

## MODELO MATEMÁTICO PARA UN REACTOR ADIABÁTICO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1,3-BUTADIENO

DOUGLAS E. PÉREZ, SUSANA CURBELO, CLAUDIO OLIVERA FUENTES, MIRLETH J. RODRÍGUEZ\*

Grupo TADiP, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia Universidad Simón Bolívar. e-mail:

\*mjrodriguez@usb.ve

Recibido: noviembre 2012

Recibido en forma final revisado: junio 2013

### RESUMEN

Se modeló un reactor trifásico *trickle bed* para la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en fase líquida usando tolueno como solvente, una cinética publicada en la literatura, y métodos disponibles para cálculos del equilibrio de fases y de las propiedades termodinámicas y de transporte. El modelo incorpora los balances de energía y momento para predecir los cambios de temperatura y presión a lo largo del reactor. Se compararon cuatro correlaciones de caída de presión cuyas predicciones reportaron desviaciones menores a 45% con respecto al modelo de Larkins et al. recomendado en la literatura. Para un reactor adiabático de 0,58 m de diámetro y 0,6 m de longitud, el modelo predice un incremento de temperatura de 47,3 K y una caída de presión de 56 kPa. Mayores longitudes de reactor ocasionan incrementos sustanciales de temperatura que se asocian con la vaporización completa de la carga. Los métodos de cálculo del equilibrio de fases y de las propiedades termofísicas no inciden significativamente sobre los resultados. Se analizaron los efectos predichos de las condiciones de operación (temperatura, presión y relación tolueno/alimentación). Se encontró que tanto una disminución en la temperatura de entrada como un aumento en la presión de entrada incrementan la conversión de BD, aunque con mayores pérdidas de IBE por las reacciones de hidrogenación e isomerización. El uso del solvente también aumenta las conversiones de BD y reduce las pérdidas de IBE.

*Palabras clave:* Hidrogenación selectiva, Reactor trickle bed, 1,3-butadieno, Caída de presión.

### MATHEMATICAL MODELLING OF AN ADIABATIC REACTOR FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF 1,3-BUTADIENE

#### ABSTRACT

A three-phase trickle-bed reactor for selective hydrogenation of 1,3-butadiene in liquid phase with toluene as solvent is modeled using a published kinetic. The phase equilibria and thermodynamic and transport properties are estimated from methods available in the literature. The computer model incorporates momentum and energy balances to account for temperature and pressure changes along the reactor. Four pressure drop correlations are compared; their predictions deviate less than 45% from the model by Larkins et al. recommended in the literature. A temperature rise of 47.3 K and a pressure drop of 56 kPa are predicted for a reactor 0.6 m in length and 0.58 m in diameter. Greater reactor lengths lead to formation of hot spots and complete vaporization of the liquid load. The results are insensitive to the methods selected for estimation of phase equilibria and thermophysical properties. The predicted effects of the operation conditions (temperature, pressure and toluene/feed ratio) are studied. The BD conversion is found to increase at lower inlet temperatures and higher inlet pressures, although with greater IBE losses due to hydrogenation and isomerization. The use of solvent also increases the BD conversion and helps reduce IBE losses.

*Keywords:* Selective hydrogenation, Trickle bed reactor, 1,3-butadiene, Pressure drop.

#### INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera, la gasolina de alto octanaje se obtiene a través del proceso de alquilación, que consiste

en la combinación de isobutano y olefinas en presencia de un catalizador ácido. La mezcla de olefinas (entre ellas el 1-buteno) que alimenta a este proceso proviene de las operaciones de craqueo y contiene pequeñas cantidades de diolefinas (1,3-butadieno, entre otras), que son indeseables

porque polimerizan formando gomas (Jones, 1958). Dada su baja concentración, normalmente no es rentable recuperar el 1,3-butadieno (BD) por métodos tradicionales de separación, y para eliminarlo de la corriente se lleva a cabo su hidrogenación selectiva (Kirsch & Shull, 1963), la cual busca como producto principal el 1-buteno (1BE) que es usado también en la industria petroquímica para la producción de polietileno de baja densidad (Kotov & Kankaeva, 1994; Weissrnel & Arpe, 2007; Obenaus *et al.* 2011). En esta reacción es deseable por lo tanto minimizar las pérdidas de 1BE debido a las reacciones secundarias, tales como isomerización a cis-2-buteno (cBE) y trans-2-buteno (tBE) o hidrogenación completa a butano (BA). Este proceso se ha estudiado en fase gaseosa, pero las altas temperaturas desarrolladas conducen a la pérdida de las propiedades del catalizador (Katano *et al.* 2003). Para disminuir estos problemas se ha estudiado la reacción en fase líquida, en la cual las temperaturas se encuentran entre 313 y 333 K (Bressa *et al.* 2003a); en esta modalidad, dentro del reactor están presentes tres fases: reactivos y productos en estado líquido y vapor, y catalizador en fase sólida.

