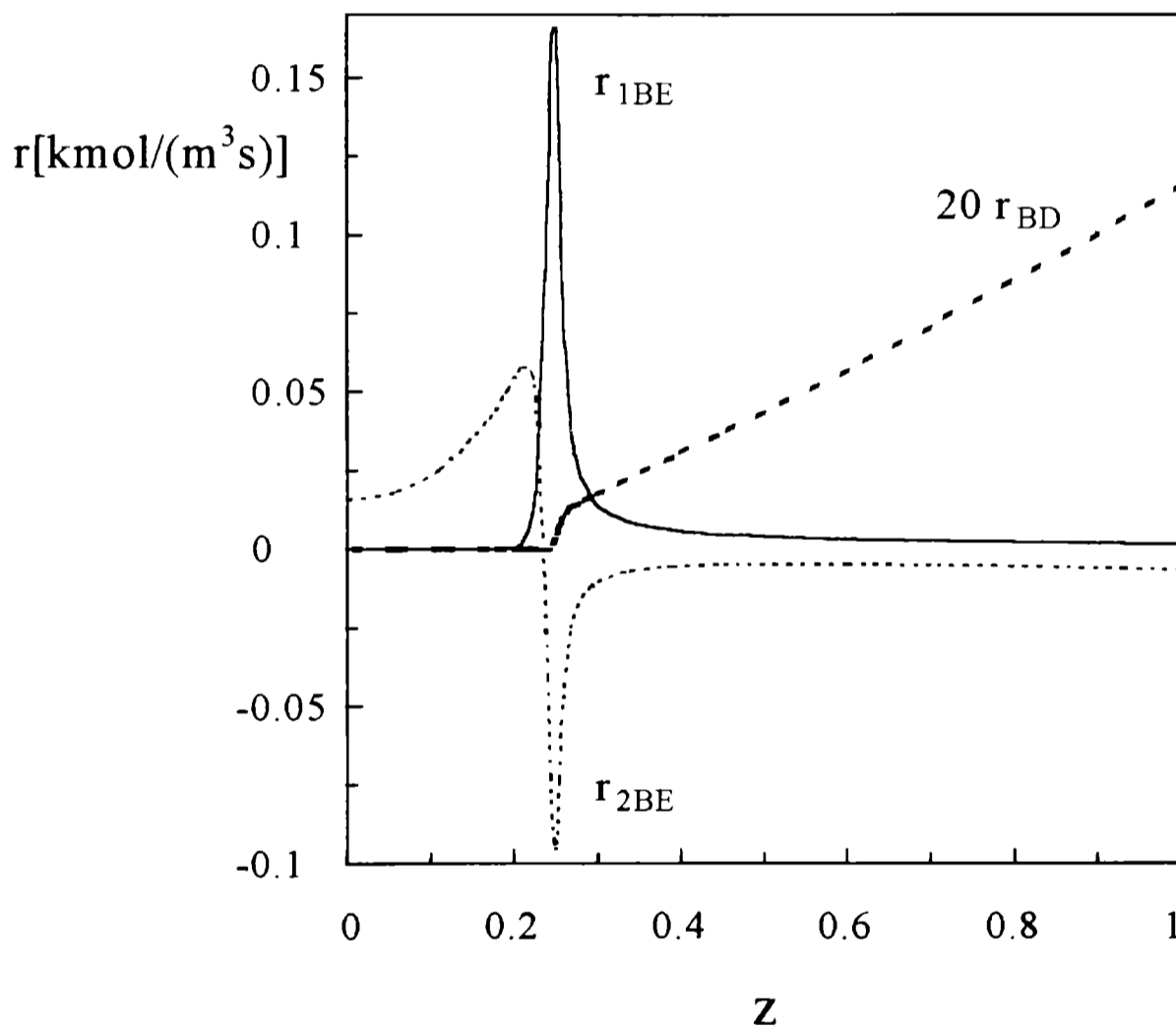


Figura 6: Perfil de velocidad de reacción para el caso III (Tabla 3)

Los tres casos también fueron resueltos empleando nodos igualmente espaciados. Los valores iniciales y_k^0 para comenzar las iteraciones fueron evaluados como para el procedimiento adaptable. El número de subintervalos reportados en la Tabla 4 corresponde a los necesarios para obtener una precisión similar a la resultante por aplicación del procedimiento adaptable (aproximadamente 10^{-4} en la estimación de \bar{R}). Los valores de N y el número de evaluaciones

del conjunto de velocidades de reacción (NRRE) (también dados en la Tabla 4) son útiles para comparar ambos procedimientos. Para el algoritmo adaptable, NRRE es calculado por adición de las contribuciones de todas las etapas en el procedimiento, $NRRE = \sum_n (1+N_n) NI_n$, donde n es el índice de las etapas. Cuando se emplean nodos equidistantes, $NRRE = (1+N) NI$.

NRRE es un indicador directo del costo computacional total, pues las evaluaciones de las derivadas de las velocidades de reacción y operaciones para resolver los sistemas lineales son también proporcionales a NRRE.

En las condiciones para las cuales fueron obtenidos los resultados de la Tabla 4, ambos indicadores N y NRRE proporcionan similares conclusiones. Para el Caso I, el caso moderado respecto de las limitaciones difusionales, el algoritmo adaptable resulta levemente ventajoso. En cambio, en el Caso II y III el algoritmo adaptable proporciona un ahorro sustancial del costo computacional.

6. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una formulación integral como base de un algoritmo h-adaptable para la evaluación de la velocidad de reacción promedio en sistemas de múltiples reacciones catalíticas con fuertes limitaciones difusionales. Las integrales fueron evaluadas realizando una interpolación local polinómica para las velocidades de reacción.

La formulación empleada resulta satisfactoria al compararla con el método de diferencias finitas y otros métodos basados en aproximaciones cúbicas locales. Una ventaja adicional de la formulación propuesta cuando se acopla a una estrategia adaptable de la grilla es que cualquier nodo introduce una única incógnita, minimizando el impacto de agregar o eliminar nodos.

El procedimiento adaptable está basado en criterios simples aplicados sobre el error resultante en la estimación de la velocidad promedio de reacción cuando se emplea una aproximación cuadrática. Una vez que se encuentra una satisfactoria configuración para la grilla, se aplica la aproximación cúbica como etapa final del algoritmo.

El algoritmo fue probado para algunos casos correspondientes a la hidrogenación catalítica de componentes C_4 insaturados. Los ejemplos considerados demuestran que al incrementar las resistencias difusionales hasta ocasionar una disminución del factor de efectividad en aproximadamente un orden de magnitud, el procedimiento adaptable responde de manera tal de desplazar la ubicación de los nodos hacia la superficie del catalizador, permitiendo así mantener en forma aproximada el mismo número de nodos totales necesarios. Este resultado revela un correcto comportamiento del procedimiento adaptable.

También se consideró un ejemplo para el cual la especie con la mayor capacidad de adsorción reacciona en forma relativamente lenta (correspondiente en la práctica al comportamiento del 1-butino). En este caso, las reacciones rápidas demandan una alta concentración de nodos ubicados en una zona interior de la capa activa, en contraposición a los otros ejemplos en que la más alta concentración de nodos resultó para una zona contigua a la superficie. El procedimiento adaptable también se manifestó eficiente en esta situación, dado que se alcanzó una distribución correcta de los nodos en sólo seis etapas de modificación, a partir de una grilla inicial con nodos fuertemente concentrados cerca de la superficie de la pastilla.

Se concluye que el algoritmo propuesto es eficiente y robusto para resolver problemas del tipo considerados en este Capítulo, es decir sistemas de reacciones múltiples con fuertes limitaciones difusionales y, particularmente, cuando la localización de las zonas de velocidades de reacción rápidas no puede ser conocida de antemano. En cambio, para problemas con

moderados módulos de Thiele, supongamos $\Phi_k < 10$, el procedimiento de grilla adaptable perderá significación frente al uso de un método empleando aproximaciones globales. Una conclusión similar se aplica, independiente del valor de Φ , para sistemas con una única reacción, dado que el espesor de penetración puede ser estimado de antemano.

El procedimiento aquí descrito para difusividades efectivas constantes puede ser extendido al tratamiento de modelos de transporte más complejos. Para este fin, se puede emplear el enfoque propuesto por Kaza y Jackson (1980) para el “Dusty Gas Model”. El sistema de ecuaciones es dividido en un conjunto de ecuaciones diferenciales de segundo orden, formalmente equivalente a las consideradas aquí, y otro conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden (definidas por el modelo de transporte). Existen razones para esperar que la resolución alternada de uno y otro conjunto resulte un procedimiento iterativo eficiente para alcanzar la solución global. En tal caso, el algoritmo aquí propuesto puede emplearse sin modificaciones importantes para resolver el conjunto de ecuaciones de segundo orden, junto con un procedimiento estándar para el conjunto de ecuaciones de primer orden.

Apéndice

Cuando se linealizan los valores nodales r_j para el método de Newton, el efecto de los incrementos ΔY_N a través de las relaciones estequiométricas (13a) fueron ignorados (ecuación 14), bajo la suposición de que o bien los números de Biot son suficientemente grandes o las relaciones entre los mismos son próximas a la unidad. Aunque se encontrarán muchos casos prácticos en que tal suposición se verifica, no se puede ignorar que existen excepciones. Un ejemplo típico lo constituye la existencia de efectos térmicos apreciables para reacciones de fase gaseosa. El número de Biot de calor puede resultar bajo en estos casos, con lo que los incrementos de temperatura son frecuentemente más grandes en el exterior que en el interior de las pastillas.

En cualquier caso, se presentará aquí una vía para incluir los efectos de ΔY_N con una mínima modificación de la linealización del conjunto de ecuaciones según el método de Newton.

La linealización de los valores nodales deberá escribirse así:

$$r_j = r_j^0 + \varphi_j \Delta Y_j + (\partial r / \partial Q)_j \sigma^* \Delta Y_N \quad (A1)$$

Con estas ecuaciones, la matriz jacobiana presentará, en comparación a la descrita en la ecuación (18b), una columna de bloques en el extremo izquierdo, correspondiente a las incógnitas ΔY_N de la ecuación (A1). La eliminación de estos bloques por reducción de Gauss no debe llevarse a cabo puesto que conduciría a la propagación de bloques no nulos por debajo de la diagonal principal, los que a su vez deberían ser reducidos. Esto involucra una elevación sustancial del número de operaciones elementales a practicar, resultando proporcional a N^2 .

Se sugiere, en cambio, la siguiente modificación. Definimos un nuevo vector de variables,

$$\mathfrak{S} = \sigma^* \Delta Y_N, \quad (A2)$$

que reemplazando en la ecuación (A1) resulta:

$$r_j = r_j^0 + \varphi_j \Delta Y_j + (\partial r / \partial Q)_j \mathfrak{S} \quad (A3)$$

Incluyendo \mathfrak{S} en el conjunto de incógnitas para las iteraciones del método de Newton, el conjunto de ecuaciones puede ser dispuesto como:

$$J \left[\Delta Y_N, \Delta Y_{N-1}, U_{N-2}, H_{N-2}, \Delta Y_{N-2}, \dots, U_0, H_0, \Delta Y_0, \mathfrak{S} \right]^T = - \left[d_N^0, d_{N-1}^0, 0, 0, \dots, d_0^0, 0 \right]^T \quad (A4)$$

donde la nueva matriz J es (para N=4):

$$\mathbf{J} = \begin{array}{c} \begin{array}{cccccccccccc} \Delta\mathbf{Y}_4 & \Delta\mathbf{Y}_3 & \mathbf{U}_2 & \mathbf{H}_2 & \Delta\mathbf{Y}_2 & \mathbf{U}_1 & \mathbf{H}_1 & \Delta\mathbf{Y}_1 & \mathbf{U}_0 & \mathbf{H}_0 & \Delta\mathbf{Y}_0 & \mathbf{g} \\ \alpha_4 & \beta_4 & \mathbf{I} & 0 & & & & & & & 0 & \gamma_4 \\ & \alpha_3 & -z_3\mathbf{I} & \mathbf{I} & \beta_3 & & & & & & -\mathbf{I} & \gamma_3 \\ & & \mathbf{I} & 0 & -\mathbf{A}_2\varphi_2 & -\mathbf{I} & & & & & 0 & \varepsilon_2 \\ & & & \mathbf{I} & -\mathbf{B}_2\varphi_2 & 0 & -\mathbf{I} & & & & 0 & \omega_2 \\ & & & & \alpha_2 & -z_2\mathbf{I} & \mathbf{I} & \beta_2 & & & -\mathbf{I} & \gamma_2 \\ & & & & & \mathbf{I} & 0 & -\mathbf{A}_1\varphi_1 & -\mathbf{I} & & 0 & \varepsilon_1 \\ & & & & & & \mathbf{I} & -\mathbf{B}_1\varphi_1 & 0 & -\mathbf{I} & 0 & \omega_1 \\ & & & & & & & \alpha_1 & -z_1\mathbf{I} & \mathbf{I} & \beta_1 - \mathbf{I} & \gamma_1 \\ & & & & & & & & \mathbf{I} & 0 & -\mathbf{A}_0\varphi_0 & \varepsilon_0 \\ & & & & & & & & & \mathbf{I} & -\mathbf{B}_0\varphi_0 & \omega_0 \\ \alpha_0 & \beta_0 & -\mathbf{I} & \mathbf{I} & & & & & & & -\mathbf{I} & \gamma_0 \\ \sigma^* & 0 & 0 & 0 & & & & & & & & -\mathbf{I} \end{array} \end{array} \quad (\text{A5})$$

con

$$\gamma_N = a_{N,N} (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_N + a_{N,N-1} (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_{N-1}$$

$$\gamma_i = (b_{i,i} - z_i a_{i,i}) (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_i + (b_{i,i-1} - z_i a_{i,i-1}) (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_{i-1} \quad i=1, \dots, N-1$$

$$\gamma_0 = (b_{N,N} - a_{N,N}) (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_N + (b_{N,N-1} - a_{N,N-1}) (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_{N-1}$$

$$\varepsilon_i = -A_i (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_i, \quad \omega_i = -B_i (\partial\mathbf{r}/\partial\mathbf{Q})_i \quad i=0, \dots, N-2$$

Vemos que la matriz J adiciona una fila de bloques en la parte inferior y una columna de bloques a la derecha respecto a la matriz J original (ecuación 18b). No obstante, el incremento de operaciones que las mismas ocasionan resulta moderado y proporcional a N (y no a N²).

VII AJUSTE Y COMPORTAMIENTO DEL MODELO CINETICO

1. INTRODUCCION

En este capítulo se presentará el análisis cuantitativo para un conjunto de ensayos cinéticos practicados sobre un catalizador comercial de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en presencia de n-butenos a 40 °C. El objetivo principal es evaluar la aplicabilidad del modelo cinético presentado en el Cap. V.

El catalizador seleccionado fue el denominado CC, cuyas características fueran descritas en el Cap. III.

Los ensayos cinéticos a analizar fueron llevados a cabo específicamente con los recaudos necesarios para obtener un conjunto coherente de datos. Se seleccionaron para este efecto cuatro condiciones experimentales, definidas por la composición inicial y presión parcial de hidrógeno. Las experiencias fueron conducidas como se describió en el Cap. III y los resultados se expondrán en la sección 3 del presente capítulo. Cabe adelantar que las características cualitativas que presentan los mismos se enmarcan totalmente en los lineamientos discutidos en el Cap. IV.

Es ampliamente reconocido (ver, por ejemplo, Froment y Hosten, 1981) que la caracterización cinética de un catalizador requiere usualmente de un proceso alternante de realización de ensayos y análisis de los mismos, hasta alcanzar las conclusiones definitivas. En el presente caso, los cuatro ensayos considerados fueron realizados antes de encarar el análisis cuantitativo, de manera tal que pueden considerarse como un conjunto primario de ensayos para iniciar dicho proceso alternante. Esto es definitivamente cierto si, en particular, consideramos que el objetivo definitivo incluye estudiar el efecto de la temperatura.

No obstante, cabe destacar que en forma previa se contó con un volumen importante de ensayos preliminares, que fueron descriptos en el Cap. IV, alcanzándose un importante grado de conocimiento sobre las características del sistema. Tal conocimiento permitió una elección razonable para las condiciones de los ensayos y generó la expectativa de alcanzar en esta etapa un importante avance sobre la caracterización cinética del sistema y, simultáneamente, comprobar la validez de los procedimientos.

Podemos enunciar que la realización y análisis cuantitativo del conjunto primario de ensayos tuvo como propósitos:

- comprobar que el procedimiento experimental produzca resultados reproducibles y con niveles aceptables de error,
- comprobar la aptitud del modelo cinético para interpretar cuantitativamente los resultados obtenidos,
- comprobar que el procedimiento numérico de regresión resulte efectivo,
- avanzar significativamente en la estimación del conjunto de parámetros cinéticos, y
- programar ensayos experimentales adicionales.

En la sección 2 de este capítulo se realizará una breve presentación de los criterios y herramientas de regresión empleados para ajustar los parámetros cinéticos del modelo. Como se describiera en el Cap. V, la modelización del sistema experimental no solo incluye el modelo cinético, sino también el comportamiento del transporte en el interior del catalizador y el planteo de balances en el reactor experimental. Por lo tanto, también se presenta en la sección 2 un esquema del ensamble entre los componentes de la modelización entre sí y con el procedimiento de regresión.

En la sección 3 se presentan los resultados experimentales y en la sección 4 se describe la estrategia llevada a cabo para la regresión.

Los resultados obtenidos y la significación de los mismos en relación a los objetivos listados previamente son presentados en la sección 5. Como resultado del ajuste de los parámetros cinéticos, resulta posible analizar en forma cuantitativa los procesos de difusión y reacción catalítica en el interior de los poros del catalizador, lo cual también es incluido en la sección 5.

Finalmente, en la sección 6 se resumen las principales conclusiones alcanzadas.

2. LAS HERRAMIENTAS DEL ANALISIS DE REGRESION

El ajuste de los parámetros introducidos por el modelo cinético presentado en el Cap.V consiste en determinar los valores óptimos que permitan minimizar una cierta medida de la desviación entre los valores predichos por el modelo y los resultados experimentales disponibles. La medida de la desviación adoptada constituye la función objetivo del procedimiento de minimización.

Cuando los resultados experimentales consisten en la medición de una única variable (una única respuesta) se emplea como función objetivo a la suma de cuadrados de las diferencias entre la respuesta y el valor del modelo, que da lugar al procedimiento conocido como *cuadrados mínimos*. El método de cuadrados mínimos tiene como fundamento estadístico la hipótesis de que tales diferencias, atribuidas al error experimental, constituyen una variable aleatoria que sigue una distribución gaussiana. A partir de maximizar la probabilidad conjunta de las observaciones realizadas surge el criterio de cuadrados mínimos.

El problema a afrontar en nuestro caso es de *múltiples respuestas*, constituida por el conjunto de fracciones molares de los hidrocarburos que participan en el sistema de reacción. En este caso, el punto de partida para definir la medida de la desviación también es aceptar una distribución gaussiana, de tipo multi-dimensional, para el conjunto de las diferencias (o errores) entre cada respuesta y el valor correspondiente del modelo. Dicha distribución está regida por una matriz de covarianzas de los errores experimentales. De acuerdo al grado de conocimiento de dicha matriz de covarianzas, resultan diferentes criterios para definir la función objetivo, de nuevo maximizando la probabilidad conjunta de las observaciones (una clara exposición de estas alternativas es dada por Bard y Lapidus, 1968).

Cuando no se posee ninguna información sobre la matriz de covarianza, los elementos de la misma se incluyen como parámetros extras a optimizar respecto de la probabilidad conjunta, lo que permite generar una función objetivo exclusivamente para los parámetros del modelo. Tal función es el determinante de la matriz de errores Σ (o desviaciones) observados, cuyos elementos Σ_{ij} se definen, particularizando para nuestro caso, por

$$\Sigma_{ij}(\underline{\mathcal{P}}) = \sum_{e,k} \left((x_{i,e}^{obs}(t_k) - x_{i,e}(t_k, \underline{\mathcal{P}})) \right) \left((x_{j,e}^{obs}(t_k) - x_{j,e}(t_k, \underline{\mathcal{P}})) \right) \quad (1)$$

donde i,j define uno de los pares de reactantes, “e” es el índice de cada ensayo, t_k corresponde a los tiempos de cada ensayo para los que se analizó experimentalmente la composición del

sistema, x_j^{obs} representa al valor observado, x_j corresponde al valor resultante de aplicar el modelo y $\underline{\mathcal{P}}$ es el vector de parámetros cinéticos.

Por lo tanto, la función objetivo es $\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]$, que debe minimizarse respecto a los parámetros del modelo, agrupados en el vector $\underline{\mathcal{P}}$. El procedimiento se conoce como *método del determinante*. El mismo es comúnmente usado para problemas de múltiples respuestas, dado que usualmente no se dispone de información cuantitativa apropiada sobre la matriz de covarianzas de los errores y, como analizan Stewart y colab. (1992), resulta de cualquier manera apropiada dado que el procedimiento implica una valoración óptima de los elementos de la matriz de covarianzas.

En nuestro caso, como se discutirá en la siguiente sección, se han llevado a cabo algunos replicados para una condición experimental que permitirían obtener cierta información sobre la matriz de covarianza, pero dado que el criterio del determinante resulta suficientemente robusto, se lo adoptará para hallar el conjunto de parámetros óptimos.

Una vez hallado los valores óptimos de los parámetros, resulta deseable juzgar el grado de confianza que los mismos merecen. Desde un punto de vista estadístico un indicador apropiado a tal efecto lo constituyen los límites de confianza de los parámetros ajustados. Tales límites de confianza surgen de establecer una distribución estadística para los valores de los parámetros, considerando ahora que los mismos constituyen una variable aleatoria. La teoría de probabilidad Bayesiana (Sivia, 1996) proporciona los medios para construir tal distribución *a posteriori* del ajuste óptimo. Los límites de confianza que se reportarán aquí corresponden a estimaciones “linealizadas”, que surgen de ajustar la distribución de los parámetros a una distribución gaussiana (ver, por ejemplo Stewart y colab., 1992).

Para procesar los datos de acuerdo al método del determinante, se utilizó el paquete de subrutinas GREG (Stewart y colab., 1992). El mismo permite encontrar el mínimo de la función objetivo planteada, en nuestro caso $\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]$, a partir de un método de búsqueda basado en la programación cuadrática (ver, por ejemplo, Edgar y Himmelblau, 1988), que resulta particularmente apropiada para la búsqueda de óptimos con restricciones (para nuestro caso restricciones a los valores de los parámetros cinéticos). Los límites de confianza de los parámetros también son evaluados por GREG.