Varios autores han estudiado la reacción de hidrogenación selectiva de BD en fase líquida en presencia de 1BE, cBE, tBE y BA. Ardiaca *et al.* (2001) realizaron un estudio cinético experimental usando como catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y propusieron un modelo cinético para el sistema reactivo a 313 K, incluyendo las reacciones irreversibles de hidrogenación y reversibles de isomerización, y obteniendo los parámetros cinéticos (constantes de reacción) para todas ellas. Los resultados del modelo presentaron un buen ajuste con los datos experimentales. Estos autores estudiaron tres tipos de esquema de reactor: un reactor de lodos (*slurry*), un reactor de cesta giratoria y un sistema de recirculación con un reactor externo en lecho fijo, encontrando este último como la mejor alternativa.

Bressa *et al.* (2003a) modelaron la hidrogenación selectiva de butino y BD en un reactor *trickle-bed* a 313 K y 700 kPa. Obtuvieron pérdidas entre el 20 y 30 % de 1BE por las reacciones competitivas y sugirieron el uso de un aditivo en la corriente para disminuir estas pérdidas. Alves *et al.* (2004) confirmaron que usando isopreno como aditivo en la corriente de proceso se reducen significativamente las pérdidas de 1BE.

En otro trabajo, Bressa *et al.* (2003b) estudiaron el efecto de las variables de proceso y operación, tales como temperatura, presión, flujo másico de hidrógeno y composición de la alimentación, sobre la conducta del reactor. Los autores determinaron los parámetros cinéticos de las expresiones

de velocidad sobre un catalizador comercial de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y modelaron un reactor en lecho fijo trifásico en flujo ascendente de 0,58 m de diámetro y 2,3 m de longitud. Una importante conclusión de su trabajo fue que un aumento en la temperatura de operación perjudica el rendimiento del reactor, porque se producen pérdidas de hidrocarburos por volatilización que contrarrestan los beneficios esperados de una mayor velocidad de reacción. El incremento en la concentración de hidrógeno a la entrada y en la presión de operación son en cambio alternativas efectivas para mejorar el comportamiento del reactor.

Galiasso *et al.* (2008) determinaron el efecto de la transferencia de masa en un reactor trickle-bed para la reacción de hidrogenación selectiva de BD en presencia de 1BE en fase líquida. Estos autores desarrollaron expresiones cinéticas usando PdNiCe/SiAl-SS-316 como catalizador en empaques estructurados a 370 K, con benceno como solvente del hidrógeno y considerando adicionalmente la posible hidrogenación de este compuesto. Las concentraciones de los reactivos en la fase de reacción fueron determinadas por regresiones no lineales de datos obtenidos de simulaciones de equilibrios de fase usando la ecuación de Peng & Robinson (1976). Los autores concluyeron que la temperatura y la relación benceno/olefina son los principales parámetros que gobiernan la selectividad.

Como parte de un proyecto todavía en curso para desarrollo y evaluación de nuevos catalizadores para la hidrogenación selectiva de diolefinas (Lozano *et al.* 2011), Rodríguez (2010) realizó un estudio comparativo de la selectividad usando tres solventes: benceno, tolueno y hexano. Para ello modeló un reactor isotérmico, usando la cinética desarrollada por Ardiaca *et al.* (2001) a 313 K y 1000 kPa, encontrando que las pérdidas de 1BE son menores usando aromáticos que con hexano como solvente.

En este trabajo se extiende y mejora el modelo de Rodríguez, incorporando los balances de energía y de cantidad de movimiento en el modelo del reactor de hidrogenación selectiva de BD y usando tolueno como solvente de los reactivos. Los resultados se comparan con el modelo isotérmico, con el propósito de evaluar la necesidad, importancia y efecto de la inclusión de estos balances. Se estudia también el efecto de los métodos de estimación de las propiedades termofísicas y del equilibrio de fases, con el propósito similar de verificar si la selección de dichos métodos es crucial en las predicciones del modelo. Dado que no se dispone todavía de datos experimentales para la distribución de productos a cinética de reacción y las condiciones básicas de operación se toman de la literatura, y

se analiza el efecto predicho de cambios en la temperatura, presión y composición de la alimentación al reactor sobre su rendimiento, en especial la conversión de BD y las pérdidas de 1BE.

## MODELO DEL REACTOR

Se modeló un reactor trifásico *trickle-bed* (TBR) en condiciones adiabáticas, con las condiciones de operación y propiedades del catalizador dados por Bressa *et al.* (2003b) y con una alimentación típica para el proceso (Galiasso, *et al.*, 2008) (Tabla 1). La carga contiene BA, 1BE y BD, pero no los isómeros cBE y tBE.

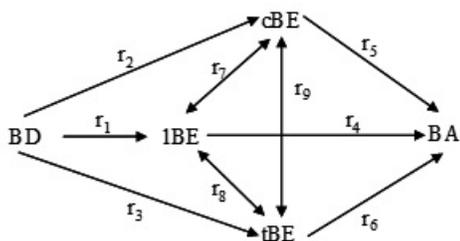
Se usó la cinética propuesta por Ardiaca *et al.* (2001) y tolueno como solvente.

**Tabla 1.** Condiciones de operación del reactor

Condición	Valor
Temperatura (K)	313
Presión (kPa)	1200
Diámetro del reactor (m)	0,58
Longitud (m)	2,3
Diámetro de la partícula (m)	$2,25 \times 10^{-3}$
Porosidad del lecho	0,45
Composición	
BD	0,06
BA	0,58
1BE	0,36
H <sub>2</sub> /BD (molar)	3
Tolueno/carga(molar)	1

## MODELO CINÉTICO

Se usó el modelo cinético obtenido por Ardiaca *et al.* (2001) para las reacciones de hidrogenación e isomerización. El conjunto de reacciones propuesto por los autores se muestra en la Figura 1, en la cual las velocidades de reacción  $r_1, r_2, r_3$  se refieren a la hidrogenación de butadieno (Ecs. (1)-(3)),  $r_4, r_5, r_6$  corresponden a las reacciones de hidrogenación de butenos (Ecs. (4)-(6)) y  $r_7, r_8, r_9$  a las reacciones de



**Figura 1.** Esquema de reacciones para la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno (Ardiaca *et al.* 2001)

isomerización (Ecs. (7)-(9)).

Este esquema no considera la hidrogenación directa de BD a BA, que los autores omitieron en atención a un estudio previo de Boitiaux *et al.* (1987). Las reacciones de hidrogenación se toman como irreversibles, pero las de isomerización son reversibles en condiciones normales, y la estabilidad relativa de los isómeros sigue la secuencia tBE > cBE > 1BE. Los parámetros cinéticos reportados por los autores a 313 K se muestran en la Tabla 2; es de hacer notar que, según los autores, el parámetro  $\alpha$  en la Ec (12) y las constantes de adsorción  $K^{ad}$  de butenos e hidrógeno en las Ecs. (10) - (12) pueden tomarse como cero sin pérdida de precisión en el ajuste de los datos experimentales, asignando un valor no nulo únicamente a la constante de adsorción del BD.

$$r_1 = \frac{k_1 x_{BD} (x_{H_2})^{3/2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}} \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{k_2 x_{BD} (x_{H_2})^{3/2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}} \quad (2)$$

$$r_3 = \frac{k_3 x_{BD} (x_{H_2})^{3/2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}} \quad (3)$$

$$r_4 = \frac{k_4^I x_{1BD} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{A_{H_2}}} + \frac{k_4^{II} x_{1BD} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \quad (4)$$

$$r_5 = \frac{k_5 x_{cBE} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}} \quad (5)$$

$$r_6 = \frac{k_6 x_{1BE} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \quad (6)$$

$$r_7 = \frac{k_7 (x_{H_2})^{3/2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \left[ x_{1BE} - \frac{x_{cBE}}{K_7^{eq}} \right] \quad (7)$$

$$r_8 = \frac{k_8 (x_{H_2})^{3/2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \left[ x_{1BE} - \frac{x_{1BE}}{K_8^{eq}} \right] \quad (8)$$

$$r_9 = \frac{k_9 (x_{H_2})^{3/2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \left[ x_{c1BE} - \frac{x_{1BE}}{K_9^{eq}} \right] \quad (9)$$

donde:

$$DEN_{HC} = 1 + K_{BD}^{ad} x_{BD} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE} + K_{cBD}^{ad} x_{cBD} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE} \quad (10)$$

$$DEN_{H_2} = [1 + (K_{H_2}^{ad} x_{H_2})^{1/2}] \quad (11)$$

$$DEN_{A_{H_2}} = DEN_{H_2} [1 + \alpha (K_{H_2}^{ad} x_{H_2})^{1/2}] \quad (12)$$

$$DEN_{B_{H_2}} = DEN_{H_2} [1 + \beta (x_{H_2})^{3/2}] \quad (13)$$

$$\beta = \frac{k_5}{k_9 (1 + k_7/k_8) + k_7/K_7^{eq}} \quad (14)$$

**Tabla 2.** Valores óptimos de los parámetros cinéticos ( $[k_j]=\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) (Ardiaca *et al.* 2001)

$k_1 = 4,14 \pm 5,31 \times 10^{-1}$	$k_5 = 3,14$
$k_2 = 3,44 \times 10^{-3}$	$k_6 = \frac{k_5 k_8}{k_7 k_9^{eq}}$
$k_3 = 8,31 \times 10^{-1} \pm 1,43 \times 10^{-1}$	$k_7 = 1,35 \times 10^{-1}$
$k_4^I = 3,44 \times 10^{-1}$	$k_8 = 8,45 \times 10^{-1} \pm 9,84 \times 10^{-2}$
$k_4^{II} = \frac{k_5 k_8}{k_9}$	$k_9 = 2,84 \times 10^{-1}$
$\alpha = 0$	$K_{BD}^{ad} = 1067 \pm 185$

Ardiaca *et al.* (2001) no presentaron valores para las constantes de equilibrio de isomerización empleadas en las Ecs. (7) - (9). En el presente trabajo, hemos utilizado las expresiones dadas por Voge & May (1946). La dependencia térmica de las constantes de equilibrio muestra que las reacciones son exotérmicas en las direcciones 1BE  $\rightarrow$  cBE  $\rightarrow$  tBE; es decir, en el sentido creciente de estabilidad de los isómeros.

#### EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES.

En el reactor de hidrogenación están presentes tres fases: reactivos y productos en equilibrio líquido-vapor y el catalizador en fase sólida. Para determinar las composiciones de los reactivos en fase líquida, es necesario predecir los equilibrios a partir de modelos termodinámicos, ya que no se encuentran valores experimentales publicados para el sistema multicomponente compuesto por hidrógeno, tolueno y los hidrocarburos C4. Las ecuaciones de estado cúbicas son ampliamente usadas para tal propósito por la simplicidad de uso. Rodríguez (2010) realizó un estudio comparativo de los modelos de equilibrios usando varias ecuaciones de estado cúbicas, y encontró que con la ecuación de Redlich - Kwong con la función de cohesión de Soave (1972) (RKS), y la ecuación de Peng & Robinson (1976) (PR) con la función de cohesión de Stryjek & Vera (1986) (SV) se obtienen buenas predicciones de los equilibrios de la mezcla binaria hidrógeno-tolueno. Estos modelos son usados en este trabajo para determinar los equilibrios de fase y las entalpías residuales de la mezcla líquida y vapor, en ambos casos con las reglas de mezclado tradicionales de van der Waals, y los parámetros de interacción binaria de Valderrama *et al.* (1990). Se compararon además, dos métodos de estimación publicados en la literatura para densidades, y dos para viscosidades de la mezcla líquida (Tabla 3).

**Tabla 3.** Modelos para cálculos de densidad y viscosidad de mezclas líquidas

Propiedad	Modelos
Densidad ( $\rho$ )	COSTALD (Hankinson & Thomson, 1979) Rackett (1970)
Viscosidad ( $\mu$ )	UNIFAC-VISCO (Bonhomme <i>et al.</i> 1994) API (Daubert & Danner, 1992)

#### BALANCE DE MASA

La ecuación de conservación para cada componente, según el esquema de reacciones mostrado en la Figura 1, en un elemento diferencial de longitud del reactor se puede escribir como sigue:

$$dF_{BD}/dl = -A \cdot \rho_b (r_1 + r_2 + r_3) \quad (15)$$

$$dF_{1BE}/dl = A \cdot \rho_b (r_1 - (r_4 + r_7 + r_8)) \quad (16)$$

$$dF_{cBE}/dl = A \cdot \rho_b (r_2 + r_7 - (r_5 + r_9)) \quad (17)$$

$$dF_{tBE}/dl = A \cdot \rho_b (r_3 + r_8 + r_9 - r_6) \quad (18)$$

$$dF_{BA}/dl = A \cdot \rho_b (r_4 + r_5 + r_6) \quad (19)$$

$$dF_{H_2}/dl = -A \cdot \rho_b (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6) \quad (20)$$

donde:  $A$  es el área de la sección transversal del reactor y  $\rho_b$  es la densidad del lecho.

#### CAÍDA DE PRESIÓN

En estudios previos de hidrogenación selectiva de BD (Bressa *et al.* 1998) se modeló un reactor incluyendo cálculos de caída de presión usando la correlación de Larkins *et al.* (1961). En el presente trabajo, se comparan tres modelos recomendados por Ramachandran & Chaudhari (1983) para la caída de presión en *TBR*, identificados como Sato 1 y 2 (Sato *et al.* 1973) y Midoux (Midoux *et al.* 1976), los cuales a su vez son comparados con el modelo de Larkins *et al.* (1961). Todos estos modelos usan la ecuación de Ergun (Ec. (21)) para determinar la caída de presión que se produciría por unidad de longitud del reactor si cada fase circulara sola por el lecho catalítico, dependiente de su densidad, viscosidad y velocidad superficial de flujo:

$$\Delta P = \frac{150 \cdot (1 - \epsilon_B)^2}{\epsilon_B^3} \cdot \frac{u \mu}{d_p^2} + \frac{1,75 \cdot (1 - \epsilon_B)}{\epsilon_B^3} \cdot \frac{u^2 \cdot \rho}{d_p^2} \quad (21)$$

Para el flujo simultáneo de ambas fases, la caída de presión se obtiene como una función de estas hipotéticas pérdidas “monofásicas”. Las expresiones para las correlaciones ya mencionadas son:

- Larkins ( $0,05 < \chi < 30$ )

$$\log\left(\frac{\Delta P_{G,L}}{\Delta P_L + \Delta P_G}\right) = \frac{0,416}{0,666 + (\log X)^2} \quad (22)$$

- Sato 1 ( $0,1 < \chi < 20$ )

$$\log\left(\frac{\Delta P_{G,L}}{\Delta P_L + \Delta P_G}\right) = \frac{0,70}{1 + \left(\log\left(\frac{X}{1,2}\right)\right)^2} \quad (23)$$

- Sato 2 ( $0,1 < \chi < 20$ )

$$\left(\frac{\Delta P_{G,L}}{\Delta P_L}\right)^{0,5} = 1,3 + 1,85 \cdot \chi^{-0,85} \quad (24)$$