Para la evaluación de los Σ_{ij} (ec. 1), los valores x_j^{obs} son los resultados de los ensayos que se describirán en la próxima sección y las predicciones del modelo x_j se calculan como fuera expuesto en el Cap. V.

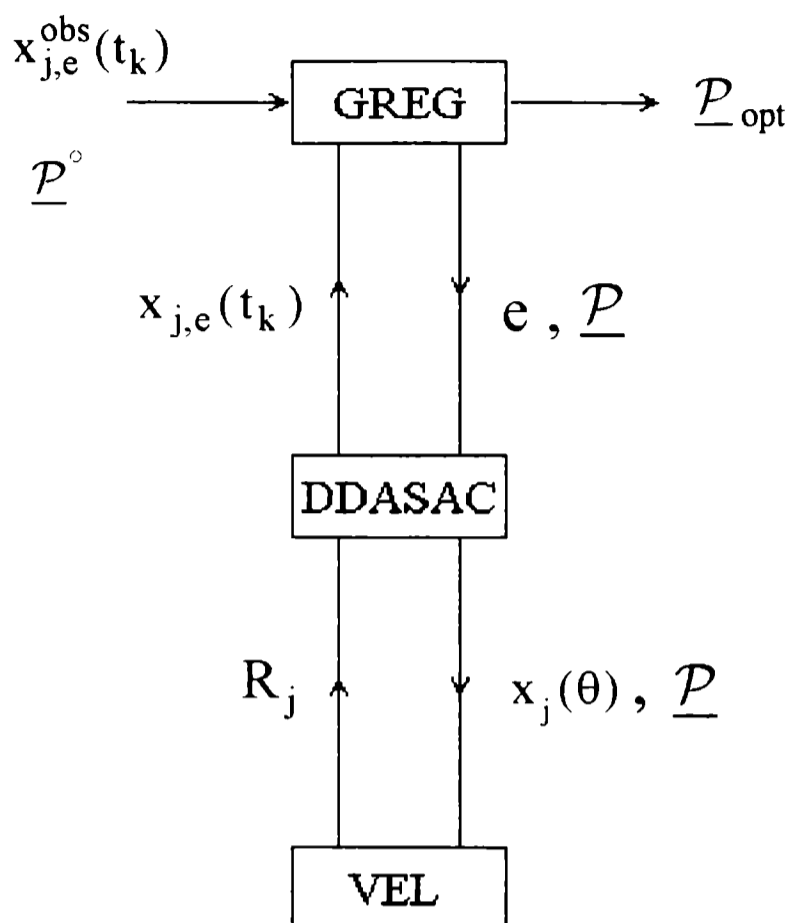


Figura 1: Esquema de cálculo para la evaluación de los parámetros cinéticos óptimos.

A modo de síntesis del procedimiento numérico de ajuste de los parámetros, se presenta en la Fig. 1 un diagrama simplificado de la secuencia de cálculo. El bloque GREG, como fuera expuesto, es el que realiza la búsqueda de los valores óptimos, \underline{P}_{opt} . A tal fin, para cada conjunto propuesto de valores de los parámetros, \underline{P} , y para cada experiencia “e” (caracterizada por la composición inicial) se le debe proveer de los valores $x_j(t_k)$ predichos por el modelo. Esta función la cumple el bloque identificado por DDASAC, que ya fuera referido en el Cap. V, que ejecuta el procedimiento numérico de integración de los balances de materia que modelan el comportamiento del sistema experimental, ec.(35) del Cap. V: $N_T^o \frac{dx_j}{d\theta} = -M_c R_j$. A tal fin, DDASAC requiere de un bloque VEL, que provea los valores de las velocidades R_j , dada la composición instantánea $x_j(\theta)$ y los valores \underline{P} . VEL está construido en base al procedimiento numérico desarrollado en el Cap. VI.

Cabe aclarar que cada bloque en la Figura 1 está, en la práctica, constituido por varias subrutinas y existen, también, subrutinas de enlace entre los bloques que no fueron especificadas.

Tampoco se detallaron otras funciones requeridas en el procedimiento, tales como la evaluación de coeficientes de sensibilidad (requeridos por GREG) de los valores $x_j(t_k)$ respecto a los parámetros \underline{P} . Todo el programa computacional se halla escrito en lenguaje FORTRAN 90.

3. LOS DATOS EXPERIMENTALES

En el Capítulo IV se explicó que a fines de llevar a cabo un análisis cuantitativo se realizó una serie de experiencias que garantizara condiciones estrictamente comparables en la condición de actividad de las muestras de catalizador. A tal fin, los resultados para cada condición experimental elegida fueron obtenidos sobre una muestra de catalizador diferente, realizando sobre la misma tres ensayos. El primero de ellos fue descartado debido a que sistemáticamente el catalizador demostró una mayor actividad inicial (Cap. IV), el segundo fue llevado a cabo bajo las condiciones operativas deseadas y el tercero fue siempre conducido bajo una única condición experimental para todas las muestras. Este tercer ensayo se emplea como testigo, debiendo verificarse que en tales condiciones los resultados no difieran significativamente del conjunto de los mismos.

Los ensayos se limitaron a una temperatura de operación de 40 °C y se empleó el catalizador CC descrito en el Cap. III.

Se estudiaron cuatro condiciones experimentales diferenciadas por la composición inicial de la mezcla líquida y la presión parcial de H₂, tal como se resume en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones experimentales para los ensayos.

Ensayo No.	p _{H2} [atm]	x _{H2} [%]	x _{BD,o} [%]	x _{1BE,o} [%]	x _{cBE,o} [%]	x _{tBE,o} [%]	x _{BA,o} [%]	x _{C3} [%]	M _c [kg]	V _{liq} [ml]
1	0.96	0.08	2.02	0	0	0	0	15.1	0.8 10 ⁻³	108.2
2	2.1	0.18	2.01	0	0	0	0	15.1	0.8 10 ⁻³	108.2
3	3.2	0.28	2.03	0	0	0	0	15.1	0.8 10 ⁻³	108.2
4	3.0	0.27	0.95	15.4	0	0	0	8.8	0.8 10 ⁻³	101.5

Para la elección de la composición inicial de trabajo se privilegió el proceso de hidrogenación selectiva de BD para purificación de 1BE, condiciones para las que las reacciones de consumo de los 2-butenos esencialmente no tienen lugar. Por lo tanto, en todos los casos los 2-butenos, cBE y tBE, no estuvieron presentes en la mezcla reactiva inicial. La elección de las concentraciones iniciales de BD y 1BE fue realizada partiendo de la premisa de intentar aislar sus reacciones y los efectos a estudiar.

Tres de los ensayos se realizaron con BD como único reactivo inicial, con el propósito primario de analizar sus tres reacciones de hidrogenación y el efecto que sobre las mismas tiene p_{H_2} (en niveles aproximados a 1, 2 y 3 atm). El valor $x_{BD,0}$ fue de aproximadamente 2% en los tres ensayos. No se estimó necesario disminuirlo porque cada ensayo permite seguir el curso de la hidrogenación de BD hasta su extinción. Tampoco se consideró de mayor interés subir $x_{BD,0}$, dado que el cuerpo de resultados preliminares que fuera discutido en el Cap. IV indica sin lugar a dudas que el BD reacciona en orden cero a altas concentraciones.

Debido a que los ensayos fueron conducidos hasta altos tiempos de reacción, y que el 1BE es el producto principal de la hidrogenación de BD (Cap. IV), estos ensayos también debieran aportar información sobre las reacciones que consumen al 1BE y eventualmente al cBE y tBE.

El cuarto ensayo (Tabla 1) se realizó con BD y 1BE presentes inicialmente, con un valor alto $x_{1BE,0}$, típico del contenido de 1BE en la operación industrial de purificación de esta olefina. Este ensayo tuvo como principal propósito cuantificar la hidrogenación de BD en presencia de cantidades significativas de 1BE. A su vez, una vez consumido el BD, el ensayo resultaría casi equivalente a uno realizado con 1BE como único reactivo inicial.

Del conjunto de reacciones, aquellas de hidrogenación de cBE y tBE y su isomerización no resultan convenientemente resaltadas por las condiciones de los ensayos de la Tabla 1. Se requeriría iniciar ensayos con cBE o tBE solamente.

Las condiciones para los ensayos testigos (tercer ensayo con cada muestra de catalizador) fueron similares a aquella definida como ensayo Nro. 1 en la Tabla 1 ($p_{H_2} \cong 3$ atm, $x_{1BE,0}=0$, $x_{BD,0}=0.02$). Para las cuatro muestras de catalizador empleadas, las fracciones molares medidas en los ensayos testigos se muestran en las Figs. 2a-e. Las curvas continuas en estos gráficos constituyen el resultado de un ajuste polinomial por tramos. Estas curvas ayudan a apreciar visualmente que las diferencias entre los cuatro ensayos resultan escasas. El error relativo promedio, sobre todos los componentes, con respecto a la curva de ajuste resulta de alrededor de 12 % . Esta diferencia, por un lado, resulta del efecto introducido por las distintas muestras de catalizador y los cambios que cada una sufra en los ensayos. Sin embargo, también existe una contribución de los errores experimentales propios de cada ensayo (no asignables a causas específicas) y de las alteraciones introducidas por pequeñas variaciones en las condiciones experimentales (tales como composición inicial o presión parcial de H_2) que, aunque asignables, no fueron contempladas al referir el error a una única curva de ajuste.

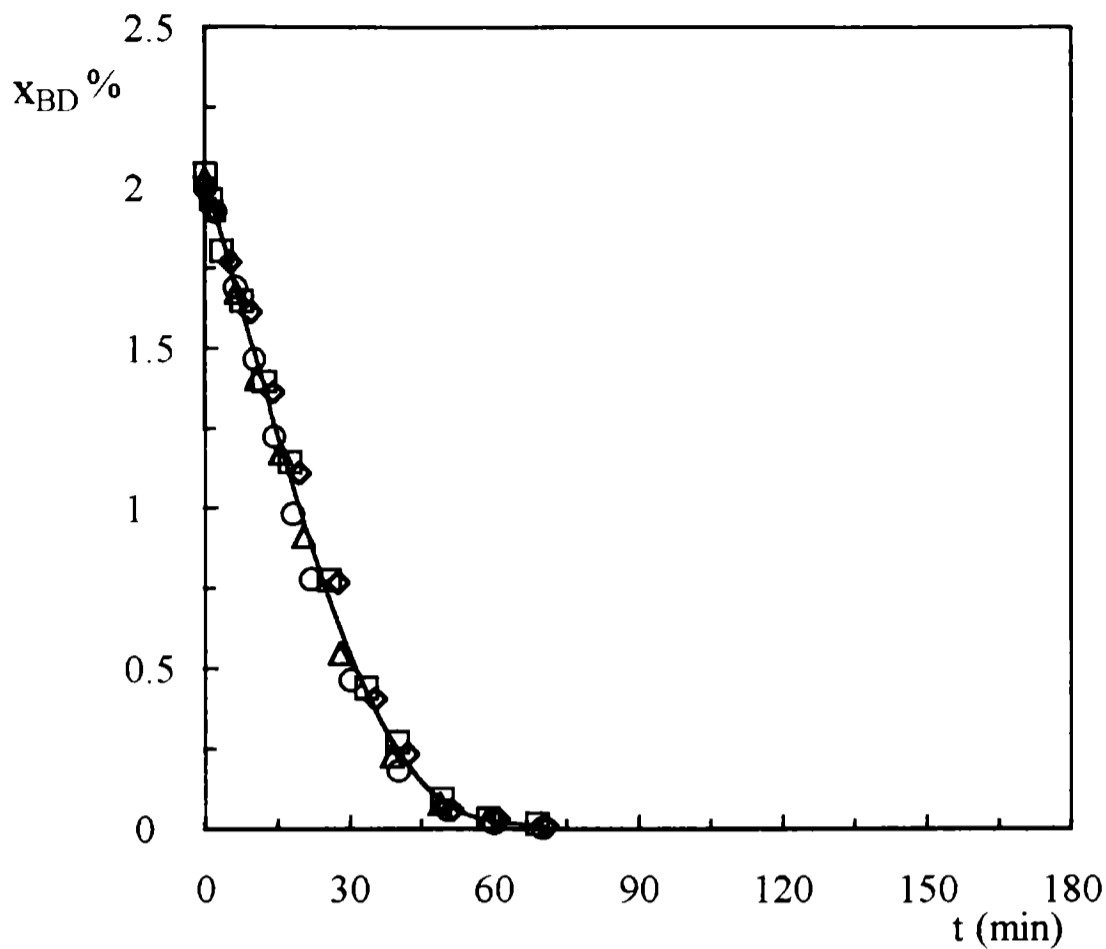


Figura 2a: Variación de la fracción molar de BD en función del tiempo, de los ensayos testigos de las cuatro muestras de catalizador empleadas.

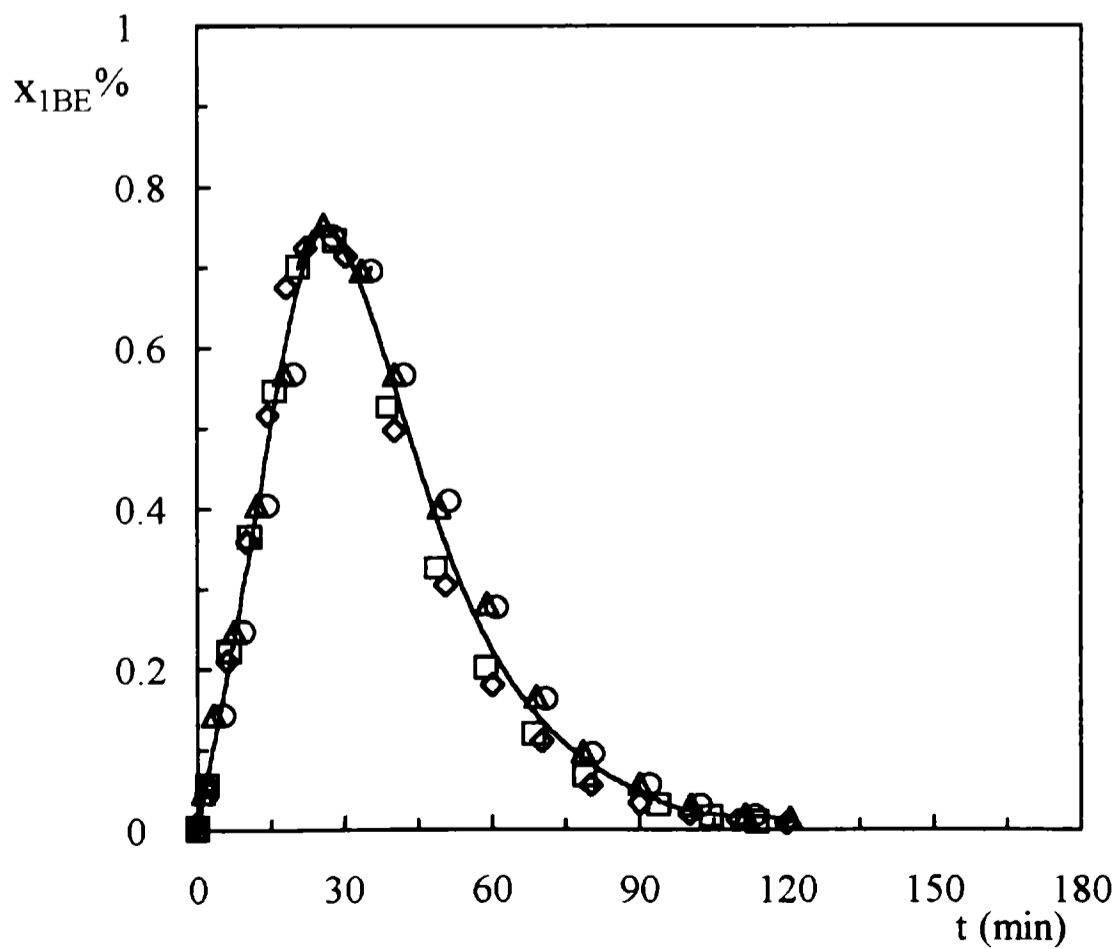


Figura 2b: Variación de la fracción molar de 1BE en función del tiempo, de los ensayos testigos de las cuatro muestras de catalizador empleadas.

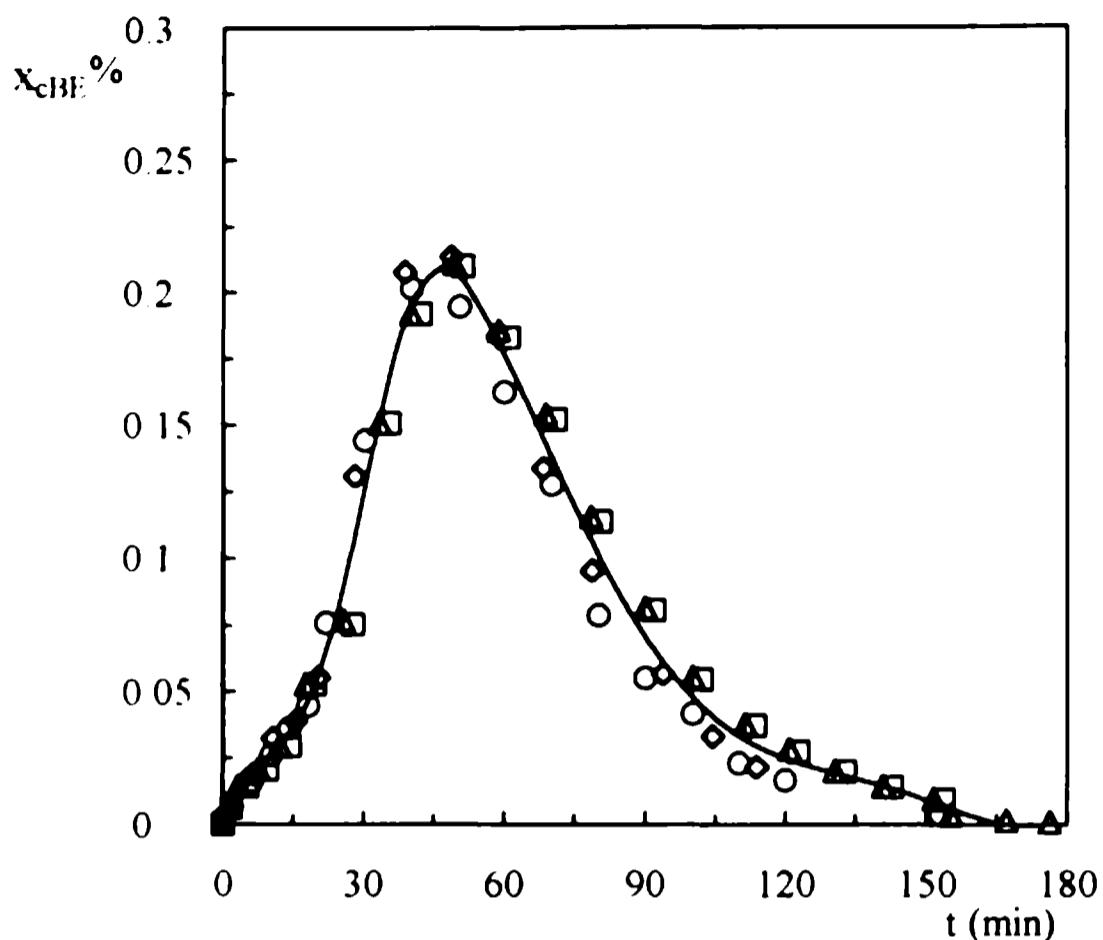


Figura 2c: Variación de la fracción molar de cBE en función del tiempo, de los ensayos testigos de las cuatro muestras de catalizador empleadas.

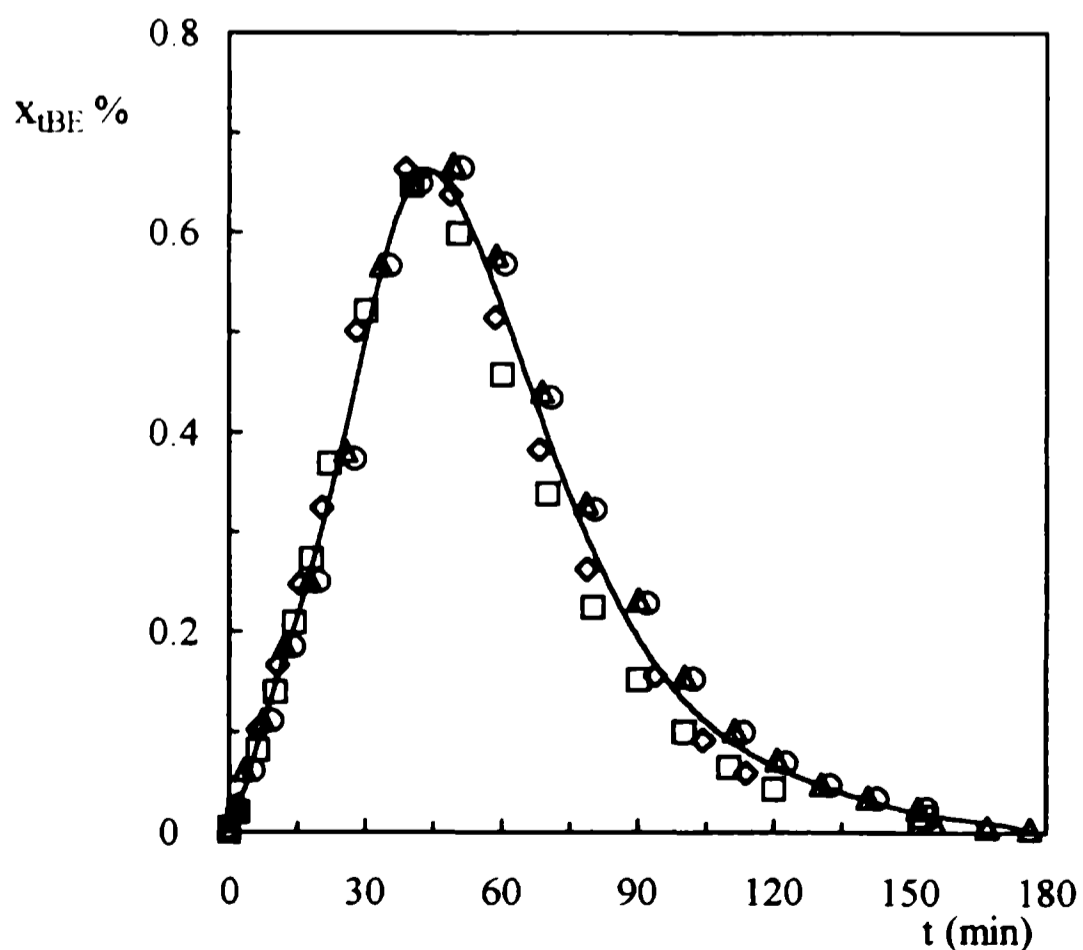


Figura 2d: Variación de la fracción molar de tBE en función del tiempo, de los ensayos testigos de las cuatro muestras de catalizador empleadas.