- Midoux ( $0,1 < \chi < 80$ )

$$\left(\frac{\Delta P_{G,L}}{\Delta P_L}\right)^{0,5} = 1 + \frac{1}{\chi} + 1,14 \cdot \chi^{-0,54} \quad (25)$$

donde:  $\chi$  es el parámetro de Lockhart – Martinelli (Ramachandran & Chaudhari, 1983),

$$\chi = \left(\frac{\Delta P_L}{\Delta P_G}\right)^{0,5} \quad (26)$$

Como el reactor está en posición vertical, la caída de presión incluye además la contribución de la presión hidrostática ( $P_s$ ) (Bressa *et al.* 2003b)

$$dP/dl = \Delta P_{G,L} + P_s \quad (27)$$

donde:

$$P_s = 9,81 \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_B} \cdot \rho_L + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_B} \cdot \rho_G \right) \quad (28)$$

$$\varepsilon_L = \varepsilon_B - 0,28 \frac{u_G}{u_L + u_G} \quad (29)$$

Algunos autores han cuestionado la validez de la Ec. (28), porque solo una fracción del líquido retenido en el empaque contribuye al cabezal de presión, ya que la mayor parte está sostenido por el lecho mismo (Reiss, 1967; Satterfield, 1975). El término hidrostático, de todos modos, representa una contribución secundaria en la mayoría de los casos.

### PROCEDIMIENTO DE RESOLUCIÓN

Las ecuaciones diferenciales de balance de materia y cantidad de movimiento se integran usando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, dividiendo el reactor en 1000 elementos diferenciales (Figuras 2 y 3). En este trabajo, se supone que los flujos de gas y líquido entran al reactor en

equilibrio termodinámico; así, las composiciones y flujos en ambas fases a la entrada del reactor ( $x_{j0}, L_{j0}, y_{j0}, G_{j0}$ ) se determinan a través de un cálculo de separación *flash* de la alimentación global. Para cada subsiguiente elemento diferencial de longitud de reactor, se llevan a cabo los siguientes cálculos:

- Con los flujos, composiciones y propiedades de líquido y gas de entrada al elemento, se resuelve el balance de cantidad de movimiento para determinar la presión de salida  $P_i$ .
- Con el flujo y composición de la corriente líquida de entrada, se resuelve el sistema de ecuaciones de balance de materia y velocidades de reacción ( $R_i$ ) para determinar los nuevos flujos resultantes del conjunto de reacciones.
- Se calcula el flujo y composición global de la mezcla bifásica que sale del elemento, como una combinación de la corriente líquida ( $L_i$ ) obtenida luego de la reacción, y de la corriente de gas de entrada ( $G_{i-1}$ ).
- Finalmente, la mezcla bifásica se somete a una separación *flash* isentálpica ( $F_i$ ) para determinar las nuevas condiciones de equilibrio: temperatura (que ha cambiado como consecuencia de las reacciones exotérmicas), flujos y composiciones de gas y líquido a la salida del elemento ( $x_{ji}, L_{ji}, y_{ji}, G_{ji}$ ), que constituirán la entrada al siguiente diferencial de reactor.

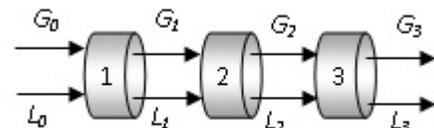


Figura 2. Esquema simplificado del reactor

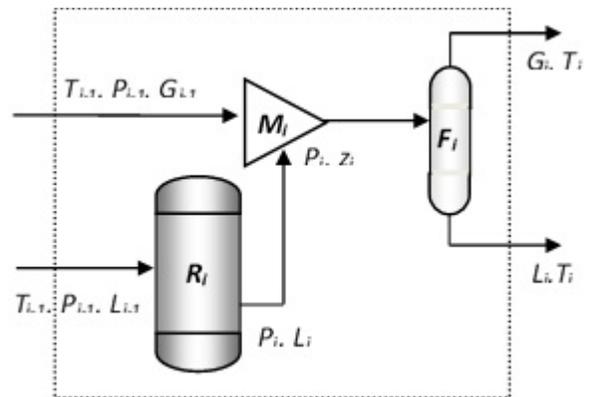


Figura 3. Estructura interna para cálculos en cada elemento de reactor

## BALANCE DE ENERGÍA

La ecuación de balance de energía en el  $i$ -ésimo diferencial de reactor es:

$$L_{i-1} \cdot H_{L_{i-1}} + G_{i-1} \cdot H_{G_{i-1}} = L_i H_{L_i} + G_i H_{G_i} \quad (30)$$

Esta ecuación es implícita en la temperatura de salida, y se resuelve numéricamente para cada elemento de reactor conjuntamente con las ecuaciones de equilibrio de fases líquido-vapor. Las entalpías ( $H$ ) son calculadas como la suma de la entalpía de gas ideal y la residual. Para contabilizar implícitamente las entalpías (calores) de reacción, se toma como valor de referencia para cada componente su entalpía de formación en estado estándar. La entalpía residual se determina dependiendo de la ecuación de estado (Ecs. (31)-(33)).