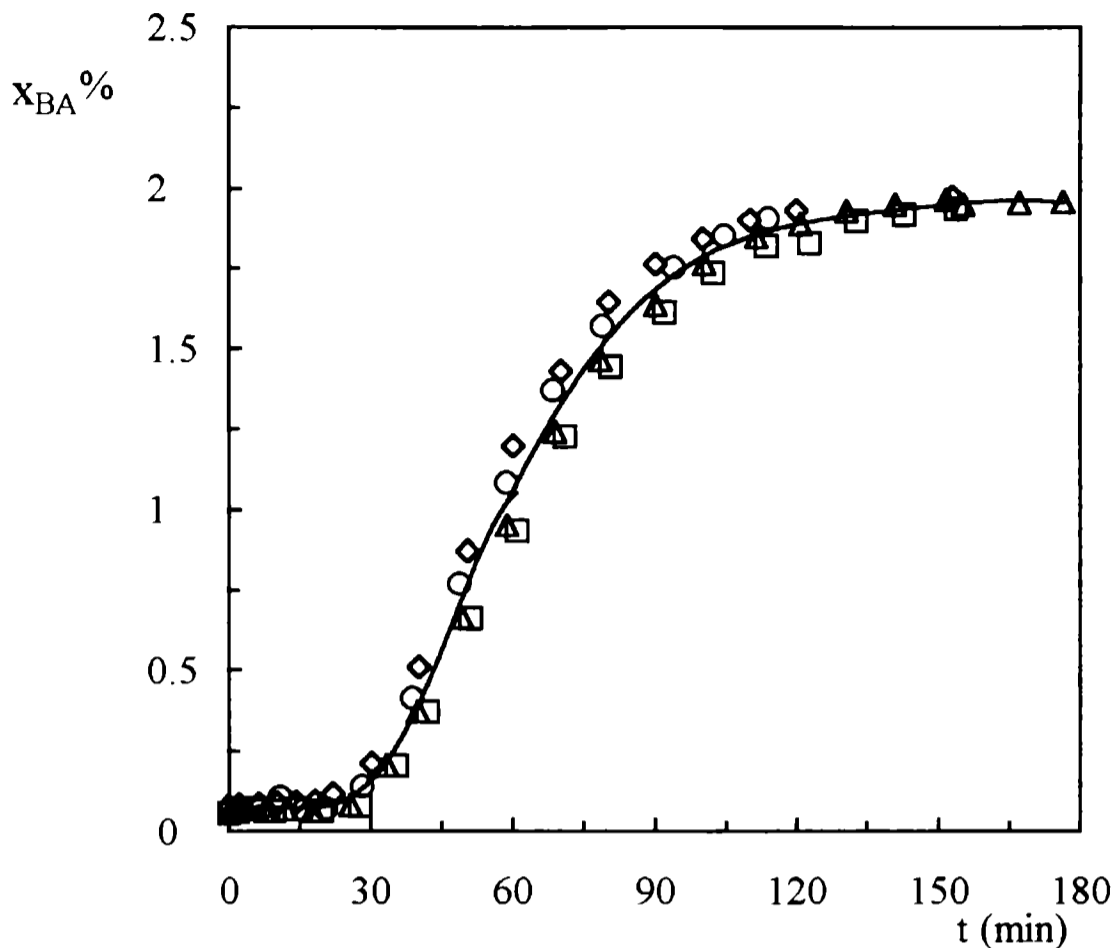


Figura 2e: Variación de la fracción molar de BA en función del tiempo, de los ensayos testigos de las cuatro muestras de catalizador empleadas.

Por lo tanto, la conclusión de las Figs. 2 es que las muestras de catalizador empleadas demuestran un satisfactorio grado de homogeneidad y el nivel de errores globales resultante de todos los factores es aceptable.

La evolución de la composición para los ensayos 1 a 3 de la Tabla 1 se muestran en las Figs. 3 a-e para los tres ensayos sin 1BE inicial y en las Figs. 4a,b para el ensayo No. 4 (con 1BE inicial). Las curvas continuas representan el ajuste del modelo y serán discutidas en la sección 5.

También se indican en las Figs 3a-e los valores t^* (definidos en el Cap. IV), correspondiente al tiempo de reacción para el cual el H_2 resulta justo suficiente para hidrogenar a todo el BD presente en el interior del catalizador, $x_{BD} = x_{BD}^*$ (ec.10 en el Cap. IV). Se aprecia en la Fig.3b que solo a valores de $t > t^*$ el consumo de 1BE se hace notorio, en forma coincidente con el análisis realizado en el Cap. IV. Para el caso del ensayo No. 4, se cumple prácticamente que $x_{BD,0} = x_{BD}^*$, por lo que $t^* \approx 0$. Como consecuencia, el consumo de 1BE se evidencia casi a partir del inicio del ensayo (Fig. 4b).

En general, los datos experimentales aquí presentados muestran el mismo patrón de comportamiento cualitativo analizado en detalle en el Cap. IV.

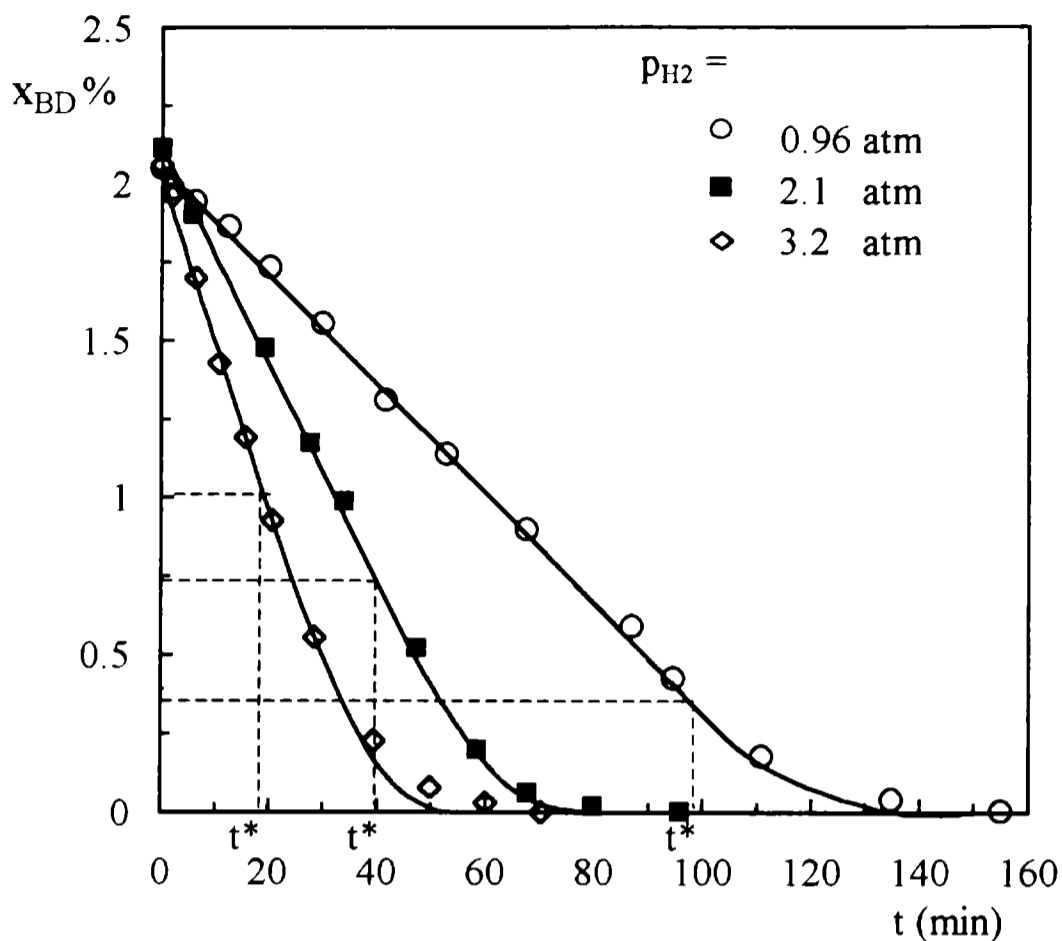


Figura 3a: Variación de la fracción molar de BD en función del tiempo, para los tres ensayos sin 1BE inicial.

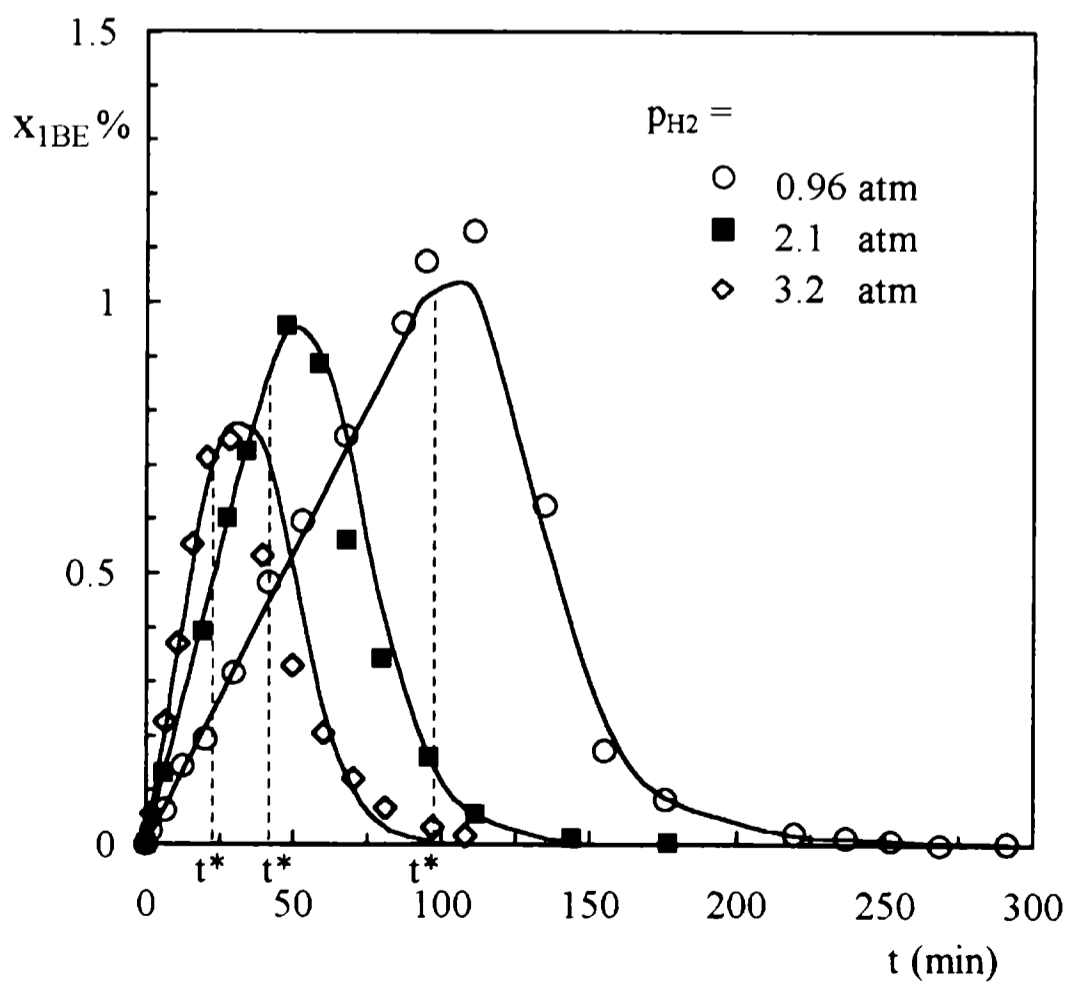


Figura 3b: Variación de la fracción molar de 1BE en función del tiempo, para los tres ensayos sin 1BE inicial.

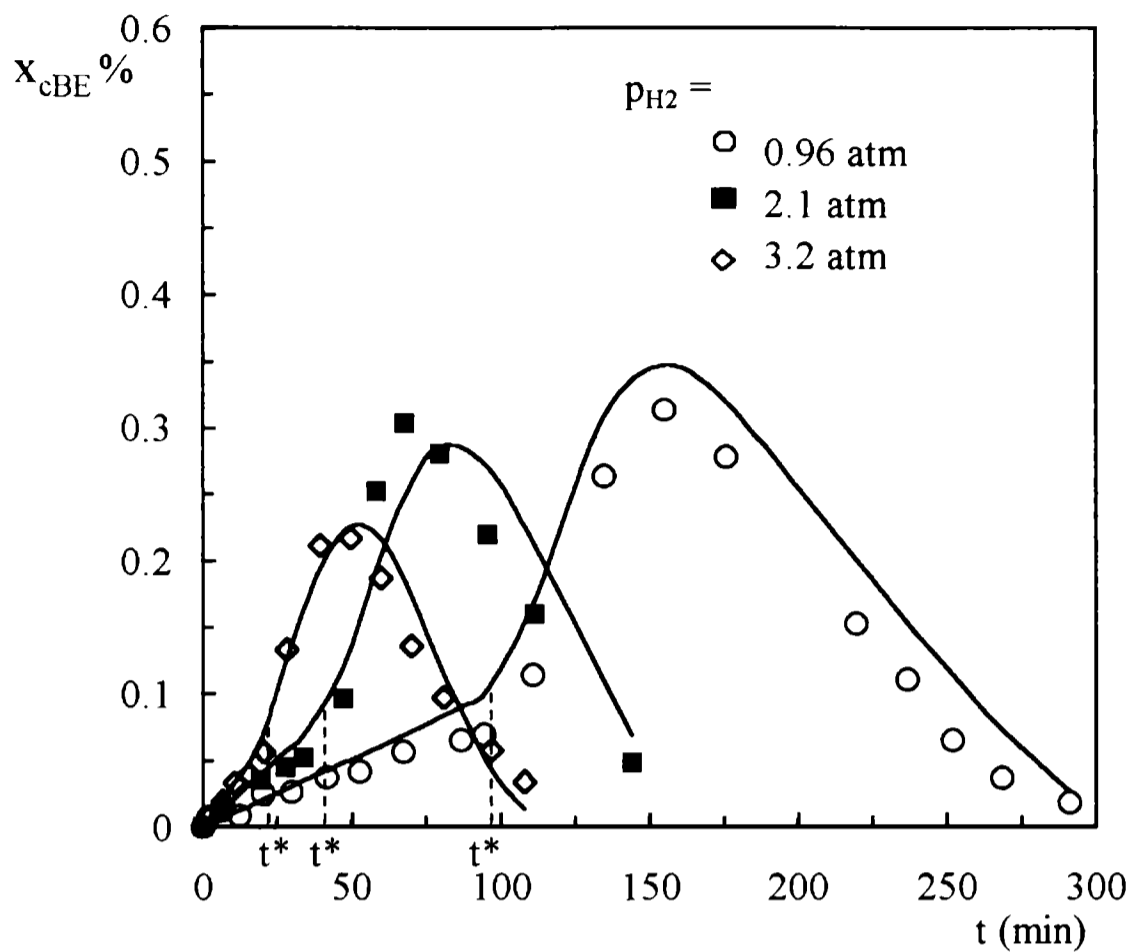


Figura 3c: Variación de la fracción molar de cBE en función del tiempo, para los tres ensayos sin 1BE inicial.

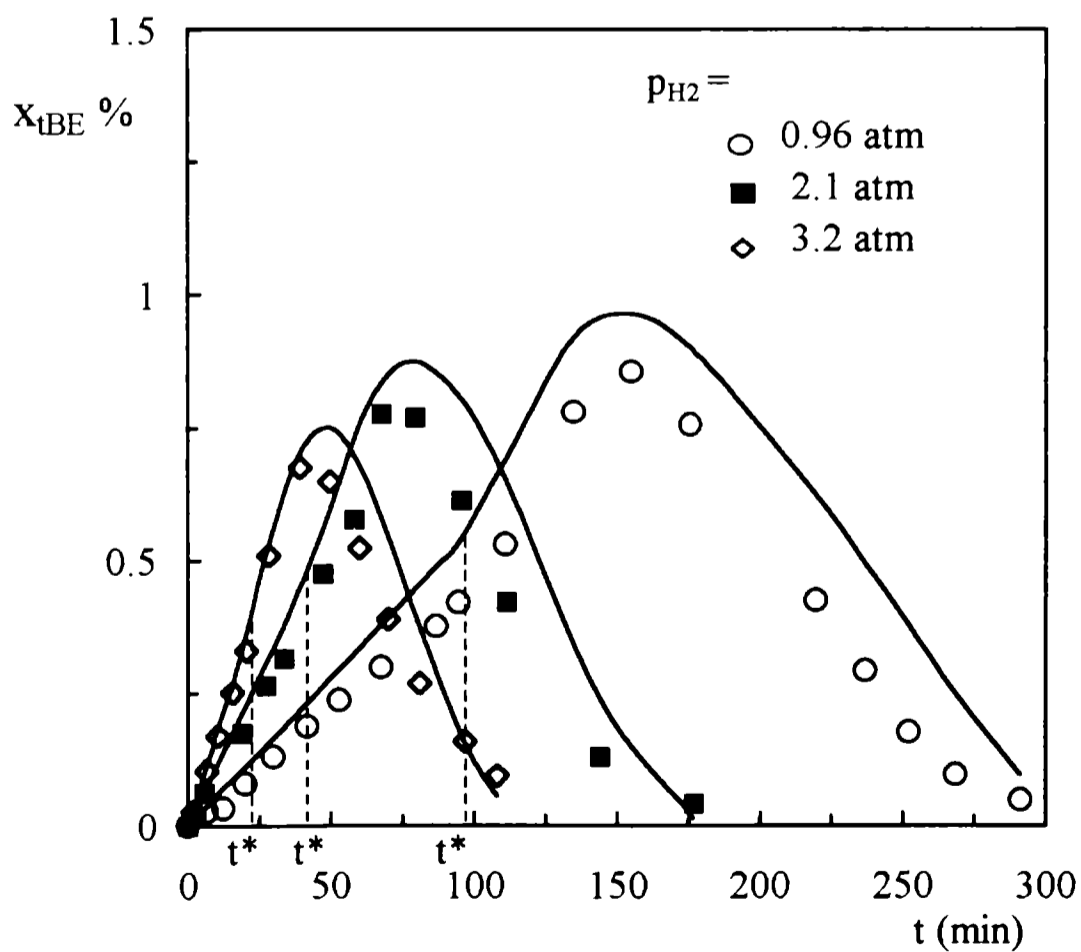


Figura 3d: Variación de la fracción molar de tBE en función del tiempo, para los tres ensayos sin 1BE inicial.

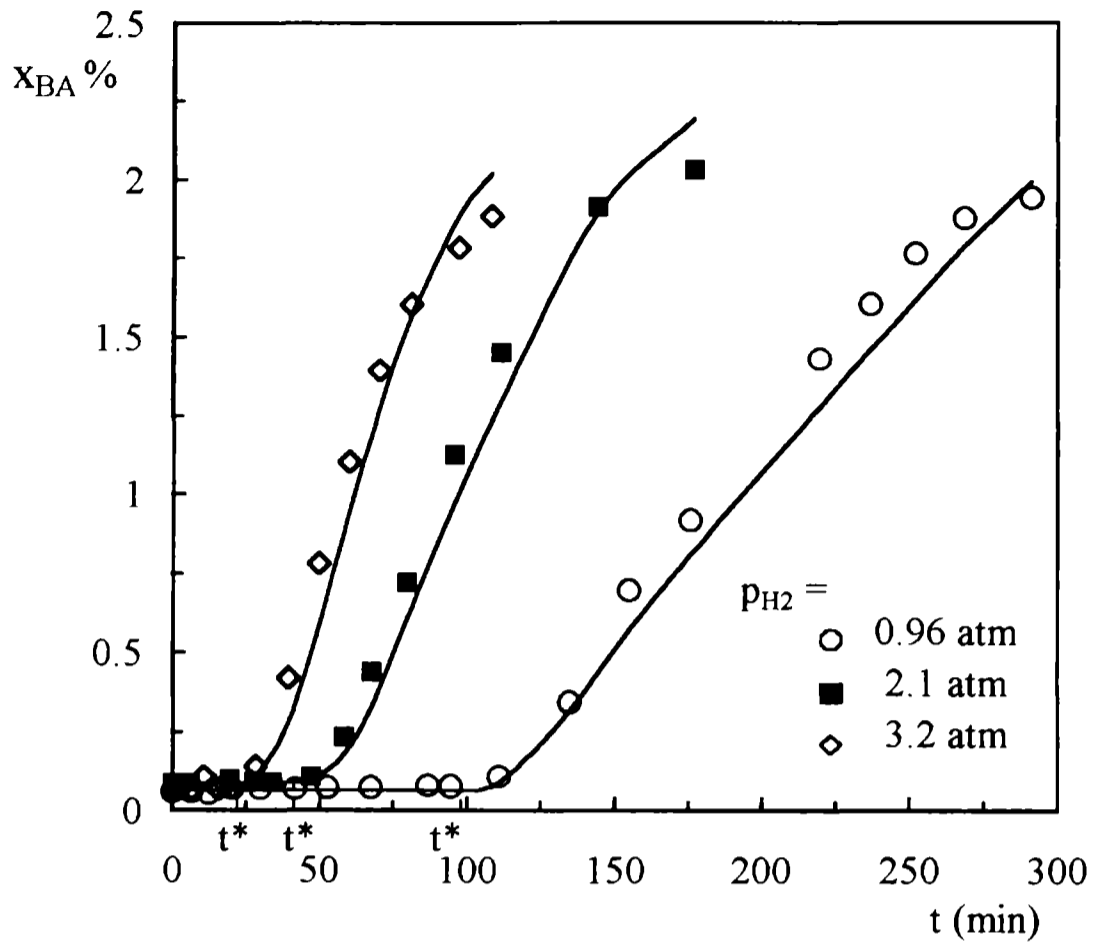


Figura 3e: Variación de la fracción molar de BA en función del tiempo, para los tres ensayos sin IBE inicial.

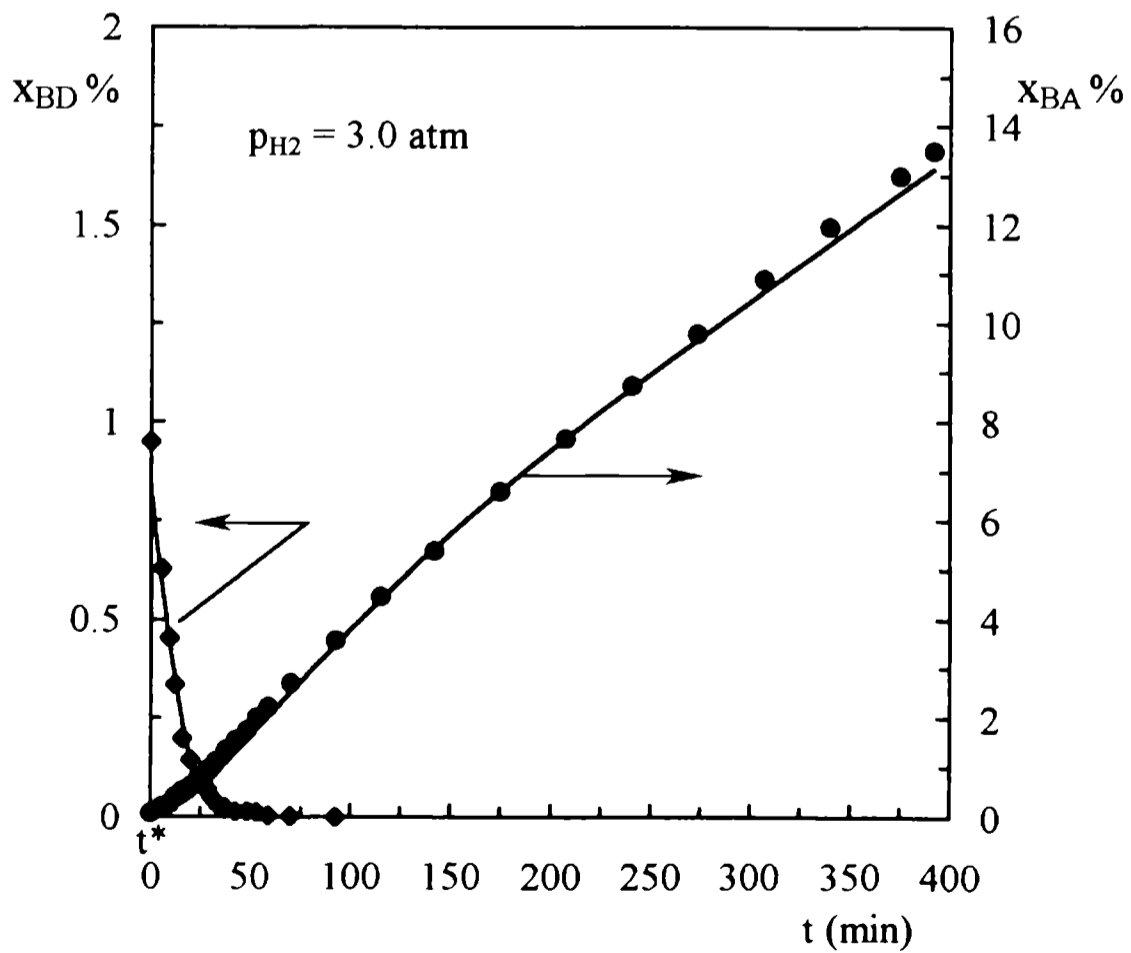


Figura 4a: Variación de la fracción molar de BD y BA en función del tiempo, ensayo con IBE inicial.

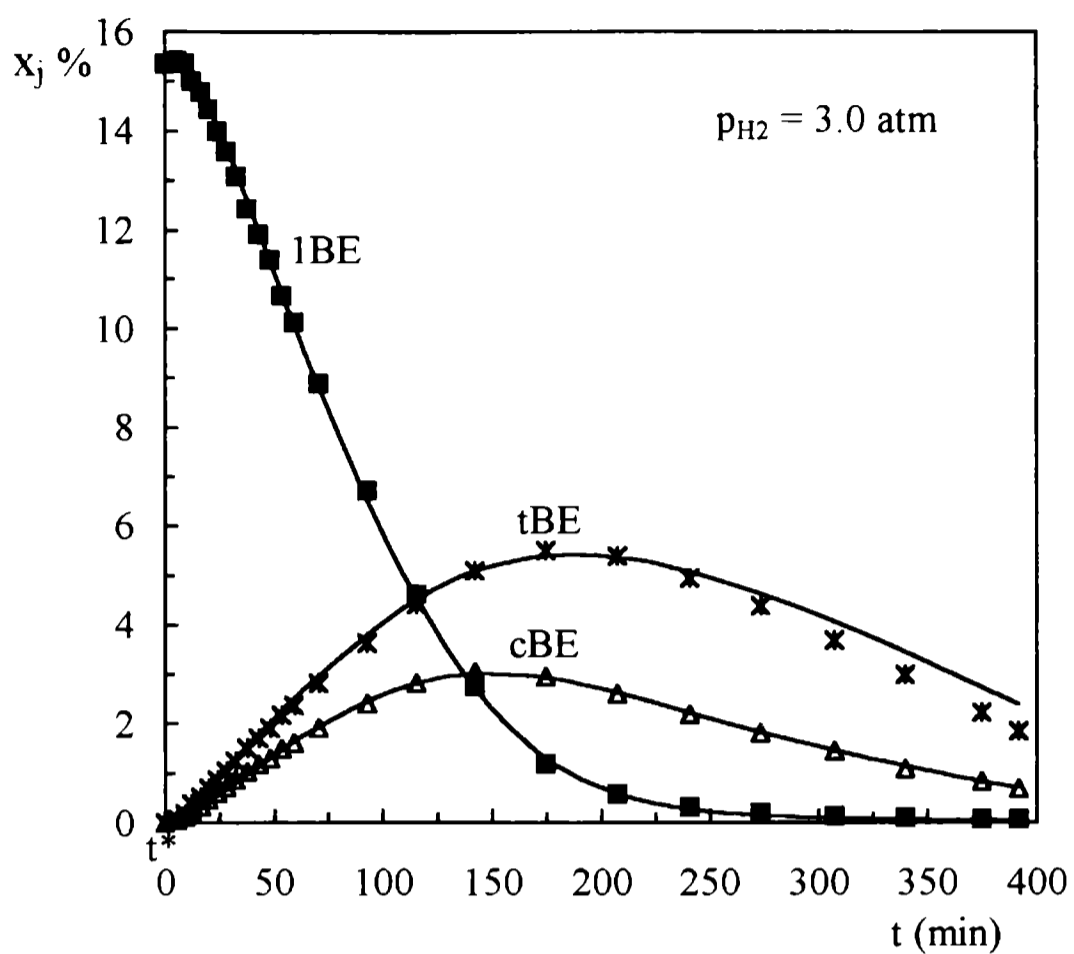


Figura 4b: Variación de la fracción molar de 1BE, cBE y tBE en función del tiempo, ensayo con 1BE inicial.

4. ESTRATEGIA DE REGRESION

Para iniciar el análisis de regresión es necesario calcular un conjunto de valores iniciales de los parámetros cinéticos. El cálculo de un vector de parámetros iniciales, cuyos valores sean cercanos a sus estimaciones óptimas, es una tarea de importancia crucial para minimizar exitosamente la función objetivo del método de regresión (Bard y Lapidus, 1968). En particular, un conjunto inicial de valores acertados de los parámetros cinéticos ayudará a evitar problemas de convergencia en las rutinas numéricas para la integración de las ecuaciones de conservación en la mezcla líquida y en el interior de las pastillas catalíticas. A continuación se describirá el procedimiento empleado para obtener estimaciones iniciales razonables del conjunto de parámetros a estimar, que de acuerdo a la sección 2 del Cap. V son

- ✓ coeficientes de velocidad: k_i ($i=1-3, 5, 7-9$), k_4^I
- ✓ constantes de adsorción de hidrocarburos e H_2 : K_{BD}^{ad} , K_{1BE}^{ad} , K_{cBE}^{ad} , K_{tBE}^{ad} y $K_{H_2}^{ad}$
- ✓ coeficientes en los términos de inhibición del H_2 : α y β

Se recuerda que estos parámetros corresponden a las expresiones de velocidad dadas en la Tabla 2 del Cap. V.

El enfoque para generar un conjunto coherente de valores iniciales consiste en identificar intervalos de composición que permitan realizar simplificaciones en el modelo cinético. De esta manera, los parámetros relevantes en cada región fueron evaluados en forma directa.

Los coeficientes de velocidad correspondientes a la producción de los n-butenos a partir del BD (k_1, k_2, k_3) fueron evaluados a partir de las observaciones obtenidas en los tres ensayos que se realizaron empleando BD como único reactivo insaturado inicial.

Para las tres p_{H_2} se seleccionaron los datos obtenidos a $t < t^*$. En este rango el BD reacciona prácticamente en orden cero respecto de sí mismo (o sea, $DEN_{HC} \cong K_{BD}^{ad} Y_{BD}$, Tabla 2, Cap. V) y el H_2 es el reactivo limitante. También se supuso que las reacciones de hidrogenación del BD siguen un orden uno respecto del H_2 , lo que implica que los términos de inhibición del H_2 (DEN_{H_2} y $Y_{H_2}^\alpha$ en la Tabla 2 del Cap. V) se asumen unitarios.

En estas condiciones se cumplirá aproximadamente que $r_{BD} = k_{BD} Y_{H_2}$, donde $k_{BD} = k_1 + k_2 + k_3$. A su vez, dado que $t < t^*$, las reacciones de consumo de los n-butenos están altamente inhibidas, por lo que se puede suponer que $r_{H_2} = r_{BD}$. Considerando que las reacciones se

producen bajo el régimen límite definido en el Cap. V (el espesor de la capa activa es suficientemente grande como para considerar un medio semi-infinito), aplicamos para el H₂ las ecuaciones (24) y (25b) del Cap. V e ignoramos las resistencias externas,

$$D_{H_2} C_T d^2 y_{H_2} / du^2 = - \rho_c k_{H_2} y_{H_2} \quad (2a)$$

$$y_{H_2} = x_{H_2} ; \quad \text{en } u=0 \quad (2b)$$

$$dy_{H_2} / du = 0 ; \quad \text{en } u \rightarrow \infty \quad (2c)$$

donde $k_{H_2} = k_{BD}$

Resolviendo,

$$y_{H_2} = x_{H_2} \exp\left(-\sqrt{\frac{\rho_c k_{H_2}}{C_T D_{H_2}}} u\right) \quad (3)$$

Aplicando la ecuación (29a) del Cap. V para calcular la velocidad de consumo neto de H₂,

$$R_{H_2} = \left(k_{H_2} \int_0^\infty y_{H_2} du\right) A_p / V_p = x_{H_2} \sqrt{\frac{C_T k_{H_2} D_{H_2}}{\rho_c}} (A_p / V_p) \quad (4)$$

Puesto que $R_{H_2} = R_{BD}$ y usando el balance en el sistema experimental discontinuo (ecuación 33 del Cap. V) para el BD, $N_T (dx_{BD} / dt) = -M_c R_{BD}$, podemos determinar R_{BD} midiendo la pendiente de los datos experimentales de x_{BD} en la región $t < t^*$ (suponiendo que $N_T \cong N_T^0$). Luego, a partir de la ec. (4) se estima $k_{H_2} = k_{BD}$.

También se evalúan gráficamente las proporciones entre los productos de hidrogenación del BD (1BE, cBE, tBE), a partir de lo cual se estiman individualmente los coeficientes k_1 , k_2 y k_3 .

Las estimaciones de k_1 , k_2 y k_3 a diferentes p_{H_2} resultaron muy próximos entre sí, obteniéndose una desviación menor que 9 % respecto de los valores promedio.

Los valores promedio de k_1 , k_2 y k_3 así calculados fueron empleados como estimaciones iniciales para llevar a cabo una regresión preliminar de los datos experimentales acotados al intervalo $t < t^*$. Se obtuvo un excelente ajuste de las observaciones con valores óptimos de los parámetros prácticamente coincidiendo con sus estimaciones iniciales y resultando intervalos de confianza del orden del 10 %.

Estos resultados preliminares permitieron obtener dos conclusiones de importancia. Por un lado, se verificó que en los tres ensayos en cuestión el catalizador presentó un mismo nivel de actividad intrínseca. En segundo lugar, se comprobó que las funciones de inhibición del H₂ (DEN_{H_2} y $Y_{H_2}^\alpha$) no resultan relevantes en la evaluación del valor observado de la velocidad de

hidrogenación del BD.

La experiencia con alto valor inicial de 1BE (ensayo No. 4 en la Tabla 1, $x_{1BE,0}=0.154$) se empleó a los fines de estimar los coeficientes cinéticos que tienen como reactivos al 1BE. A tal fin, se realizan las siguientes suposiciones, algunas de ellas asistidas cualitativamente por los datos en las Figs. 4 a,b:

a- se considera el intervalo de tiempos de reacción entre el momento que el BD se ha casi extinguido y el momento que el cBE y el tBE empiezan a reaccionar ostensiblemente ($30' < t < 120'$, Fig.4 a,b). Se puede suponer que en este intervalo las únicas reacciones que ocurren son la hidrogenación de 1BE (reacción 4) y sus isomerizaciones (reacciones 7 y 8), que se considerarán irreversibles en esta instancia.

b- se observa en la Fig. 4b que en dicho intervalo el 1BE reacciona aproximadamente bajo orden cero, por lo que se considera que $DEN_{HC} \cong K_{1BE}^{ad} y_{1BE}$.

c- se ignoran los términos de inhibición del H_2 ($DEN_{H_2} = Y_{H_2}^{\beta} = Y_{H_2}^{\gamma} = 1$).

d- se supone la existencia del régimen límite.

Bajo las anteriores suposiciones las expresiones de r_4 , r_7 y r_8 (Tabla 2 del Cap. V) resultan:

$$r_4 = k_4 y_{H_2} (k_4 = k_4^I + k_4^{II}), r_7 = k_7 y_{H_2}^{0.5}, r_8 = k_8 y_{H_2}^{0.5}.$$

También se verifica que $r_{H_2} = -r_{BA} = r_4$, y puesto que el H_2 resulta limitante frente al 1BE en el intervalo considerado, son aplicables las ecuaciones (2-4), ahora con el significado $k_{H_2} = k_4$. Evaluando gráficamente para el n-butano la pendiente (dx_{BA}/dt) en el intervalo de tiempo considerado y aplicando $N_T (dx_{BA}/dt) = -M_c R_{BA} = M_c R_{H_2}$, se obtiene a partir de la ec.(4) la estimación de k_4 .

Para estimar k_7 (isomerización 1BE a cBE), aplicamos de nuevo la ecuación (29a) del Cap. V para R_7 , con y_{H_2} expresado por la ecuación (3),

$$R_7 = \left(k_7 \int_0^{\infty} y_{H_2}^{0.5} du \right) A_p / V_p = 2x_{H_2}^{0.5} k_7 \sqrt{\frac{C_T D_{H_2}}{k_{H_2} \rho_C}} (A_p / V_p) \quad (5)$$

Puesto que $R_7 = -R_{cBE}$, la ec.(5) permite estimar el valor k_7 a partir de la evaluación gráfica de (dx_{cBE}/dt). De manera enteramente análoga se estima k_8 (isomerización 1BE a tBE).

Las reacciones que tienen como reactivo al cBE o al tBE (sus hidrogenaciones, reacciones 5 y 6, y la isomerización entre ellos, reacción 9) ocurren en gran parte superpuestas con la última

etapa del consumo del 1BE (para las cuatro experiencias en consideración), por lo que no resulta posible realizar un procedimiento aproximado similar al anterior para evaluar las constantes k_5 , k_6 y k_9 (a este fin se necesitarían experiencias partiendo de cBE y tBE como únicos reactivos insaturados iniciales). Para su estimación se procedió, entonces, con mayor nivel de especulación.

Para k_9 se supuso $k_9 = k_7$. Con respecto a las reacciones de hidrogenación, una inspección de la Fig. 4a revela que la velocidad de producción de BA se conserva aproximadamente constante para todo el rango de tiempos en que se consumen los n-butenos. Esto indica que la producción de BA a partir del cBE y del tBE tiene que ser del mismo orden de magnitud que a partir del 1BE. Se asumió que $k_5 = 0.5 k_4$ (hidrogenación de cBE). Para k_6 se empleó la relación de dependencia dada en el Cap. V, ec. (16) y lo propio se hizo para k_4^{II} (en este último caso, el conocimiento de k_4 permite evaluar k_4^{I}). De esta forma, se completa la estimación de todos los coeficientes cinéticos iniciales.

Una vez estimados los coeficientes k_i , para generar estimaciones de los valores de las constantes de adsorción de los hidrocarburos insaturados, una inspección a las expresiones cinéticas (Tabla 2, Cap. V) revela que las condiciones apropiadas a este fin serían aquellas en que $\text{DEN}_{\text{HC}} \approx 1$, correspondiente a una superficie catalíticamente limpia y un régimen cinético de primer orden con respecto a los hidrocarburos insaturados.

Sin embargo, la capacidad de adsorción de cualquiera de los hidrocarburos insaturados es tal que aún a muy bajas concentraciones (tentativamente, fracciones molares menores que 10^{-4} o 10^{-5}) el grado de cubrimiento resulta elevado. Los niveles de concentración empleados en este trabajo son, para la mayor cantidad de puntos experimentales, definitivamente superiores a los mencionados niveles. Debe recordarse también que para el desarrollo de las expresiones cinéticas se ignoró la adsorción de los hidrocarburos saturados, por lo que de operar en condiciones de muy baja concentración de insaturados habría que considerar también su adsorción.

Por lo tanto, para las composiciones empleadas en este trabajo, la condición $\text{DEN}_{\text{HC}} \approx 1$ no solo no se verifica, si no que por el contrario resulta válido,

$$\text{DEN}_{\text{HC}} = K_{\text{BD}}^{\text{ad}} y_{\text{BD}} + K_{\text{1BE}}^{\text{ad}} y_{\text{1BE}} + K_{\text{cBE}}^{\text{ad}} y_{\text{cBE}} + K_{\text{tBE}}^{\text{ad}} y_{\text{tBE}}$$

es decir, se puede despreciar el “1”. Si tenemos en cuenta la estructura de los numeradores en las expresiones de velocidad, vemos que solo se podrán evaluar relaciones entre las constantes de adsorción, y no los valores absolutos. Por ejemplo, la expresión de r_1 resulta,

$$r_1 = \frac{k_1 (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{BD} y_{H_2}}{DEN_{1BE} DEN_{H_2} \gamma_{H_2}^\alpha} ;$$

con

$$DEN_{1BE} = y_{1BE} + \frac{K_{BD}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} y_{BD} + \frac{K_{cBE}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} y_{cBE} + \frac{K_{tBE}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} y_{tBE} \quad (6)$$

donde se ha empleado a K_{1BE}^{ad} como valor de referencia.

De esta manera, el objetivo se modifica a determinar valores iniciales para la relación de las constantes de adsorción. Por ejemplo, para estimar la relación $(K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$, una condición de trabajo apropiada sería cuando el 1BE se encuentre en alta relación de concentración respecto a los restantes insaturados, para que la superficie se encuentre saturada con 1BE solamente, es decir $DEN_{1BE} = y_{1BE}$. En particular, deberá satisfacerse $(y_{1BE} / y_{BD}) \gg (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$. Resultaría, por ejemplo, para r_1

$$r_1 = \frac{k_1 (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{BD} y_{H_2}}{y_{1BE} DEN_{H_2} \gamma_{H_2}^\alpha}$$

a partir de la cual sería factible evaluar $(K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$. Sin embargo, dado que ya conocemos que $(K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) \gg 1$, la condición $(y_{1BE} / y_{BD}) \gg (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$ podría satisfacerse solo cuando el BD ha casi desaparecido. Además, r_1 (y también las restantes velocidades de hidrogenación de BD, r_2 y r_3) presentan en estas condiciones un coeficiente cinético efectivo muy elevado, el producto $[k_1 (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad})]$, por lo que el BD rápidamente alcanza valores por debajo del umbral de detección del sistema analítico empleado. Esto resulta evidente en todos los ensayos realizados (ver Figs. 3a, 4a).

También puede analizarse la situación inversa, cuando el BD cubre la mayoría de los centros activos, o sea cuando $DEN_{1BE} = (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{BD}$. Por ejemplo, la expresión para la velocidad de hidrogenación del 1BE resultaría

$$r_4 = \left(\frac{k_4^I}{\gamma_{H_2}^\beta} + \frac{k_4^{II}}{\gamma_{H_2}^\gamma} \right) \frac{y_{1BE} y_{H_2}}{(K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{BD} DEN_{H_2}}$$

Estas son las condiciones ya aludidas de inhibición del 1BE por parte de BD ($t < t^*$), que también permitirían poner de manifiesto a la relación $(K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$. Sin embargo r_4 resulta tan

pequeña que la hidrogenación de IBE no puede apreciarse a partir de las observaciones experimentales.

Tampoco resulta factible a partir del tipo de datos experimentales disponibles aislar condiciones adecuadas para la estimación de las restantes relaciones, $(K_{cBE}^{ad} / K_{IBE}^{ad})$ y $(K_{iBE}^{ad} / K_{IBE}^{ad})$.

Por los motivos que se acaban de exponer, los valores iniciales de las relaciones de constantes de adsorción fueron asignados a partir de valores sugeridos en la literatura: $(K_{BD}^{ad} / K_{IBE}^{ad}) = 100$ y $(K_{cBE}^{ad} / K_{IBE}^{ad}) = (K_{iBE}^{ad} / K_{IBE}^{ad}) = 1$ (Kripylo y colab., 1975; Hub y colab., 1988).

Con respecto a los parámetros que definen los términos de inhibición del H_2 , $(\alpha, \beta, K_{H_2}^{ad})$, se procedió a fijar directamente $DEN_{H_2} = Y_{H_2}^{\alpha} = Y_{H_2}^{\beta} = Y_{H_2}^{\gamma} = 1$.

Una vez estimado el conjunto de valores iniciales de los parámetros, el modelo cinético se empleó para simular los datos experimentales correspondientes a los cuatro ensayos experimentales, obteniéndose una aproximación adecuada a los mismos.

A continuación se intentó optimizar simultáneamente la totalidad de los parámetros cinéticos empleando la base de datos íntegra. A pesar del esfuerzo aquí reseñado para obtener estimaciones iniciales coherentes, el programa de regresión no permitió arribar al conjunto de parámetros óptimos en distintos intentos caracterizados por diferentes valores adoptados para los límites de variación impuestos a los parámetros. Esto se evidenció por falta de convergencia o por alcanzar convergencia inadecuada, sobre los límites de variación impuestos a las variables. En otras palabras no se alcanzó un óptimo estacionario.

Esta defección puede adjudicarse a que la región de variación de la composición no fue suficientemente amplia como para cubrir todas las regiones de adecuada sensibilidad de los parámetros. Esta circunstancia, aunada al elevado número de parámetros puede justificar que el programa no haya encontrado la correcta dirección de búsqueda.