### Peng-Robinson

$$H^R = RT \left[ Z - 1 - \left( \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( 1 - \frac{d \ln a}{d \ln T} \right) \ln \left( \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \right) \right] \quad (31)$$

### Redlich-Kwong

$$H^R = RT \left[ Z - 1 - \left( \frac{A}{B} \left( 1 - \frac{d \ln a}{d \ln T} \right) \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \right] \quad (32)$$

donde:  $a$  y  $b$  son los coeficientes de atracción y repulsión de la ecuación de estado respectivamente y,

$$Z = \frac{P_v}{RT}, \quad A = a \frac{P}{(RT)^2}, \quad B = b \frac{P}{RT} \quad (33)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el modelo anteriormente descrito, se estudió el comportamiento del reactor a las condiciones base listadas en la Tabla 1, usando los métodos COSTALD y UNIFAC-VISCO para los respectivos cálculos de densidad y viscosidad de la mezcla. En un primer análisis, se implementó el balance de energía sin caída de presión y se compararon los resultados con los del modelo isotérmico (Rodríguez, 2010). Seguidamente, se incorporó el balance de momento para estimar la caída de presión dentro del reactor y su influencia en la conducta del proceso. Finalmente, se evaluaron los efectos de los modelos de predicción de equilibrio y propiedades termofísicas, y de las condiciones de operación (composición de carga, temperatura, presión, relación solvente/carga a la entrada del reactor) sobre los resultados de la simulación.

Como se ha mencionado, el objetivo usual del proceso industrial es hidrogenar el BD presente en la corriente, con la mínima pérdida del 1BE por las reacciones de isomerización o de hidrogenación a BA. En este sentido, la discusión de los resultados se orienta hacia la obtención de conversiones altas de BD y bajas de 1BE, que en todo caso debería producir tBE y cBE, más que BA por hidrogenación completa. Teniendo en cuenta que la corriente de alimentación al reactor podría en general contener cualquiera de estos compuestos (y no solo BD, 1BE y BA como en la Tabla 1), cuantificamos aquí el rendimiento hacia cada componente como la fracción de BD hidrogenado que se convierte en dicha especie, ya sea directamente o por medio de la red de isomerización e hidrogenación de los butenos:

$$S_j = -(F_j - F_j^0) / (F_{BD} - F_{BD}^0) \quad (34)$$

donde:  $j = 1BE, cBE, tBE$  o  $BA$ , y el superíndice “0” denota los valores de entrada al reactor. El balance global de carbono (todo el carbono del BD hidrogenado debe salir en alguno de los otros hidrocarburos, como se ve al sumar las Ecs. (15) a (19)) impone la restricción:

$$\sum_{j=1}^4 S_j = 1 \quad (35)$$

Los rendimientos hacia los productos pueden calcularse en cualquier posición axial del reactor, no solo a la salida, y de hecho es importante analizar su evolución a lo largo del mismo. En el caso “ideal”, si todo el BD se hidrogenara a 1BE sin pérdida alguna de éste, el rendimiento  $S_{1BE}$  sería igual a la unidad, y las restantes serían nulas, lo que avala el sentido físico de la Ec. (34). Introduciendo también la definición habitual de las conversiones fraccionales, como:

$$S_j = (\xi_j F_j^0) / (\xi_{BD} F_{BD}^0) \quad (36)$$

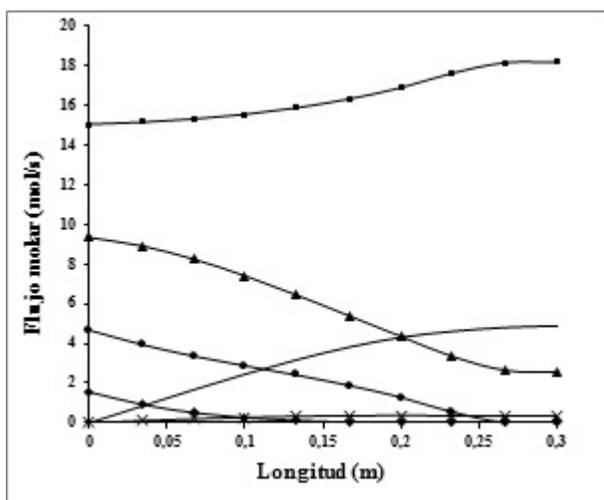
aunque esta expresión sólo tiene sentido si el componente está presente en la corriente de entrada. Finalmente, es preciso acotar que el rendimiento de 1BE puede ser negativo, si no sólo se hidrogena o isomeriza todo el 1BE generado por reacción del BD sino además parte del alimentado, es decir, si el flujo de salida es menor que el de entrada. En dicho caso, la suma de los restantes rendimientos (y eventualmente el valor individual para alguno de los componentes) será mayor que la unidad, ya que los productos provienen no solo de la conversión del BD, sino también de parte del 1BE.

## SIMULACIÓN DEL REACTOR

Los resultados de las simulaciones a las condiciones base (Tabla 1) para un reactor isotérmico (modelo A) y los obtenidos incorporando el balance de energía (modelo B) se muestran en la Tabla 4 y Figura 4. Se observan importantes diferencias en los resultados de los modelos comparados. Para el caso isotérmico, BD e hidrógeno se consumen totalmente a una longitud del reactor de 0,263 m (Figura 4). Por contraste, en el modelo adiabático se obtiene un incremento en la temperatura  $\Delta T = 56$  K a longitudes pequeñas del reactor (0,15 m) con menores conversiones de los reactivos y selectividades hacia los productos (Tabla 4). Para longitudes mayores de 0,15 m se producen incrementos bruscos en la temperatura, problemas que son típicos de procesos reactivos exotérmicos (Froment & Bischoff, 1990), causando la vaporización completa de la mezcla por efecto de las altas temperaturas y deteniendo por ende la reacción. Estas diferencias en los resultados evidencian la importancia de incorporar el balance de energía en el modelo.