Por lo tanto, la regresión de los datos experimentales prosiguió de acuerdo a la siguiente secuencia de pasos, en lo que se asumió $DEN_{H_2} = Y_{H_2}^{\alpha} = Y_{H_2}^{\beta} = Y_{H_2}^{\gamma} = 1$. Recién en una posterior etapa de refinamiento, los parámetros que definen tales relaciones serán liberados.

Se regresionaron primero los resultados de la experiencia realizada con un contenido inicial $x_{IBE,0} = 0.154$, fijando los coeficientes del BD (k_1, k_2 y k_3), de acuerdo a las estimaciones previas y repitiendo el análisis para distintos valores de la relación $(K_{BD}^{ad} / K_{IBE}^{ad})$. El valor de esta relación que condujo al menor valor de la función objetivo fue utilizado como valor inicial

para una última experiencia de regresión, en la que se liberó dicha relación. Los valores finales de los parámetros resultantes de esta etapa, fueron empleados como valores iniciales para la siguiente. Cabe consignar que no se pudo discriminar entre las relaciones $(K_{cBE}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$ y $(K_{1BE}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$, por lo que se asumió un único valor para ambos 2-butenos, que se indica como $(K_{2BE}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$.

En la segunda etapa se incluyeron los resultados del ensayo de la hidrogenación de BD como único reactivo inicial a $p_{H_2} = 3.2$ atm. En esta etapa, los coeficientes k_1 y k_3 fueron incorporados al vector de parámetros a optimizar, aunque se fijó la relación $(K_{2BE}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$ en el valor calculado en el ejercicio de regresión previo.

Para la tercer etapa se incorporó la totalidad de los ensayos y se realizaron experiencias de regresión en las que secuencialmente se incorporaron k_2 y $(K_{2BE}^{ad} / K_{1BE}^{ad})$ al vector de parámetros a optimizar. De esta forma se concluyó la serie de etapas que condujo a un conjunto de valores satisfactorios de la mayoría de los parámetros involucrados en el modelo cinético.

A modo de refinamiento, se llevaron a cabo algunos estudios de regresión adicionales. En primer lugar, se reconsideraron los términos de inhibición del H_2 . Así, se incorporó el factor $Y_{H_2}^{\gamma}$ en el análisis, teniendo en cuenta que el parámetro γ depende de un conjunto de coeficientes cinéticos, como lo expresa la ec. (19) del Cap. V, y se volvió a regresionar el conjunto de parámetros. Para el intervalo de valores x_{H_2} empleados, los valores extremos que adquiere $Y_{H_2}^{\gamma}$ son, aproximadamente, 1.5 y 1.9. Si bien estos valores se apartan de la suposición inicial $Y_{H_2}^{\gamma} = 1$, los mismos no alcanzan a modificar la cualidad del ajuste global del modelo a los datos experimentales.

También se realizaron ensayos de sensibilidad considerando diferentes juegos de valores de los parámetros α , β , $K_{H_2}^{ad}$, concluyéndose que la mejor opción resulta mantener la suposición inicial $DEN_{H_2} = Y_{H_2}^{\alpha} = Y_{H_2}^{\beta} = 1$.

Aún cuando los ensayos testigos discutidos en la sección anterior indicaron una adecuada homogeneidad de las distintas muestras de catalizador, se consideró oportuno confirmar esta condición sobre los propios resultados empleados para la regresión. A tal fin, se incluyeron como parámetros adicionales a optimizar coeficientes de actividad a_e para cada ensayo, que operan como un factor para todas las expresiones de velocidad intrínsecas. La máxima relación resultante entre tales coeficientes de actividad resultó 1.07, lo que ratifica una satisfactoria homogeneidad del comportamiento evidenciado por las muestras de catalizador.

Un último detalle en el procedimiento de regresión concierne al término de inhibición de los hidrocarburos definido en la ec.(6). Como fuera discutido, esta es la forma efectiva que asume el término de inhibición, aún al nivel más bajo de concentración de insaturados resultante en las mezclas reactivas. Sin embargo, a altos tiempos de reacción, cuando solamente quedan cantidades muy bajas de insaturados, la cantidad de H₂ disuelto resulta suficiente para hidrogenar a todos los insaturados en el interior del catalizador. Cuantitativamente esto ocurre cuando $x_{H_2} > x_{in} (D_{HC}/D_{H_2})$, con x_{in} representando la totalidad de dobles ligaduras. En estas condiciones el existente régimen límite permite reducir esencialmente a cero la concentración de todos los insaturados, lo que hace que DEN_{1BE} también asuma valores tan bajos como para inestabilizar el procedimiento numérico empleado en el interior del catalizador (Cap. VI). Para evitar este problema, se redefinió DEN_{1BE} en la forma

$$DEN_{1BE} = v^{ad} + y_{1BE} + \frac{K_{BD}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} y_{BD} + \frac{K_{cBE}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} y_{cBE} + \frac{K_{tBE}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} y_{tBE} \quad (7)$$

donde se fijó $v^{ad}=10^{-5}$. Valores significativamente más elevados de v^{ad} (por ejemplo, 10^{-3}) ocasionaron un deterioro en el ajuste del modelo, dado que modifican el sentido físico de DEN_{1BE} . Valores menores (por ejemplo, 10^{-7}) no introducen ninguna variación sobre los resultados.

5. RESULTADOS DEL AJUSTE DEL MODELO CINÉTICO

Conforme a las conclusiones descriptas en la sección anterior, el modelo cinético desarrollado en el Cap. V resulta modificado según se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2: Expresiones cinéticas modificadas.

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_1 (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{BD} y_{H2}}{DEN_{1BE}} & r_2 &= \frac{k_2 (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{BD} y_{H2}}{DEN_{1BE}} & r_3 &= \frac{k_3 (K_{BD}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{BD} y_{H2}}{DEN_{1BE}} \\
 r_4 &= \left(k_4^I + \frac{k_4^{II}}{\gamma_{H2}^\gamma} \right) \frac{y_{1BE} y_{H2}}{DEN_{1BE}} & r_7 &= \frac{k_7 \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{1BE} \gamma_{H2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_{1-c}^{eq}} \right] \\
 r_5 &= \frac{k_5 (K_{2BE}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{cBE} y_{H2}}{DEN_{1BE} \gamma_{H2}^\gamma} & r_8 &= \frac{k_8 \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{1BE} \gamma_{H2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_{1-t}^{eq}} \right] \\
 r_6 &= \frac{k_6 (K_{2BE}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) y_{tBE} y_{H2}}{DEN_{1BE} \gamma_{H2}^\gamma} & r_9 &= \frac{k_9 (K_{2BE}^{ad} / K_{1BE}^{ad}) \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{1BE} \gamma_{H2}^\gamma} \left[y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right] \\
 DEN_{1BE} &= v^{ad} + y_{1BE} + \frac{K_{BD}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} y_{BD} + \frac{K_{2BE}^{ad}}{K_{1BE}^{ad}} (y_{cBE} + y_{tBE}); & \gamma_{H2}^\gamma &= 1 + \gamma \sqrt{y_{H2}}
 \end{aligned}$$

Se reiteran las relaciones de dependencia entre los parámetros,

$$\gamma = \frac{k_5}{k_9 (1 + k_7/k_8) + k_7/K_{1-c}^{eq}}; \quad k_4^{II} = \frac{k_5 k_8}{k_9}; \quad k_6 = \frac{k_5 k_8}{k_7 K_{c-t}^{eq}} \quad (8)$$

Además, como se describiera precedentemente, se fijó $v^{ad}=10^{-5}$.

Los parámetros a ajustar son aquellos que se listan en la Tabla 3 junto a sus valores óptimos e intervalos de confianza resultantes del procedimiento de regresión descrito en la sección 4. También se indican en la Tabla 3 los valores resultantes de los parámetros dependientes (ecs. 8).

Tabla 3: Valores óptimos de los parámetros cinéticos a 40 °C; [k]≡ mol/(kg_{capa activa} s)

$k_1 = 63.3 \pm 4.45$	$k_4^I = 14.8 \pm 9.80$	$k_7 = 2.45 \pm 0.31$
$k_2 = 5.87 \pm 1.01$	$k_5 = 64.3 \pm 7.03$	$k_8 = 3.25 \pm 0.408$
$k_3 = 32.5 \pm 2.67$		$k_9 = 2.03 \pm 0.251$
$K_{BD}^{ad}/K_{1BE}^{ad} = 631 \pm 498$	$K_{2BE}^{ad}/K_{1BE}^{ad} = 0.335 \pm 0.0586$	
A partir de las ecuaciones (8): $k_4^{II} = 103$; $k_6 = 31.1$; $\gamma = 17.0$		

Con los valores de la Tabla 3, el modelo cinético reducido según la Tabla 2 resulta totalmente especificado a 40 °C.

Caben comentar tres aspectos considerados de relevancia respecto al ajuste del modelo cinético: la cualidad con la que el modelo ajusta las observaciones experimentales, la significación de los valores obtenidos para los parámetros y el comportamiento en el interior de la pastilla de catalizador, es decir los perfiles internos de concentración. Estos aspectos serán considerados a continuación en el orden expuesto. A fin de comentar los dos primeros aspectos cabe adelantar la conclusión que el presente análisis confirma la existencia del régimen límite, es decir que la capa activa del catalizador se comporta como un medio semi-infinito en las condiciones de trabajo.

Predicción del modelo vs. resultados experimentales

La evolución de la composición en los cuatro ensayos experimentales según resulta del modelo ajustado se representa por las curvas continuas en las Figuras 3a,b,c y 4 a,b para todos los hidrocarburos que participan en el sistema de reacciones.

La apreciación visual en dichas figuras revela que el ajuste obtenido es, en general, altamente satisfactorio.

El error relativo global que se obtiene de promediar los errores individuales, $\mathcal{E}_{j,e} = |x_{j,e}^{obs}(t_k) - x_{j,e}(t_k)| / x_{j,e}^{obs}(t_k)$, sobre todas las especies (j), tiempos de reacción (t_k) y ensayos (e) resulta $\mathcal{E} = 13 \%$. Este valor no puede compararse estrictamente con el error de los ensayos testigos (sección 3), que fuera del 12 %. Este último, en adición al efecto de las distintas muestras de catalizador y a otros efectos no asignables, incluye pequeñas variaciones en las condiciones de los distintos ensayos, que fueran considerados como replicados exactos. Por otro lado, para el error del modelo el efecto de las muestras de catalizador resulta suavizado, dado

que se introdujo una corrección de actividad para cada muestra, como se describió en la sección anterior. Aún con esta salvedad, es razonable considerar que el valor $\mathcal{E} = 13 \%$ para el modelo resulta comparable a la incertidumbre de los propios ensayos.

Los niveles de concentración de los n-butenos son muy superiores en la experiencia con 1BE inicial (ensayo 4 en la Tabla 1) a los restantes ensayos, por lo que la función objetivo $\det[\Sigma(\underline{\mathcal{P}})]$ (ec. 1) del procedimiento de ajuste resulta especialmente sensible a las diferencias entre valores observados y predichos de dicho ensayo. En consecuencia, los valores de los parámetros de las hidrogenaciones e isomerizaciones de los n-butenos son fuertemente condicionados por el ensayo No. 4 y, en efecto, el modelo reproduce en forma muy precisa los resultados de este ensayo, como se aprecia en la Fig. 4b para la evolución de los n-butenos y en la Fig. 4a para el BA (producto de hidrogenación).

A pesar de la fuerte influencia del ensayo No. 4, los valores de los parámetros cinéticos resultan satisfactorios para simular la evolución de los n-butenos en los ensayos sin 1BE inicial, como se desprende de las Figs. 3 b,c,d,e. Los niveles de los n-butenos son alrededor de un orden de magnitud inferior que en el ensayo No. 4. Teniendo en cuenta la gran diferencia en niveles de concentración, resulta significativo para la validez del modelo propuesto el hecho de que el mismo sea capaz de reproducir los cuatro ensayos en forma adecuada.

No obstante, una apreciación más fina del ajuste de la evolución de los n-butenos en los ensayos sin 1BE inicial revela un menor nivel de precisión que para el caso del ensayo No. 4. Resulta de interés discutir probables causas que originan tal efecto. Para los ensayos sin 1BE inicial, las hidrogenaciones e isomerizaciones de los n-butenos tienen lugar solo a tiempos mayores que t^* . Se recuerda que ello responde a la fuerte inhibición ejercida por el BD. El modelo cinético reconoce esta condición a través de un valor convenientemente grande de la relación K_{BD}^{ad}/K_{1BE}^{ad} (= 631, Tabla 3).

Pero en adición a la correcta estimación de los parámetros cinéticos, es necesario que el proceso de transporte en el interior de los poros resulte correctamente evaluado para que las velocidades de reacción observadas resulten predichas con precisión. En particular, para que el inicio de las reacciones de los n-butenos pueda ser correctamente predicho es necesario disponer de una precisa evaluación del valor x_{BD}^* , correspondiente a la condición de igualdad entre la capacidad de difusión del BD y la del H_2 en el interior de los poros. En el Cap. IV se vió que

$$x_{BD}^* = (D_{H_2}/D_{HC}) H p_{H_2} \quad (9)$$

Los coeficientes de difusión fueron evaluados de correlaciones (Cap. IV, sección 3.2), la

constante de Henry a partir del modelo para equilibrio líquido-vapor descrito en el Cap. III y los valores de p_{H_2} resultan de las evaluaciones experimentales. En definitiva, el valor x_{BD}^* resulta evaluado sin apelar a ningún parámetro ajustable. Se comprobó que perturbando algunos de los valores que definen el valor de x_{BD}^* de forma tal que resulte modificado en alrededor de 20 % (en rigor, un porcentaje de incertidumbre razonable) se introduce un fuerte efecto en la calidad del ajuste, demostrando la sensibilidad que sobre los resultados ofrecen los parámetros que definen a x_{BD}^* .

Por lo tanto, es probable en virtud de lo expuesto que pequeñas imprecisiones en los valores empleados para definir x_{BD}^* hayan resultado de cierta significación para las diferencias notadas en la evolución de los n-butenos en los ensayos sin 1BE inicial.

Con respecto a la evolución del BD, el modelo ajusta muy bien el comportamiento experimental para los cuatro ensayos.

Las únicas discrepancias de cierta significación se presentan a bajas concentraciones de BD (menores que el 0.1 %). Este rango de valores resulta de considerable interés para los procesos de hidrogenación selectiva de BD. En este rango la cantidad de valores experimentales disponibles es relativamente baja y probablemente exista un mayor error relativo en el análisis experimental. También es cierto que dichos puntos experimentales resultan con poco peso en la función objetivo, circunstancia desfavorable para alcanzar el ajuste apropiado del modelo.

Resulta interesante analizar qué parámetros podrían contribuir al mejor ajuste en la región de bajos valores de x_{BD} . De no ser demasiado elevado, el valor de la relación K_{BD}^{ad}/K_{1BE}^{ad} puede resultar de significación. Se observa en la Tabla 3 que el valor ajustado para esta relación tiene un amplio intervalo de confianza, por lo que la misma resulta pasible de un mejor ajuste, mediante la incorporación de información experimental adicional. También se destaca que en la región de bajos x_{BD} la capacidad de difusión del H_2 normalmente superará a la del BD ($t > t^*$), por lo que el consumo de H_2 por parte de los n-butenos (especialmente del 1BE) incide sobre el perfil de H_2 en el interior del catalizador y a la postre afecta al consumo de BD. De esta manera, los parámetros de las reacciones de consumo de los n-butenos y los coeficientes de difusión también afectan, en definitiva, a la predicción del consumo de BD.

Como conclusión, resulta que para alcanzar un mayor refinamiento en la región de bajas concentraciones de BD es necesario incorporar información experimental adicional. A tal efecto se debe operar con menores masas de catalizador, para realizar un correcto muestreo, y ajustar el procedimiento analítico de manera de medir con precisión la concentración de BD a los menores

niveles posibles, siendo deseable alcanzar el orden de los 10 ppm.

Significación de la estimación de los parámetros

De los ocho coeficientes cinéticos ajustados en forma directa, seis de ellos (k_1 , k_3 , k_5 , k_7 , k_8 y k_9) presentan límites de confianza de alrededor del 10 %. Este nivel de precisión resulta totalmente satisfactorio y sugiere simultáneamente que,

- los ensayos experimentales resultaron coherentes y con errores experimentales aceptables,
- las reacciones correspondientes a tales coeficientes cinéticos no son superfluas,
- el modelo cinético planteado para tales reacciones es adecuado.

También resulta digno de destacar que a pesar del efecto adverso que las limitaciones difusionales ejercen sobre la calidad de las estimaciones de los parámetros cinéticos, según se discutiera con amplitud en el Cap. V, los ensayos experimentales realizados resultan aptos para alcanzar un buen nivel de precisión en las estimaciones. Sin duda, esto es posible debido al abundante volumen de información que se logra en cada ensayo con el sistema discontinuo empleado en este trabajo.

De los restantes dos coeficientes cinéticos, k_2 (hidrogenación de BD a cBE) presenta un 17 % de incertidumbre. Este valor es aún aceptable y resulta más elevado que k_1 y k_3 debido al hecho de que el cBE es el producto minoritario de hidrogenación del BD (con una participación de alrededor del 5 %). Con referencia al proceso de purificación de 1BE, no resulta mayormente importante alcanzar una mejor precisión para este parámetro desde el punto de vista práctico.

El coeficiente k_4^I ofrece una incertidumbre muy alta. Esto admite una clara explicación puesto que la hidrogenación de 1BE, conforme al modelo presentado, tiene lugar en forma dominante a través del intermediario 2-butílico (Cap. V). Del esquema de la Tabla 3 vemos que el coeficiente global k_4 para la hidrogenación de 1BE, definido como

$$k_4 = k_4^I + \frac{k_4^{II}}{Y_{H_2}^{\gamma}}$$

resulta, con los valores de la Tabla 3, $k_4 = 14.8 + 103/(1+17 \sqrt{y_{H_2}})$ mol/(kg s). El máximo valor de y_{H_2} en los ensayos realizados es alrededor de 0.003, con lo que $k_4 = 68$ mol/(kg s). Aún este mínimo valor de k_4 , resulta considerablemente mayor que k_4^I . Se concluye que la incertidumbre en la estimación de k_4^I no resulta significativa en términos prácticos.

La relación $K_{2BE}^{ad}/K_{1BE}^{ad}$ es determinada con un aceptable nivel de confianza para fines prácticos, 17.5 %. El valor modal reportado en la Tabla 3 indica que el 1BE se adsorbe más

fuertemente que los 2-butenos, pero la diferencia no es tal como para excluirlos de la superficie catalítica. La capacidad de hidrogenación del cBE y del tBE pueden compararse directamente con la del 1BE analizando, de acuerdo a la Tabla 2, los valores de los productos $k_5(K_{2BE}^{ad}/K_{1BE}^{ad})$ y $k_6(K_{2BE}^{ad}/K_{1BE}^{ad})$ con los de k_4 definidos previamente. Para el valor mínimo evaluado, $k_4 = 68$ mol/(kg s), la velocidad específica de hidrogenación del 1BE resulta aproximadamente tres veces la del cBE y seis veces la del tBE. Estos resultados son compatibles con información de bibliografía (Derrien, 1986) y con los valores empleados en los capítulos 1 y 2, donde se analizara el proceso de hidrogenación total de insaturados y la relativa lentitud de las hidrogenaciones de los 2-butenos resultará muy significativa.

Cabe destacar que la caracterización cuantitativa de las reacciones de hidrogenación de los 2-butenos y la isomerización entre ellos (definidas por los parámetros k_5 , k_6 , k_9 , y $K_{2BE}^{ad}/K_{1BE}^{ad}$) ha sido lograda satisfactoriamente, aún cuando estos componentes no hayan sido incorporados en la mezcla inicial (excepto 1BE en el ensayo No. 4). No obstante, queda como elemento a discriminar la relación de las capacidades relativas de adsorción ($K_{cBE}^{ad}/K_{1BE}^{ad}$), lo cual sí requeriría de ensayos adicionales con presencia única de los 2-butenos.

La relación de constantes de adsorción (K_{BD}^{ad}/K_{1BE}^{ad}) resulta de singular importancia para el proceso de hidrogenación selectiva de BD. El elevado valor obtenido (Tabla 3) indica que esta relación es lo suficientemente alta como para impedir las reacciones de los n-butenos en presencia de cantidades apreciables de BD, supuesto que no exista H_2 en exceso (debido a las resistencias difusionales), tal como revela la evidencia experimental.

Sin embargo, la amplia región de confianza para (K_{BD}^{ad}/K_{1BE}^{ad}) sugiere que los ensayos no permitieron precisar su valor. A este fin, como se discutiera en la sub-sección anterior, es necesario incorporar ensayos adicionales que pongan de manifiesto la evolución de BD a bajos valores x_{BD} .

Finalmente, se recuerda que el proceso de regresión (sección 4) permitió asignar $DEN_{H_2} = Y_{H_2}^\alpha = Y_{H_2}^\beta = 1$ y reducir el modelo cinético conforme a la Tabla 2. Ello implica que los niveles de saturación del H_2 en los ensayos no fueron altos como para poner de manifiesto el valor de los parámetros α , β y $K_{H_2}^{ad}$. Ensayos con mayores presiones parciales de H_2 serían necesarios para posibilitar su evaluación. Los mismos resultarían de significación para completar la caracterización cinética, aunque de menor importancia desde un punto de vista práctico por el deterioro de la selectividad cuando se incrementan los valores de p_{H_2} .

Las restricciones difusionales

Los valores de los parámetros cinéticos ajustados permiten describir los perfiles de concentración que tienen lugar en la capa activa del catalizador en el transcurso de todos los ensayos realizados, de acuerdo al modelo de transporte planteado en el Cap. V.

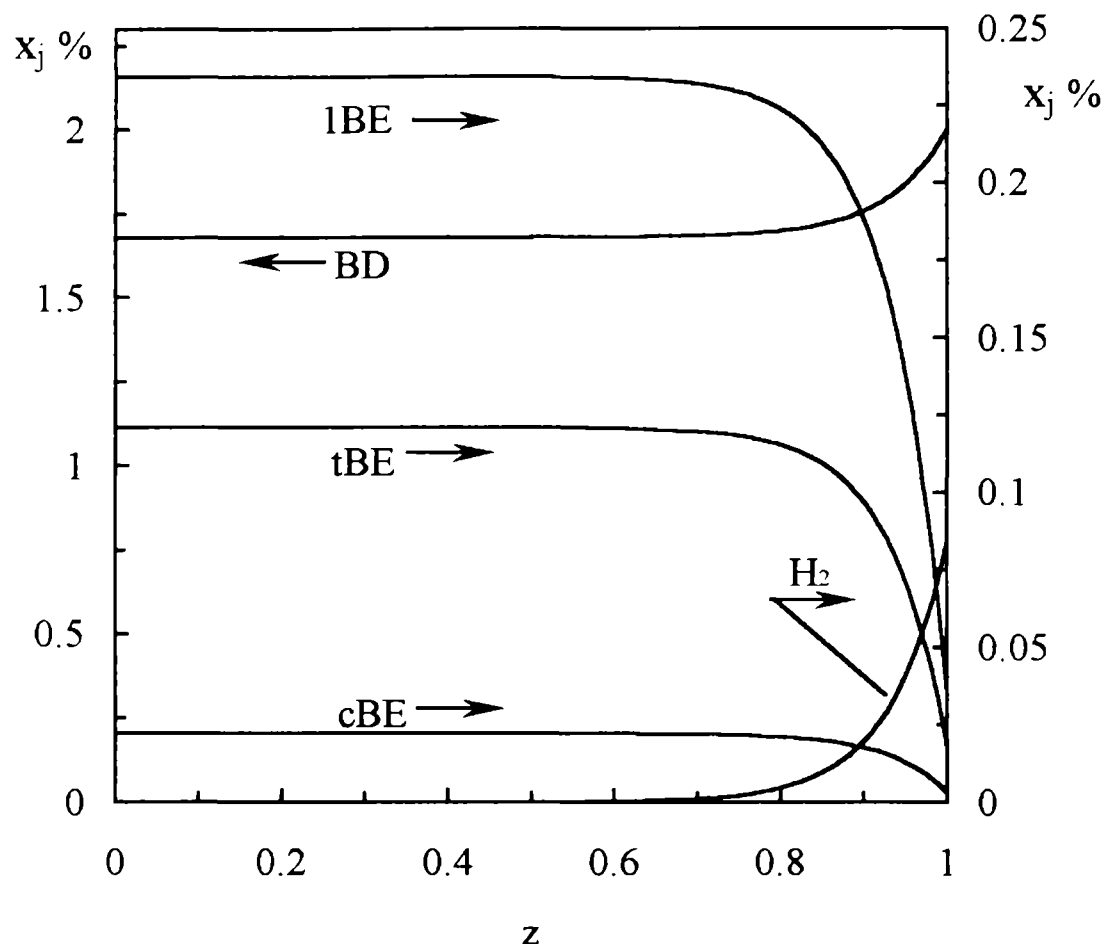


Figura 5a: Perfiles de concentración en el interior de la capa activa.
 Instancia del ensayo No.1 cuando $t < t^*$.

En la Fig. 5a se grafican los perfiles obtenidos para una instancia del ensayo No.1 cuando aún se cumple que $t < t^*$, es decir, cuando el BD está aún en exceso respecto al H_2 . Las únicas reacciones que tienen lugar son las del BD, en una región muy próxima a la superficie, por lo que los n-butenos actúan solo como productos de reacción, al resultar su adsorción inhibida por el BD. El factor de efectividad para el consumo neto de BD, evaluado respecto a las condiciones en el seno de la corriente, resulta $\eta_{BD} = 6.24 \cdot 10^{-2}$.

La Fig. 5b ilustra una situación del ensayo No. 3 cuando el x_{BD} ha disminuído lo suficiente como para que $t > t^*$. El BD se extingue rápidamente ($\eta_{BD} = 5.06 \cdot 10^{-2}$) y el H_2 en exceso provoca el consumo de 1BE. Se observa que las reacciones del 1BE resultan lo suficientemente rápidas

como para que se lleven a cabo en una extensión reducida del interior de la pastilla. El balance para el 1BE conduce a una producción neta del mismo (a causa de su generación a expensas del BD), razón por la cual se genera un máximo en su perfil. El factor de efectividad para la producción neta de 1BE resulta $\eta_{1BE} = 1.28 \cdot 10^{-2}$. La menor reactividad de los 2-butenos frente al 1BE y la mayor concentración de éste en la superficie hacen que el cBE y el tBE esencialmente oficien solo como productos de las reacciones del BD y del 1BE.

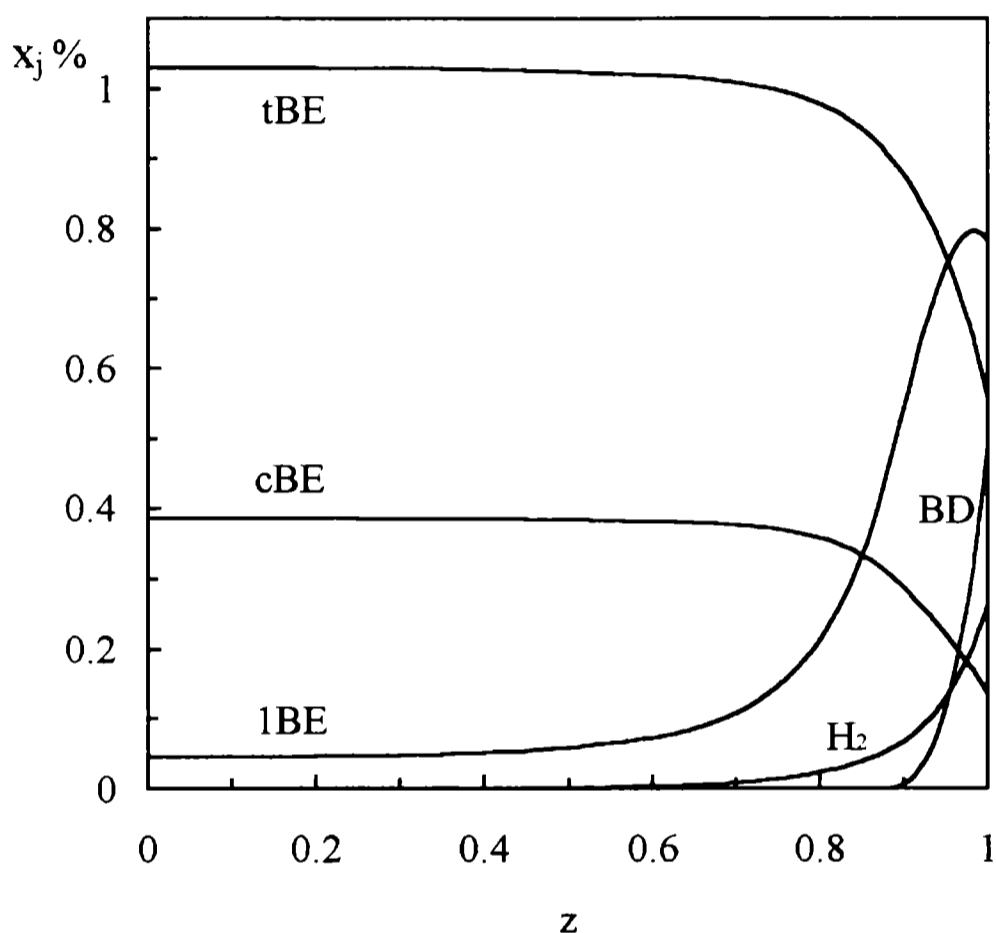


Figura 5b: Perfiles de concentración en el interior de la capa activa.
Instancia del ensayo No.3 cuando $t > t^*$.

La Fig. 6a muestra perfiles de concentración de los n-butenos en el ensayo No. 4 para un tiempo alto de reacción para el cual el BD se encuentra totalmente extinguido y el 1BE alcanzó también un elevado grado de conversión. En tales condiciones el tBE resulta el insaturado con mayor concentración y el H₂ disponible se encuentra en exceso como para hidrogenar completamente a los tres n-butenos en el interior del catalizador. Todas las reacciones de hidrogenación e isomerización de los n-butenos tienen lugar simultáneamente en forma apreciable, debido a que la concentración de 1BE no es suficientemente alta como para ejercer un efecto inhibitor importante sobre los 2-butenos. Vemos también que la zona de reacción está

limitada a una pequeña fracción del espesor de capa activa.

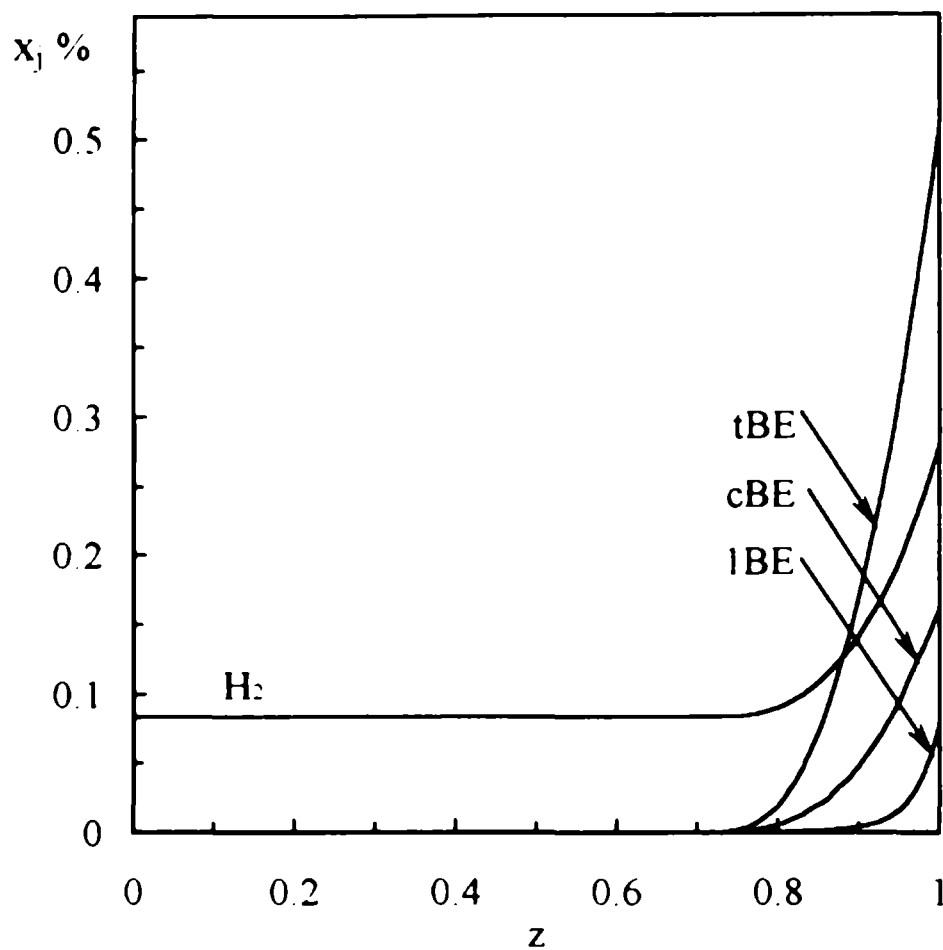


Figura 6a: Perfiles de concentración en el interior de la capa activa.
Instancia del ensayo No.4 cuando el BD se ha extinguido.

Aunque la Fig. 6a permite apreciar que existe un consumo neto de los tres isómeros, existe una importante distorsión debido a los efectos difusionales, que no resulta claramente revelada por los perfiles. El 1BE no ofrece otro comentario que no sea el bajo factor de efectividad para su consumo, $\eta_{1BE} = 3.24 \cdot 10^{-2}$. En cambio, para la composición del seno del líquido, el cBE debe producirse en forma neta, aunque con una baja velocidad (es decir, se encuentra casi balanceada su producción a partir de 1BE con su isomerización a tBE y su hidrogenación). Debido a que el 1BE se consume rápidamente cerca de la superficie, se produce paralelamente un desbalance para el cBE que empieza a consumirse en forma neta a una corta distancia de la superficie. Como resultado, el factor de efectividad para la producción neta de cBE resulta negativo, $\eta_{cBE} = -1.37$. Una situación similar ocurre para el tBE, pero en este caso su velocidad de consumo resulta ligeramente positiva para la composición en el seno del líquido. El factor de efectividad para su consumo resulta $\eta_{tBE} = 0.86$.

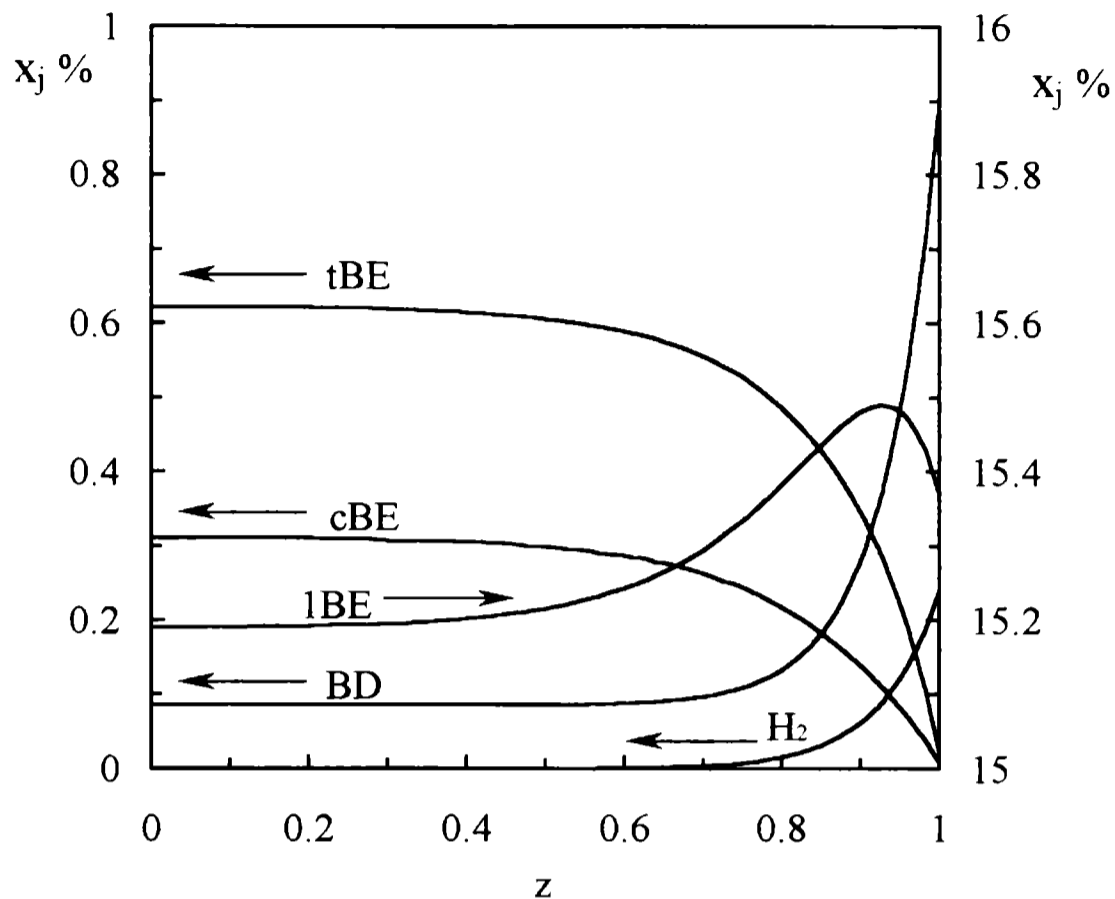


Figura 6b: Perfiles de concentración en el interior de la capa activa.
 Ensayo No. 4, $t = 0$.

El último ejemplo considerado es el de la Fig. 6b, para el instante inicial del ensayo 4. En estas condiciones ya fue comentado que se cumple $x_{BD,0} \approx x_{BD}^*$. Si la inhibición que ejerce el BD sobre el 1BE fuera perfecta se tendría que verificar que el H_2 se extingue en el mismo punto que el BD y el 1BE no alcanzaría a reaccionar. Sin embargo, en este ensayo la concentración de 1BE inicial es tan alta que el alejamiento de la situación ideal se pone de manifiesto. Cuando y_{BD} decae hasta aproximadamente 0.2 % (casi a un quinto de su valor en la superficie), la fuerza de adsorción del 1BE respecto a la del BD empieza a resultar importante $(K_{1BE}^{ad}/K_{BD}^{ad})(y_{1BE}/y_{BD}) \equiv (1/631)*(0.15/0.002) = 0.12$ y el 1BE ya puede competir significativamente con el BD. Como resultado, el H_2 es parcialmente consumido por el 1BE y el BD no alcanza a consumirse completamente. Pese a que tienen lugar, las reacciones de consumo del 1BE resultan largamente inhibidas por la presencia de BD y su velocidad promedio (observable) de producción neta resulta positiva, como consecuencia.

Cabe acotar que en la Fig. 6b resulta un consumo de 1BE apreciable hasta posiciones en el interior del catalizador (digamos $z=0.3$) para las cuales la fracción molar de H_2 ha disminuído a

valores muy bajos (esencialmente nulos en la escala del gráfico). En esta región resultan gravitantes las reacciones de isomerización del 1BE, que debido a su dependencia con $\sqrt{y_{H_2}}$ resultan apreciables aún a muy bajos valores de y_{H_2} .

Para todas las condiciones correspondientes a los cuatro ensayos analizados se comprobó que las reacciones tienen lugar en el denominado régimen límite, tal como lo señalan los ejemplos considerados en esta subsección. Como se analizara en el Cap. V, esta condición operativa implica que las estimaciones de todos los coeficientes cinéticos resultan directamente afectados por el valor asignado a la tortuosidad τ del medio poroso, de forma tal que los parámetros implícitamente ajustados son los productos $(k_i\tau)$. Vale recordar que el valor adoptado es $\tau=1.52$ (sección 4 del Cap. V), por lo que los valores de los k_i informados en la Tabla 3 resultan sujetos a dicho valor. Por otro lado, enfatizamos que las relaciones entre los coeficientes cinéticos no son afectados por τ y, como se analizara en el Cap. V, tampoco son afectados los parámetros de adsorción. En consecuencia, los valores estimados para las relaciones $(K_{2BE}^{ad}/K_{1BE}^{ad})$ y $(K_{BD}^{ad}/K_{1BE}^{ad})$ en la Tabla 3 son independientes de τ .

Tal como fuera descrito en los Caps. V y VI, el modelo de transporte planteado incluye las resistencias a la transferencia de materia entre la corriente líquida y la superficie del catalizador, aún cuando el análisis preliminar sobre el efecto de tal limitación indicara solo una modesta influencia (sección 3.2 del Cap. IV). Los coeficientes de transferencia fueron evaluados mediante la expresión (6) del Cap. IV. Para todas las condiciones experimentales del presente conjunto de ensayos se encontró que, efectivamente, la influencia del transporte externo es de baja significación. Las máximas diferencias encontradas para las velocidades de reacción observables al considerar o no los efectos externos son de alrededor del 10 %.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este capítulo pueden mencionarse en relación a los objetivos enunciados en la Introducción.

El análisis de los replicados del conjunto de ensayos presentados en este capítulo reveló que los datos obtenibles mediante el procedimiento experimental adoptado (Cap. III) resultan reproducibles y con un nivel de error aceptable para su interpretación cuantitativa.

Los criterios y herramientas computacionales empleadas para llevar a cabo la regresión de los datos experimentales fueron efectivos en el sentido que permitieron determinar los valores óptimos de los parámetros cinéticos con confiabilidad. Sin embargo, esta tarea no pudo cumplirse en una sola instancia, a pesar del esfuerzo realizado en determinar un conjunto adecuado de valores iniciales de prueba. La complejidad del sistema y el considerable número de parámetros involucrados contribuyeron en este aspecto. Se debió apelar a una secuencia de etapas involucrando subconjuntos del cuerpo de datos experimentales disponibles y versiones simplificadas del modelo cinético. Una vez alcanzado una buena aproximación a los valores óptimos, se pudo proceder al ajuste simultáneo de todos los parámetros relevantes sobre el conjunto completo de datos.

Se comprobó la aptitud del modelo cinético propuesto para interpretar cuantitativamente los resultados obtenidos. El ajuste de los parámetros cinéticos permitió reproducir el conjunto de datos experimentales con un error relativo promedio del 13 %. Ninguna región de composición cubierta durante las evoluciones de los ensayos experimentales resultó con alguna desviación sistemática que indicara una deficiencia estructural del modelo. El hecho de que el modelo alcance a interpretar cuantitativamente bien los resultados experimentales constituye a su vez una evidencia adicional de la confiabilidad del procedimiento experimental.

Se avanzó significativamente en la estimación del conjunto de parámetros del modelo cinético propuesto. De los catorce parámetros que resultan en la práctica ajustables independientemente se alcanzó a estimar diez. De los ocho coeficientes cinéticos estimables independientemente seis de ellos pudieron ajustarse con estrechos límites de confianza, de alrededor del 10 %. Un coeficiente cinético (hidrogenación de BD a cBE) resultó con una incertidumbre aún aceptable, 17 %. El restante, correspondiente a la hidrogenación del radical 1-butílico (Cap. V) resultó con un amplio límite de confianza, aunque en la práctica no reporta mayor importancia, porque dicha ruta presenta una escasa contribución para la hidrogenación del 1BE.

La relación de constantes de adsorción entre los 2-butenos y el 1BE resultó satisfactoriamente evaluada, mientras que el último parámetro ajustado, la relación de constantes de adsorción entre el BD y el 1BE presentó un amplio intervalo de confianza, constituyendo la falencia de mayor significación.

El conjunto de datos experimentales no permitió ajustar la relación de constantes de adsorción entre el cBE y el tBE, ni los parámetros que definen los términos de inhibición del H₂.

Teniendo en cuenta las condiciones a las que se llevó a cabo el conjunto de ensayos experimentales, los resultados de su regresión, y considerando también la significación práctica para un proceso de hidrogenación selectiva de BD, a fin de completar la caracterización cuantitativa del modelo cinético resultan deseables experiencias adicionales en las siguientes condiciones, listadas en orden de prioridad:

- a diferentes temperaturas (tentativamente entre 20 y 50 °C)
- poniendo de manifiesto bajas concentraciones de BD (que permitan analizar su consumo en el rango entre 10 y 100 ppm)
- a mayores presiones parciales de H₂ (hasta 10 atm serían justificables)
- con cBE y tBE como únicos componentes insaturados

El análisis llevado a cabo permitió confirmar la existencia de importantes restricciones difusionales en el interior de la pastilla, resultando que para todas las condiciones ensayadas el proceso de reacción y difusión tiene lugar bajo el régimen límite (la capa activa se comporta como un medio semi-infinito). En contraposición, las limitaciones externas resultaron de baja significación, circunstancia promovida por las altas velocidades de recirculación a las que se llevan a cabo los ensayos experimentales.

VIII CONCLUSIONES GENERALES

En el desarrollo del trabajo de esta tesis resultaron claramente definidos diferentes aspectos que merecen ser enfatizados como conclusiones generales. A fin de comentar de manera sumaria tales conclusiones, podemos dividirlos en dos grupos.