**Tabla 4.** Rendimiento y conversión para dos modelos diferentes del reactor con  $T_0=313$  K,  $P_0=1200$  kPa y tol/carga = 1

Modelo (longitud)	Rendimiento (S)			Conversión (%)		
	cBE	tBE	BA	H2	BD	1BE
A (0,263m)	0,223	3,07	1,99	100	100	72,4
B (0,15 m)	0,272	2,23	0,667	52,3	94,1	34,1



**Figura 4.** Flujo molar de los componentes dentro del reactor a las condiciones base para el modelo isotérmico: (--) BD, (▲) IBE, (■) BA, (x) cBE, (▲) tBE, (●) H<sub>2</sub>

Cabe destacar que para estas simulaciones se supuso el mismo caudal de alimentación de hidrocarburos, 1433 bbl/d, usado por Bressa *et al.* (2003b) en su estudio para un reactor de las dimensiones descritas. En el presente estudio, a pesar de que se produjo la vaporización total de los compuestos, se obtuvieron conversiones altas de BD a una longitud del reactor (0,15 m) mucho menor que la reportada por los citados autores (2,2 m). Resultados similares (conversión completa a una distancia corta de la entrada) para un modelo de reactor algo diferente, fueron obtenidos por Ardiaca *et al.* (2001) donde el H<sub>2</sub> se consume completamente a una longitud de reactor de 0,2 m.

Para los análisis posteriores, se incrementó el caudal de entrada de los hidrocarburos a fin de obtener un reactor de mayor longitud (que tenga forma tubular) antes de que se produzca el incremento brusco de la temperatura, pero poniendo especial cuidado en la caída de presión.

Al incorporar el balance de momento para estimar la caída de presión, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 5 y Figura 5 para un caudal de entrada de hidrocarburos de 7000 bbl/d.

**Tabla 5.** Condiciones de salida del reactor de hidrogenación con  $T_0=313$  K,  $P_0=1200$  kPa y tol/carga = 1

Condición de salida	Valor
Temperatura (K)	360,3
Presión(kPa)	1144
<i>Conversión(%)</i>	
BD	88,8
H <sub>2</sub>	43,9
1BE	25,9
<i>Selectividad</i>	
cBE	0,0134
tBE	0,1215
BA	1,563

Como se observa en la Tabla 5, se obtuvieron conversiones altas de BD (88,8 %) con bajas conversiones de 1BE (25,9 %) a una longitud del reactor de 0,6 m. Se obtuvo una caída de presión de 56 kPa. Se observa un incremento en la temperatura dentro del reactor debido a las reacciones exotérmicas. A una distancia de 0,6 m desde la entrada la temperatura es de 360,3 K, pero crece rápidamente y a longitudes mayores que 0,65 m se presentan altas temperaturas (Figura 5), en exceso de 410 K, que ocasionan la vaporización de la mezcla y la consiguiente extinción de la reacción.

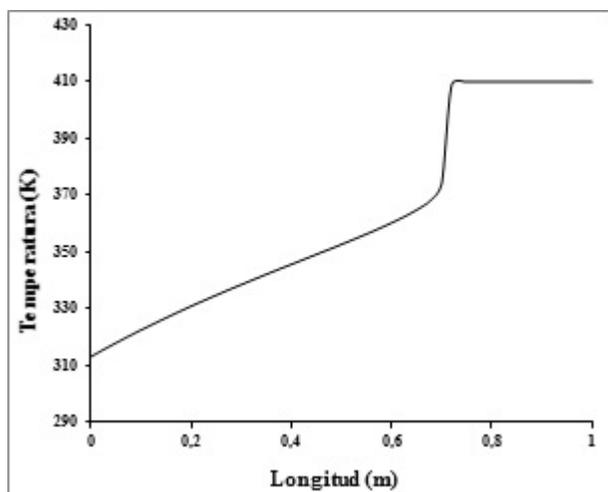


Figura 5. Temperatura (K) vs. longitud del reactor (m) a las condiciones base

En las Figuras 6, 7 y 8 se muestran el cambio en los flujos de los compuestos, las velocidades de reacción y el rendimiento hacia los productos respectivamente. Se observa que el BD se consume a una distancia corta (Figura 6), debido a que es una fracción pequeña de la corriente de entrada y su tasa de hidrogenación es rápida (Figura 7). Esto trae como resultado conversiones altas de BD a la salida del reactor (0,6 m). De las tres reacciones que consumen BD, la más rápida es la que genera 1BE, y la más lenta es la que produce cBE (Figura 7), como se ve de las Ecs. (1) - (3) con  $k_1 > k_3 > k_2$  según la Tabla 2. Un catalizador altamente selectivo debería fomentar la adsorción preferencial de BD en los sitios activos, de forma que las olefinas (y en particular el 1BE) no tuvieran acceso a los mismos sino hasta después de consumido totalmente el BD (y la detención de la reacción en ese punto arrojaría una selectividad “ideal”). La Figura 6 no refleja una conducta de esta naturaleza, porque hay un descenso sostenido en el flujo molar de 1BE desde el mismo punto de entrada, lo que indica que su tasa de producción desde BD ( $r_1$ ) es inferior a la tasa de consumo en las reacciones de isomerización ( $r_7$  y  $r_8$ ) e hidrogenación ( $r_4$ ) siendo mayor la velocidad de reacción de isomerización (Figura 7) a tBE ( $r_8$ ). No es posible determinar si esta predicción refleja acertadamente las propiedades del catalizador empleado, o es consecuencia de limitaciones en el modelo cinético, en especial la alta incertidumbre estadística asociada con algunas de las constantes de reacción (Ardiacá *et al.* 2001). En todo caso, la pérdida neta de 1BE en el proceso coincide con los resultados reportados en el estudio de Bressa *et al.* (2003b).