Por un lado, consideraremos aquellos aspectos derivados del desarrollo del trabajo y del análisis de los resultados que ofrecen valor metodológico y pueden resultar de interés no sólo en sistemas de reacción íntimamente ligados a la purificación de cortes esencialmente de C₄, a través de la hidrogenación catalítica, sino también para otros estudios de cinética catalítica. Los agruparemos como *Conclusiones Metodológicas*.

En segundo lugar, mencionaremos aquellas conclusiones que han permitido satisfacer, al menos en una significativa proporción, los objetivos específicos enunciados para este trabajo, esto es, el estudio de la purificación de corrientes C₃-C₄ destinadas a propelentes mediante la hidrogenación total de insaturados (Parte I) y del comportamiento cinético de catalizadores comerciales en base a Pd sobre la hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de n-butenos (Parte II). Las mismas se describirán como *Conclusiones Específicas*.

En cada uno de estos dos grupos se debe reconocer la presentación general de la Tesis en Parte I y Parte II, particularmente al considerar las *Conclusiones Específicas*, en cambio numerosos aspectos metodológicos, son comunes a ambas partes de la Tesis, esencialmente en cuanto al estudio experimental y regresión de los datos experimentales, en consecuencia en las *Conclusiones Metodológicas* no se acentuará la identificación sobre cada parte de la Tesis.

1. CONCLUSIONES METODOLOGICAS

PARTE I

- Desarrollo de un modelo matemático de reactor de lecho fijo con flujo bifásico ascendente

Luego de una rigurosa discusión sobre la elección del tipo de reactor y su modo de operación se focalizó la tarea de plantear el modelo matemático del mismo. Con este fin se realizó una detallada evaluación de los aspectos que efectivamente tendrían incidencia en la performance del reactor. El modelo de reactor finalmente adoptado considera flujo pistón para ambas fases fluidas, las etapas de transporte significativas para el sistema estudiado, la variación de presión y temperatura a lo largo del lecho y la posible vaporización de la fase líquida debido al calor liberado por la reacción. Las velocidades de reacción son valores efectivos, de acuerdo a la información experimental obtenida. Finalmente se seleccionó un procedimiento para la resolución de las ecuaciones del modelo y se incorporaron parámetros fluidodinámicos y de transporte obtenidos de la bibliografía. De esta forma, se alcanzó el desarrollo de una herramienta valiosa para analizar el funcionamiento de un reactor de lecho fijo con flujo bifásico ascendente.

PARTE II

- Adopción del sistema de reacción experimental

Se alcanzó la conclusión de que el uso de un sistema con recirculación y lecho catalítico (con pastillas en su tamaño original) externo al tanque agitado (empleado como reservorio y para saturación de hidrógeno) era el más adecuado para llevar a cabo las experiencias.

Las ventajas de este sistema frente a los otros ensayados (catalizador molido en suspensión, sistema "slurry", y el uso de canastas rotatorias en el tanque agitado) resultan de:

- la elevada actividad de los catalizadores (promoviendo fuertes efectos difusionales en la capa activa del catalizador y también la posibilidad de significativas resistencias entre el líquido y la superficie externa si el sistema experimental no está bien concebido),
- necesidad de vigorosa agitación para mantener la solución saturada con hidrógeno (que ocasiona la generación y adhesión de polvo catalítico en el cabezal del tanque en el caso del slurry) y
- la heterogeneidad del catalizador "egg-shell" (que genera incertidumbre en la

configuración de las partículas resultante de moliendas de tamaño intermedio).

- Uniformidad de composición y efectos de transporte externos minimizados

Se comprobó, mediante la realización de experiencias específicas y/o estimaciones basadas en correlaciones confiables de bibliografía que, en las condiciones experimentales adoptadas, se verifica

- saturación en la solución y presión parcial esencialmente constante de hidrógeno durante el transcurso de las experiencias,
- mínimas limitaciones al transporte de materia desde la corriente recirculatoria del lecho fijo hacia la superficie del catalizador,
- ausencia de gradientes de temperatura externo e interno en las pastillas catalíticas,
- uniformidad de composición entre entrada y salida del lecho catalítico.

Como resultado, las experiencias pudieron interpretarse tal como en un sistema isotérmico con mezclado perfecto, con la única existencia de resistencias difusionales internas inherentes a las pastillas de tamaño comercial.

- Evaluación de velocidades efectivas de reacción dentro de las pastillas

Se desarrolló una metodología para la evaluación de las velocidades de reacción efectivas en pastillas de catalizador con fuertes efectos difusionales y reacciones múltiples. El sistema estudiado de hidrogenación selectiva obedece a estas características y la necesidad de contar con una herramienta eficiente, frente a la reiteración de dicha evaluación millares de veces en el proceso de regresión, promovió esta actividad. El algoritmo, basado en una formulación integral de las expresiones de balance sobre una grilla modificada automáticamente en el curso de la resolución, demostró su eficiencia en varios ejemplos de prueba y en el curso de la aplicación de regresión de los datos experimentales.

- Aplicación de la técnica de regresión

El modelo cinético desarrollado presenta una importante cantidad de parámetros. Un cierto número de ellos pudo ser estimado con precisión y significación estadística. Aún cuando el modelo fuera simplificado, dejando solamente aquellos efectos que a la postre pudieron ser identificados, el programa de regresión no pudo alcanzar en una sola etapa la solución correcta, aún cuando los valores iniciales de prueba fueron razonablemente estimados.

Se evidenció, por lo tanto, un elevado impacto de las condiciones iniciales para que el

curso del proceso iterativo de regresión sea exitoso. Esto es debido, indudablemente, al elevado número de parámetros a determinar.

La estrategia finalmente empleada consistió en una secuencia de etapas de regresión, empezando con un subconjunto del cuerpo de datos experimentales disponibles y una versión simplificada del modelo cinético, para luego aumentar paulatinamente la cantidad de datos experimentales incluidos y simultáneamente ir completando el modelo cinético. Una vez alcanzada una buena aproximación a los valores óptimos, se pudo proceder al ajuste simultáneo de todos los parámetros relevantes sobre el conjunto completo de datos.

2. CONCLUSIONES ESPECIFICAS

PARTE I

- Comportamiento del reactor

A partir del esquema de reacciones se verifica que los 2-butenos, cis y trans, que no están presentes en la corriente de ingreso al reactor, se originan por hidrogenación del 1,3-butadieno y por hidro-isomerización del 1-buteno. La formación de estas sustancias es muy importante porque son las reacciones de hidrogenación más lentas, especialmente la del trans 2-buteno, lo que provoca que aproximadamente la mitad del lecho esté destinada a su eliminación.

Se verifica una resistencia significativa al transporte de materia en la interfase líquido-vapor del lado del líquido. Esta es la resistencia externa a la pastilla más importante y tiene un fuerte impacto sobre la masa de catalizador requerida, al limitar el acceso de H_2 a la superficie del catalizador, disminuyendo las velocidades de hidrogenación. Sin embargo, dado que las velocidades de isomerización del 1-buteno son de orden cero en H_2 , no se ven afectadas por las limitaciones al transporte de H_2 , lo que favorece la isomerización del 1-buteno a 2-butenos en lugar de su hidrogenación a n-butano, con el inconveniente que significa generar una sustancia que es lenta para ser eliminada.

La volatilidad de los hidrocarburos es de una importancia esencial y, probablemente, el aspecto más distintivo del sistema. Las reacciones son mayoritariamente de hidrogenación, y por lo tanto exotérmicas, y a pesar de operarse en un lecho adiabático, el calor liberado por reacción es empleado solo parcialmente en la elevación de temperatura. Una parte significativa del mismo provoca la volatilización de los hidrocarburos, lo cual disminuye la fracción molar de H_2 en fase vapor y, por lo tanto, la fracción molar del mismo en la superficie del catalizador. Esto afecta el comportamiento del sistema tanto por el impacto directo sobre la velocidad de reacción como por una modificación en la selectividad hidrogenación/isomerización del 1-buteno.

- Influencia de la modificación en las condiciones de trabajo del reactor

Se analizó la influencia de modificar variables operativas como caudal de H_2 , presión de trabajo y temperatura, así como la composición de la alimentación al reactor.

El análisis del funcionamiento del reactor señalado precedentemente permitió comprender y explicar los resultados numéricos obtenidos al realizar cada modificación en las condiciones de trabajo del reactor.

Un aumento de la presión de trabajo o del caudal de H₂ claramente mejora la performance del reactor, al permitir un mayor nivel de la fracción molar de H₂ en la superficie del catalizador, lo cual aumenta la velocidad de hidrogenación y mejora la relación hidrogenación/isomerización del 1-buteno, produciendo un impacto directo en la disminución de la masa de catalizador requerida para una conversión fija.

La influencia de la variación de la temperatura de alimentación, en cambio, no es posible determinarla "a priori", ya que provoca dos fenómenos que tienen efectos contrapuestos. Por una parte, aumentan las constantes cinéticas, lo cual es benéfico, pero también aumenta la fracción de hidrocarburos volatilizada, lo que disminuye la presión parcial de H₂ y, como consecuencia, su fracción molar en la superficie del catalizador, con los efectos ya comentados. En consecuencia, un incremento de la temperatura de alimentación puede resultar favorable o perjudicial al comportamiento del reactor, existiendo una temperatura de alimentación óptima. La misma depende de la energía de activación de las reacciones involucradas.

De esta forma, variables operativas que son empleadas típicamente en la mayoría de los reactores catalíticos, como un aumento de temperatura para compensar la desactivación del catalizador, pueden fallar de emplearse en la misma forma en este sistema. En cambio, en este caso, un incremento en la presión total de operación o en el caudal molar de H₂ alimentado, sí puede compensar la pérdida de actividad del catalizador.

Por otra parte, el análisis realizado demostró que, a pesar de mantenerse la cantidad total de insaturados alimentada, la proporción de cada uno de los mismos tiene un impacto significativo sobre el comportamiento del reactor, resultando el propeno el más beneficioso para la operación del reactor y el 1,3-butadieno el más perjudicial.

PARTE II

- *Los efectos difusionales internos*

El análisis cualitativo de un importante cuerpo de resultados experimentales reveló que los catalizadores comerciales empleados ofrecen una elevada resistencia difusional interna, a pesar de ser del tipo "egg-shell". Como fuera luego confirmado en el análisis cuantitativo, la resistencia difusional resulta de tal magnitud como para que prevalezca el régimen límite, es decir, los reactivos solo alcanzan a reaccionar en una fracción de la capa activa, sin alcanzar el extremo interno de la misma.

Las fuertes limitaciones difusionales se manifestaron en los cuatro catalizadores comerciales ensayados.

- La selectividad intrínseca de los catalizadores

A pesar de las resistencias internas, fue posible inferir cualitativamente el comportamiento intrínseco de los materiales catalíticos. Ello resultó factible a través de analizar el curso de las reacciones a distintos niveles de presión parcial de hidrógeno. Las experiencias a presiones parciales de hidrógeno suficientemente bajas, de manera que el mismo resultara el reactivo limitante frente al 1,3-butadieno, permitió concluir que efectivamente el dieno reacciona en forma altamente selectiva frente a la presencia de 1-buteno y de los 2-butenos, lo que se origina en su elevada capacidad de adsorción. Esta es la característica sobresaliente que debe presentar un catalizador de hidrogenación selectiva de dienos.

También pudo comprobarse que el 1-buteno, en presencia de hidrógeno y bajo nulas o muy bajas concentraciones de 1,3-butadieno, reacciona principalmente para hidro-isomerizar a trans (principalmente) y cis 2-butenos, aunque la hidrogenación de su doble ligadura también resulta significativa.

No fueron observadas variaciones del comportamiento descrito para temperaturas entre 30 y 40 °C.

Finalmente, pudo concluirse que las hidrogenaciones de los 2-butenos se encuentran en cierto grado inhibidas por la presencia de 1-buteno (indicando la superior fuerza de adsorción de este último), aunque de muy inferior intensidad que la que el propio 1-buteno sufre por parte del 1,3-butadieno.

El hecho de que las mencionadas características de selectividad intrínsecas hayan quedado reveladas aún frente a la presencia de efectos difusionales, resultó un claro indicio de la factibilidad de llevar a cabo un análisis cuantitativo de los resultados experimentales, intentando validar un modelo cinético intrínseco y determinar sus parámetros.

- Las implicancias en el proceso industrial de obtención de 1-buteno de alta pureza

Resulta evidente que las limitaciones difusionales afectarán seriamente la selectividad en un proceso comercial de obtención de 1-buteno desprovisto de 1,3-butadieno. Esta circunstancia puede justificarse frente al requerimiento de mantener el catalizador en servicio continuo por el término de alrededor de uno a tres años. De esta forma, la elevada actividad inicial permitiría durante ese lapso compensar la lenta desactivación producida por depósitos carbonosos que, es conocido, opera sobre catalizadores de Pd en presencia de olefinas.

Se deberá establecer una estrategia especial para afrontar la operación durante el primer período de puesta en servicio del catalizador, a fin de evitar pérdidas sustanciales de 1-buteno.

La variable operativa esencial resultaría la presión parcial operativa de H₂, que deberá ser reducida a un nivel tal que la hidrogenación del 1,3-butadieno resulte controlada por la capacidad de difusión del H₂ en el interior del catalizador.

- El modelo cinético

Un mecanismo de reacción catalítico previamente desarrollado para las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización de n-butenos fue expandido para contemplar las reacciones de hidrogenación de 1,3-butadieno. A partir del mismo se derivaron expresiones cinéticas para las nueve reacciones globales planteadas en el presente estudio. Tal modelo cinético está basado en quince etapas elementales que introducen quince parámetros posibles de ser ajustados a partir de las variaciones de composición observadas en el seno de la fase líquida.

Un análisis preliminar revela que las expresiones de velocidad propuestas resultan capaces de reflejar cualitativamente las principales características cinéticas que fueran previamente reseñadas.

- El ajuste de los parámetros y la bondad del modelo cinético planteado

Se realizó un conjunto de experiencias sobre uno de los catalizadores comerciales disponibles, específicamente para proceder a su análisis cuantitativo. Se comprobó la aptitud del modelo cinético propuesto para interpretar los resultados obtenidos. Una vez llevado a cabo el ajuste de sus parámetros cinéticos, el modelo permitió reproducir el conjunto de datos experimentales con un error relativo promedio del 13%. Ninguna región de composición cubierta en el curso de los ensayos experimentales resultó con alguna desviación sistemática que indicara una deficiencia estructural del modelo. El hecho de que el modelo alcance a interpretar cuantitativamente bien los resultados experimentales constituye a su vez una evidencia adicional de la confiabilidad del procedimiento experimental.

Se avanzó significativamente en la estimación del conjunto de parámetros del modelo cinético propuesto. De los catorce parámetros que resultan en la práctica ajustables (se comprobó que solo las relaciones entre las constantes de adsorción, en vez de sus valores absolutos, pueden ser estimadas), se alcanzó a estimar diez. De los ocho coeficientes cinéticos estimables independientemente, seis de ellos pudieron ajustarse con estrechos límites de confianza, de alrededor del 10%. Un coeficiente cinético (hidrogenación de 1,3-butadieno a cis 2-buteno) resultó con una incertidumbre aún aceptable, 17%. El restante, correspondiente a la hidrogenación del radical 1-butílico propuesta en el mecanismo resultó con un amplio límite de confianza, aunque en la práctica no reporta mayor importancia, porque dicha ruta presenta una

escasa contribución para la hidrogenación del 1-buteno.

La relación de constantes de adsorción entre los 2-butenos y el 1-buteno resultó satisfactoriamente evaluada, mientras que el último parámetro ajustado, la relación de constantes de adsorción entre el 1,3-butadieno y el 1-buteno presentó un amplio intervalo de confianza, constituyendo la falencia de mayor significación.

Debido a la existencia comprobada del régimen límite en el interior de las pastillas, las relaciones entre los coeficientes cinéticos y entre las constantes de adsorción (que definen la selectividad intrínseca del catalizador), no resultan afectadas por un cierto grado de incertidumbre acerca de la asignación de valores a la tortuosidad del medio poroso y al espesor de capa activa.

3. SUGERENCIAS PARA LA CONSECUCION DEL PRESENTE ESTUDIO

La consecución de este estudio se visualiza esencialmente en el estudio de la hidrogenación selectiva para purificación de una corriente rica en 1-buteno.

Teniendo en cuenta las condiciones a las que se llevó a cabo el conjunto de ensayos experimentales, los resultados de su regresión y considerando también la significación práctica para un proceso de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno, a fin de completar la caracterización cuantitativa del modelo cinético resultan deseables experiencias adicionales en las siguientes condiciones, listadas en orden de prioridad:

- a diferentes temperaturas (tentativamente entre 20 y 50 °C)
- poniendo de manifiesto bajas concentraciones de 1,3-butadieno (que permitan analizar su consumo en el rango entre 10 y 100 ppm)
- a mayores presiones parciales de H₂ (hasta 10 atm serían justificables)
- con cis y trans 2-buteno como únicos componentes insaturados

Una etapa adicional de estudio sería la inclusión de 1-butino en el sistema experimental. Aún cuando de bibliografía se conoce que el 1-butino es capaz de inhibir aún al 1,3-butadieno, resulta deseable confirmar si su presencia no ocasionará pérdidas adicionales de 1-buteno en el proceso de purificación de esta olefina. Adicionalmente, también se reporta que la hidrogenación de 1-butino procede más lentamente que la del 1,3-butadieno, característica que ofrece importancia para definir la masa total de catalizador necesaria.

Finalmente, los resultados cinéticos obtenidos deberán ser acoplados al simulador matemático de una planta de producción de 1-buteno, a fin de establecer condiciones operativas apropiadas para alcanzar la especificación de pureza con mínimas pérdidas del producto.

NOMENCLATURA

a_v	área interfacial por unidad de volumen de lecho, [m^{-1}]
A_p	área externa de la pastilla, [m^2]
A_T	área total de transferencia de las pastillas, [m^2]
Bi	número de Biot [= $\kappa l / D$]
C	concentración molar, [$mol\ m^{-3}$]
c_p	calor específico, [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$]
C_p	capacidad de calor total (ec. 33c cap. I), [$J\ s^{-1}\ K^{-1}$]
d_b	diámetro de burbuja, [m]
d_h	diámetro hidráulico [= $(V_p / A_p) \varepsilon_L / (1 - \varepsilon_L)$], [m]
d_{he}	diámetro hidráulico basado en la retención líquida [= $v_L d_{ps} / [1.5 (1 - v_L)]$], [m]
d_p	diámetro de pastilla, [m]
d_{pe}	diámetro de partícula equivalente [= $V_p / 6 A_p$], [m]
d_{ps}	diámetro de una esfera con igual área superficial que la partícula de relleno, [m]
d_T	diámetro interno del reactor, [m]
DEN_{H_2}	función de inhibición para el hidrógeno
DEN_{HC}	función de inhibición para los hidrocarburos
D_{ax}	coeficiente de dispersión axial, [$m^2\ s^{-1}$]
\mathcal{D}	difusividad molecular, [$m^2\ s^{-1}$]
D	coeficiente de difusión efectivo, [$m^2\ s^{-1}$]
E	energía de activación, [$J\ mol^{-1}$]
F	caudal molar, [$mol\ s^{-1}$]
$F_{H_2(es)}$	valor estequiométrico de F_{H_2} , [$mol\ s^{-1}$]
g	constante de aceleración de la gravedad, [$m\ s^{-2}$]
h	coeficiente de transferencia de calor, [$W\ m^{-2}\ K^{-1}$]
H	constante de Henry, [atm^{-1}]
H_v	entalpía de vaporización, [$J\ mol^{-1}$]
k	constante cinética por unidad de masa de capa activa, [$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$]
k^a	constante cinética aparente por unidad de masa de catalizador, [$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$]
k^o	factor preexponencial de la constante cinética aparente por unidad de masa de catalizador, [$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$]
K	constante de equilibrio líquido-vapor

K^{ad}	constante de adsorción
K^e	constante de equilibrio químico
l	longitud característica, [m]
L	caudal molar de la fase líquida, [mol s ⁻¹]
L_{ac}	espesor de la capa activa del catalizador, [m]
M_c	masa de catalizador, [kg]
MW	peso molecular, [kg mol ⁻¹]
n_{cat}	número total de pastillas en el lecho
\mathcal{N}	flujo molar, [mol m ⁻² s ⁻¹]
N	número de moles, [mol]
Nu	número de Nusselt [= $h d_p / \lambda$]
p_{H_2}	presión parcial de hidrógeno, [atm]
P	presión, [atm]
Pe	número de Peclet [= $v_s d_{pe} / D_{ax}$]
Pe'	número de Peclet modificado [= $Pe (Z_T/d_{pe})$]
PM	peso molecular, [kg/kmol]
Pr	número de Prandtl [= $\mu c_p / \lambda$]
P_s	presión estática por unidad de longitud de lecho, [atm m ⁻¹]
q	caudal extraído para el muestreo de la fase líquida, [ml s ⁻¹]
q_R	caudal recirculatorio, [ml min ⁻¹]
Q_p	concentración modificada para especies no claves p, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
Q_r	calor total de formación, (ec. 33a cap. I), [J s ⁻¹]
Q_R	calor liberado por reacción por unidad de área, [W m ⁻²]
Q_v	calor total de vaporización (ec. 33b cap. I), [J s ⁻¹]
r_i	velocidad intrínseca de la reacción i-ésima por unidad de masa de capa activa, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
r_j	velocidad intrínseca de reacción de la especie j por unidad de masa de capa activa, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
Re	número de Reynolds [= $v_s d_p \rho / \mu$]
R_i	velocidad observable de la reacción i por unidad de masa de catalizador, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
R_j	velocidad observable neta de consumo de la especie j por unidad de masa de catalizador, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]

S	sección de tubo cilíndrico, [m ²]
Sc	número de Schmidt [= $\mu / \rho \mathcal{D}$]
Sh	número de Sherwood [= $\kappa d_p / \mathcal{D}$]
t	tiempo, [min]
t*	tiempo de ensayo correspondiente a la fracción molar x^*_{BD} , [min]
t _k	tiempo de muestreo de la muestra k-ésima, [min]
T	temperatura, [K]
u	coordenada dimensional de la pastilla con origen en la superficie, [m]
v _i	velocidad de la etapa elemental i-ésima, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
v _S	velocidad superficial, [m s ⁻¹]
V	caudal molar de la fase vapor, [mol s ⁻¹]
V _{liq}	volumen total líquido en el sistema con recirculación, [ml]
V _p	volumen de la pastilla catalítica, [m ³]
x	fracción molar (sin sub o supraíndice indica el seno de la fase líquida)
x _{BD} *	fracción molar de BD (calculada según la ec.10 cap. IV)
<u>x</u>	vector de fracciones molares del sistema en el seno de la fase líquida
X	fracción molar total
X	espesor de penetración
X	conversión
y	fracción molar en la capa activa de catalizador
Y _{k,j}	concentración modificada de la especie clave k en el nodo j-ésimo, [mol kg ⁻¹ s ⁻¹]
z	coordenada adimensional en el interior de la pastilla catalítica
z'	coordenada dimensional en el interior de la pastilla catalítica, [m]
Z _L	posición axial del lecho catalítico, [m]
Z _T	longitud total de lecho catalítico, [m]
[]	concentración de especies adsorbidas o de centros activos libres, [mol kg ⁻¹]

Letras Griegas

α	relación adimensional de coeficientes específicos de etapas elementales (ec.11 del cap. V)
α_e	coeficiente estequiométrico

α_i	coeficiente específico de la etapa elemental i-ésima, [s ⁻¹]
β	relación de coeficientes específicos de etapas elementales (Tabla 2 cap. V)
ΔH_{hid}	calor de reacción por hidrogenación de una doble ligadura, [kJ mol ⁻¹]
ΔH_k	calor de formación de la especie k, [kJ mol ⁻¹]
ΔP_b	caída de presión por fricción por unidad de longitud de lecho, [atm m ⁻¹]
ΔT	salto térmico, [K]
ε	porosidad del catalizador
ε_L	porosidad del lecho
Φ	módulo de Thiele [= 1 (r _j ^S ρ _c / C _j ^S D) ^{0.5}]
γ	relación de coeficientes específicos (Tabla 2 y ec.19 cap. V)
η	factor de efectividad
κ	coeficiente de transferencia de materia, [m s ⁻¹]
λ	conductividad molecular, [J mol ⁻¹]
λ_{ef}	conductividad térmica efectiva, [J mol ⁻¹]
Λ_j	velocidad neta de consumo de la especie j en el lecho catalítico, [mol s ⁻¹]
μ	viscosidad, [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
v_L	retención líquida
θ	tiempo ajustado de muestreo (ec. 36 cap. V), [min]
ρ	densidad, [kg m ⁻³]
ρ_b	masa de catalizador por unidad de volumen de lecho, [kg m ⁻³]
ρ_c	densidad del catalizador, [kg m ⁻³]
ρ_p	dirección del eje del poro, [m]
σ	tensión superficial, [N m ⁻¹]
τ	coeficiente de tortuosidad
ξ	coordenada adimensional en la pastilla catalítica (ec. 26 cap. V)
ζ	especie insaturada ζ

Subíndices y superíndices

0	condiciones de entrada
1-c	1-buteno – cis 2-buteno
1-t	1-buteno – trans 2-buteno

c-t	cis 2-buteno – trans 2-buteno
1BE	1-buteno
2BE	2-buteno (en conjunto, cBE + tBE)
BA	n-butano
BD	1,3-butadieno
cBE	cis 2-buteno
C3	hidrocarburos de tres átomos de carbono
C4	hidrocarburos de cuatro átomos de carbono
ent	entrada al lecho catalítico
H2	hidrógeno
HC	hidrocarburos
I	interfase líquido-vapor
i	i-ésima reacción
ins	insaturados totales
j	especie j
k	especie clave k
L	fase líquida o seno de la fase líquida
LS	líquido-sólido
LV	líquido-vapor (lado del líquido)
NC	número de componentes
o	condición inicial
obs	valor observado
p	especie no-clave p
PA	propano
PE	propeno
poro	referido a un fenómeno a nivel del poro del catalizador
S	superficie externa del catalizador
sal	salida del lecho catalítico
tBE	trans 2-buteno
T	total
V	fase vapor o seno de la fase vapor
VL	líquido-vapor (del lado del vapor)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abashar, M.E. y S.S.Elnashaie, "*Mathematical modelling of diffusion-reaction, and solution algorithm for complex reaction networks in porous catalyst pellets-Steam reforming of natural gas*", Math Comput. Modelling, **18**, 85-100 (1993).
- Afrox, African Oxygen limited, Sitio web: www.afrox.co.za
- Akgerman, A. y J.L.Gainer, "*Diffusion of gases in liquids*", Ind. Eng. Chem. Fundam., **11**(3), 373-378 (1972).
- Anderson, J.R. y K.C.Pratt, "*Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*", CSIRO Division of Materials Science University of Melbourne, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Australia (1985).
- Bard, Y. y L.Lapidus, "*Kinetics Analysis by Digital Parameter Estimation*", Catalysis Reviews, **2**, 67 (1968).
- Boitiaux, J-P, J.Cosyns, M.L.Derrien y G.Leger, "*Newest Hydrogenation Catalysts*", Hydrocarbon Processing, **64**, 51-59 (1985a).
- Boitiaux, J.P., J.Cosyns, M.Derrien y G.Leger, "*Proper Design of Butadiene Selective Hydrogenation Process for Maximum 1-Butene Yield by Using Comprehensive Kinetic Modeling*", AIChE Spring National Meeting, Trabajo 1453, Houston-USA (1985b).
- Boitiaux, J-P, J.Cosyns, M.L.Derrien y G.Leger, "*Liquid Phase Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Palladium, Platinum and Rhodium Catalysts. Part I: Kinetic Study of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Hydrogenation on Platinum*", Appl. Catal., **32**, 145 (1987a).
- Boitiaux, J-P, J.Cosyns y E.Robert, "*Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons in Liquid Phase on Palladium, Platinum and Rhodium. III. Quantitative Selectivity Ranking of Platinum, Palladium and Rhodium in the Hydrogenation of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Using a Single Reaction Scheme*", Appl. Catal., **35**, 193 (1987b).
- Boitiaux, J.P., J.Cosyns y E.Robert, "*Liquid Phase Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Palladium Platinum and Rhodium Catalysts. Parte II: Kinetic Study of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Hydrogenation on Rhodium comparison with Platinum and Palladium*", Appl. Catal., **32**, 169-183 (1987c).
- Bond, G.C., G.Webb, P.B.Wells y J.M.Winterbottom, "*Patterns of Behavior in Catalysis by Metals*", J. Catal., **1**, 74-84 (1962).
- Bond, G.C. y P.B. Wells, "*The Mechanism of the Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons*

- on Transition Metal Catalysts*", Adv. Catal., **15**, 91 (1963).
- Bond, G.C., G.Webb, P.B.Wells y J.M.Winterbottom, "*The Hydrogenation of Alkadienes. Part I. The Hydrogenation of Buta-1,3-diene Catalysed by the Noble Group VIII Metals*", Journal of the Chemical Society, 3218 (1965).
- Bos, A.N. y K.R.Westerterp, "*Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene*", Chem. Eng. Process., **32**, 1-7 (1993).
- Boudart, M. y G.Djéga-Mariadassou, "*Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*", Physical Chemistry: Science and Engineering Series, Editors: J.M. Prausnitz y L.Brewer, Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1984).
- Bressa, S.P., N.O.Ardiaca, O.M.Martinez y G.F.Barreto, "*Analysis of operating variables in the catalytic purification of 1-butene in trickle bed reactors*", Chin. J. Chem. Engng., **6**(2), 103-115 (1998).
- Bressa, S.P., "*Purificación Catalítica de 1-Buteno: Estudio Cinético y Simulación de un Reactor Industrial de Hidrogenación Selectiva*", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (2001).
- Carberry J.J., "*Designing laboratory catalytic reactors*", Ind. Eng. Chem., **56**, 39-46 (1964).
- Cassanello M.C., O.M.Martinez y A.L.Cukierman, "*Liquid hold-up and backmixing in cocurrent upflow three-phase fixed bed reactor*", Chem. Eng. Sci., **53**, 1015-1025 (1998).
- Compton, R.G., "*Comprehensive Chemical Kinetics Series*", **32**, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991).
- Dahl, S., S.Fredenslund y P.Rasmussen, "*The MHV2 model: a UNIFAC-based equation of state model for prediction of gas solubility and vapor-liquid equilibria at low and high pressure*", Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 1936-1945 (1991).
- Daubert, T.E. y R.P.Danner, "*Physical and Thermodynamic properties of pure Chemicals*", Data Compilation, N.S.R.D.S. y AIChE, Taylor y Francis Eds., ISBN 0-89116-948-2 (1994).
- Derrien, M. L., "*Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking*", Stud. Surf. Sci. Catal., **27**, Cap.18, L. Cervený (editor), Elsevier, Amsterdam (1986).
- Dixon, A. G., "*Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage*", Can. J. Chem. Eng., **66**, 705-708 (1988).
- Edgar, T.F. y D.M.Himmelblau, "*Optimization of Chemical Processes*", McGraw-Hill, Chemical Engineering Series, New York (1988).
- Froment, G.F. y L.H.Hosten, "*Catalytic Kinetics: Modelling*", Catalysis-Science and Technology, **2**, 97 (1981).

- Froment, G.F. y K.B.Bischoff, "*Chemical Reactor Analysis and Design*", 2da. Edición, Wiley Series in Chemical Engineering, J. Wiley, Toronto (1990).
- Gear, C.W., "*Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations*", IEEE Trans Circuit Theory, **18**, 89 (1971).
- Gianetto, A., "*Multiphase reactors: Types, characteristics and uses*", Cap. 1 en Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-Up, A.Gianetto y P.L.Silveston (Edit.), Hemisphere Publ. Corp., Washington D.C. (1986).
- Gianetto, A. y V.Specchia, "*Trickle-Bed Reactors: State of Art and Perspectives*", Chem. Eng. Sci., **47**, 3197-3213 (1992).
- Giona, M. y R.Baratti, "*Fixed point method in steady state analysis application to catalyst pellets*", Chem. Eng. Comm., **122**, 57-67 (1993).
- Goetz J., D. Yu.Murzin y R.A.Touroude, "*Kinetic Aspects of Selectivity and Stereoselectivity for the Hydrogenation of Buta-1,3-diene over a Palladium Catalyst*", Ind. Eng. Chem. Res., **35**, 703-711 (1996).
- Goetz, J., R.Touroude y D.Y.Murzin, "*Kinetics of Buta-1,3-diene Hydrogenation over 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst*", Chem. Eng. Technol., **20**, 138-143 (1997).
- Golberg, M.A., C.S.Chen y H.Bowman, "*Some recent results and proposals for the use of radial basis functions in the BEM*", Engng. Anal. Bound. Elements, **23**, 185-296 (1999).
- Gonzo, E.E., J.C.Gottifredi y L.C.Romero, "*Effectiveness factors and selectivity for parallel catalytic reactions with Langmuir-Hinshelwood kinetics*", Chem. Eng. Sci., **43**, 1410-1413 (1998).
- Goto, S., T.Chatani y M.H.Matouq, "*Hydration of 2-methyl-2-butene in gas-liquid cocurrent upflow and downflow reactors*", Can. J. Chem. Eng., **71**, 821-823 (1993).
- Gottifredi, J.C., E.E.Gonzo y G.F.Froment, "*Diffusion and reaction inside a catalyst pellet for a parallel-consecutive reaction scheme*", Chem. Eng. Sci., **49**, 2399-2403 (1994).
- Graboski, M. y T.Daubert, "*A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Systems Containing Hydrogen*", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **18**, 300-306 (1979).
- Gunn, D.J., "*Transfer of heat or mass to particles*", Int. J. of Heat and Mass Transfer, **21**, 467-476 (1978).
- Herrmann, U. y G.Emig, "*Liquid phase hydrogenation of maleic anhydride to 1,4-butanediol in a packed bubble column reactor*", Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 759-769 (1998).
- Hightower, J.W., B.Furlong, A.Sárkány y L.Guczzi, "*1,3-Butadiene Hydrogenation in 1-Butene over Alumina Supported Pd-Ag Catalysts*", New Frontiers in Catalysis, 2305. Editor: L.

- Guczi. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest–Hungary. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1993).
- Hoffman, H.P., "*Multiphase Catalytic Packed-Bed Reactors*", Catal. Rev. Sci. Eng., **17**, 71-117 (1978).
- Hoffman, H., "*Hydrodynamics and hydrodynamic models of fixed bed reactors*", Cap. 8 in Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-Up, A.Gianetto y P.L.Silveston (Edit.), Hemisphere Publ. Corp., Washington D.C. (1986).
- Hub, S. y R.Touroude, "*Mechanism of Catalytic Hydrogenation of But-1-yne on Palladium*", Journal of Catalysis, **114**, 411-421 (1988).
- Hub, S., L.Hilaire y R.Toroude, "*Hydrogenation of But-1-yne and But-1-ene on Palladium Catalysts. Particle Size Effect*", Appl. Catal., **36**, 307 (1988).
- Julcour, C., F.Stüber, J.M.Le Lann, A.M.Wilhelm y H.Delmas, "*Dynamics of three-phase upflow fixed-bed catalytic reactor*", Chem. Eng. Sci., **54**, 2391-2400 (1999).
- Kastanek, F., J.Zahradnik, J.Kratochvil y J.Cermak, "*Chemical reactors for gas-liquid systems*", Ellis Horwood Series in Chemical Engineering, Ellis Horwood (1993).
- Kaza, K.R. y R.Jackson, "*Diffusion and reaction of multicomponent gas mixtures in isothermal porous catalysts*", Chem. Eng. Sci., **35**, 1179-1187 (1980).
- Kaza, K.R., J.Villadsen y R.Jackson, "*Intraparticle diffusion effects in the methanation reaction*", Chem. Eng. Sci., **35**, 17-24 (1980).
- Keil, F.J., "*Diffusion and reaction in porous networks*", Catal. Today, **53**, 245-258 (1999).
- Khadilkar, M.R., Y.X.Wu, M.H.Al-Dahhan, M.P.Dudukovic y M.Colakyan, "*Comparison of trickle-bed and upflow reactor performance at high pressure: model predictions and experimental observations*", Chem. Eng. Sci., **51**, 2139-2148 (1996).
- Kiperman, S.L., "*Some problems of Chemical Kinetics in Heterogeneous Hydrogenation Catalysis*", Stud. Surf. Sci. Catal., **27**, Cap.1, Editor: L.Cervený, Elsevier Publishers B.B., Amsterdam (1986).
- Kripylo, P., F.Turek, K-D.Hempe y H.Kirmse, "*Kinetik und Mechanismus der Hydrierung von 1,3-Dienen in Gegenwart von Pd-Katalysatoren II. Mitteilung: Kinetische Untersuchungen zur Selektivhydrierung von Cyclopentadien, Butadien-(1,3) un Isopren*", Chem. Techn., **27**, 675 (1975).
- Krishna, R. y J.A.Wesselingh, "*The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*", Chem. Eng. Sci., **52**(6), 861-911 (1997).
- Krishnan, C., J.R.Elliot Jr. y J.M.Berty, "*Simulation of a three phase reactor for the solvent methanol process*", Chem. Eng. Commun., **105**,155-170 (1991).

- Lamine, A.S., M.T.Colli Serrano y G. Wild, "*Hydrodynamics and heat transfer in packed bed with cocurrent upflow*", Chem. Eng. Sci., **47**, 3493-3500 (1992).
- Lara Márquez, A., "*Les réacteurs a lit fixe à co-courant vers le haut de gaz et de liquide. Etude de transfert de matière gaz-liquide*", These de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France (1992).
- Larsen, B., P.Rasmussen y A.Fredenslund, "*A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing*", Ind. Eng. Chem. Res, **26**, 2274-2286 (1987).
- Lemcoff, N.O., A.L.Cukierman y O.M.Martínez, "*Effectiveness factor of partially wetted catalyst particles: evaluation and application to the modelling of trickle-bed reactors*", Catal. Rev. Sci. Eng., **30**, 393-456 (1988).
- Marano, J.J. y G.D.Holder, "*A General Equation for Correlating the Thermophysical Properties of n-Paraffins, n-Olefins, and Other Homologous Series. 3. Asymptotic Behavior Correlations for Thermal and Transport Properties*", Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 2399-2408 (1997).
- Martínez, O.M., M.C.Casanello y A.L.Cukierman, "*Three-Phase Fixed Bed Catalytic Reactors: Application to Hydrotreatment Processes*", Trends in Chem. Eng., **2**, 393-453 (1994).
- Mazzarino, I., S.Sicardi y G.Baldi, "*Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in an upflow multiphase reactor*", Chem. Eng. J., **36**, 151-160 (1987).
- Mears, W.H., "*Purification of saturated hydrocarbons*", U.S.Patent 4108916 (1978).
- Meyer, E.F. y R.L.Burwell, "*The Reaction between Deuterium and 1-Butyne, 1,2-Butadiene, and 1,3-Butadiene on Palladium-on-Alumina Catalyst*", J. Am. Chem. Soc. , **85**, 2881 (1963).
- Mills, P.L., P.A.Ramachandran y R.V.Chaudhari, "*Multiphase Reaction Engineering for Fine Chemicals and Pharmaceuticals*", Rev. Chem. Eng., **8**, 1 (1992).
- Miura, H., M.Terasaka, K.Oki y T.Matsuda, "*Preparation of Egg-Shell Type Pd-Ag and Pd-Au Catalyst by Selective Deposition and Hydrogenation of 1,3-Butadiene*", New Frontiers in Catalysis, 2379. Editor: L. Guzzi. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest–Hungary. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1993).
- Mochizuki, S., "*Empirical expressions of liquid-solid mass transfer in concurrent gas-liquid upflow fixed beds*", Chem. Eng. Sci., **37**, 1422-1424 (1982).
- Ouchaib, T., J.Massardier y A.Renouprez, "*Competitive Hydrogenation of Butadiene and Butene on Palladium and Platinum Catalysts*", J. Catal., **119**, 517-520 (1989).
- Pereira, J.R. y P.H.Calderbank, "*Mass transfer in the spinning catalyst basket reactor*", Chem. Eng. Sci., **30**,167-175 (1975).

- Perry, R.H., D.W. Green y J.O. Maloney, "*Perry's Chemical Engineers' Handbook*", 7ta. Edición, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1997).
- Press, W.H, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling y B.P.Flannery, "*Numerical recipes*", Cambridge Univ. Press., Cambridge (1992).
- Ramachandran, P. A. y R.V.Chaudhari, "*Three-Phase Catalytic Reactors*", Topics in Chemical Engineering, **2**, Editor: R. Hughes, Gordon and Breach Science Publishers, London (1983).
- Ramachandran, P.A., "*Boundary element method in transport phenomena*", Computational Mechanical Publications, Southampton (1994).
- Reid, R.C., J.M.Prausnitz y B.E.Poling, "*Properties of gases and liquids*", 4ta. Edición, Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1987).
- Saroha, A. K. y K. D. P. Nigham, "*Trickle Bed Reactors*", Rev. Chem. Eng., **12**, 207-347 (1996).
- Schäfer, P., N.Wuchter, J.Gaube, "*Kinetic studies on the hydrogenation of 1,3 butadiene, 1-butyne and their mixtures*", Stud. Surf. Sci. Catal., **130**, 2051-2056 (2000).
- Schilson, R.E. y N.R.Amundson, "*Intraparticle diffusion and conduction in porous catalysts-II Complex reactions*", Chem. Eng. Sci., **13**, 237-244 (1961).
- Sherwood, T.K., R.L.Pigford y C.R.Wilke, "*Mass Transfer*", Mc Graw-Hill, New York (1975).
- Sivia, D. S., "*Data Analysis. A Bayesian Tutorial*", Oxford University Press Inc., New York (1996).
- Smith, W.B. y J.L.Massingill, "*Two Chemical Determinations of the Population of conformations in 1,3-Butadiene*", J. of Am. Chem. Soc., **83**, 4301 (1961).
- Stewart, W.E., M.Caracotsios y J.P.Sørensen, "*Parameter Estimation from Multiresponse Data*", AIChE J., **38**, 641-650 (1992).
- Stiegel, G.J. y Y.T.Shah, "*Backmixing and liquid hold-up in a gas-liquid cocurrent upflow packed column*", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **16**, 37-43 (1977).
- Stoichevich, D. J., "*Estudio fluidodinámico en reactores trifásicos de lecho fijo*", Trabajo Final de la Carrera Ing. Química, DIQ-FI (UNLP) (2001).
- Torck, B., "*Challenges for the crude C₄ stream*", Chemistry & Industry, Octubre, 742-745 (1993).
- Turpin, J.L. y R.L.Hungtinton, "*Prediction of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed beds*", AIChE J., **13**, 1196-1202 (1967).
- Van Gelder, K.B., P.C.Borman, R.E.Weenik y K.R.Westerterp, "*Three-phase packed bed reactor with an evaporating solvent - II. Modelling of the reactor*", Chem. Eng. Sci., **45**, 3171-3192 (1990).
- Vasudevan, S., "*Obtention et Etudes de Catalyseurs Palladium Supporté a Dispersions Elevées*."

- Propriétés Particulieres et Comportement en Hydrogenation d'Hydrocarbures Olefiniques, Diolefiniques et Acetyleniques*", Ph.D. Tesis, L'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, France (1982).
- Vergel Hernández, C., *"Les réacteurs catalytiques a lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide. Comparaison sur le plan théorique et expérimental de la performance du réacteur dans différents sens d'écoulement"*, These de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France (1993).
- Vergel Hernández, C., J.P.Euzen, P.Trambouze y J. P.Wauquier, *"Two-Phase Catalytic Reactor. Influence of Hydrodynamics on Selectivity"*, Chem. Eng. Sci., **50**, 3303-3312 (1995).
- Villadsen, J. y M.L.Michelsen, *"Solution of differential equations models by polynomial approximation"*, Prentice Hall, New Jersey (1978).
- Wakao, N., S.Kaguei, y T.Funazkri, *"Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds"*, Chem. Eng. Sci., **34**, 325-336 (1979).
- Webb, G., *"Hydrogenation of Alkenes and Alkynes and Related Reactions Catalysed by Metals and Metal Complexes"*, Catalysis, **2**, 145-175 (1980).
- Weinberger, H.F., *"Partial differential equations"*, Blaisdell Publishing Co, New York (1967).
- Wendt, J.O.L., C.H.Martinez, D.G.Lilley y T.L.Corley, *"Numerical solution of stiff boundary valued problems in kinetics and diffusion"*, Chem. Eng. Sci., **34**, 527-537 (1979).
- Wesselingh, J.A. y R.Krishna, *"Mass Transfer in Multicomponent Mixtures"*, Delft University Press, Delft (2000).
- Wohlfahrt, K. y U.Hofmann, *"Concentration and temperature profiles for complex reactions in porous catalysts"*, Chem. Eng. Sci., **34**, 491-501 (1979).
- Yang, X.L., J.P.Euzen y G.Wild, *"Etude de la rétention liquide dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement à cocourant ascendant de gaz et de liquide"*, Entropie, **150**, 17-28 (1989).
- Zhukova, T. B., V. N.Pisarenko y V. V.Kafarov, *"Modeling and Design of Industrial Reactors with a Stationary Bed of Catalyst and Two-Phase Gas-Liquid Flow. A Review"*, Int. Chem. Eng., **30**, 57-102 (1990).