Finalmente, la producción de tBE es mayor que la de los otros isómeros y se mantiene así a lo largo del reactor

debido a que es el isómero más estable. Se observa un ligero aumento del flujo de BA producto de las reacciones de hidrogenación de los butenos (1BE, cBE, tBE), especialmente la hidrogenación de tBE ( $r_6$ ) que resultó ser más rápida que las hidrogenaciones de los otros dos isómeros (Figura 7).

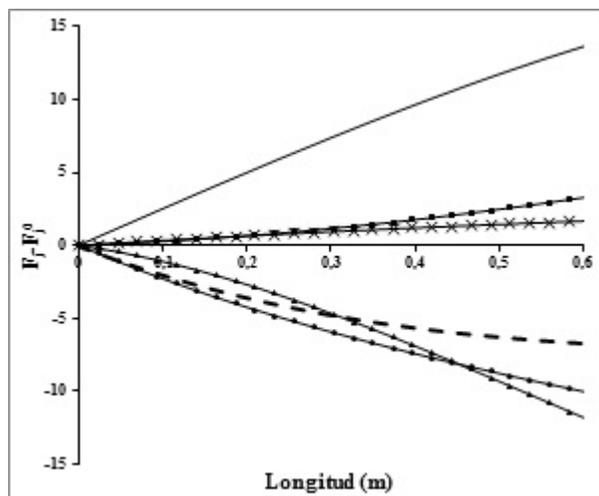


Figura 6. Cambios en el flujo molar de los componentes dentro del reactor a las condiciones base: (--) BD, (▲) 1BE, (■) BA, (x) cBE, (—) tBE, (●)  $H_2$

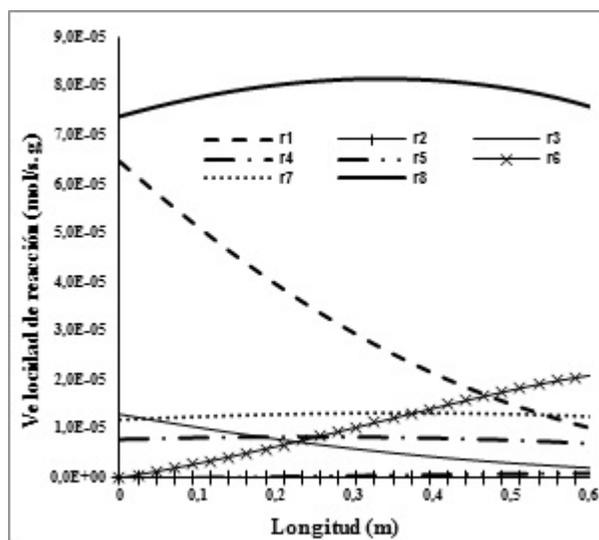
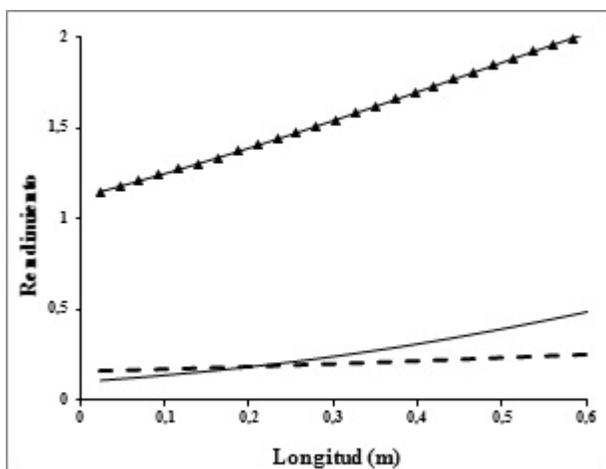


Figura 7. Velocidades de reacción en función de la longitud del reactor a las condiciones base

Por otro lado, como se ha mencionado antes, la alimentación consiste básicamente en 1BE y BA, con bajas cantidades de BD. Por ello, como se evidencia en la Figura 7, la reacción predominante es la de isomerización de 1BE a tBE ( $r_8$ ) y el rendimiento hacia tBE es mayor que hacia el resto de los productos (BA y cBE) (Figura 8). Las reacciones de hidrogenación de BD a cBE ( $r_2$ ) y su posterior hidrogenación a BA ( $r_3$ ) son las más lentas en el proceso.

El rendimiento hacia BA crece ligeramente a lo largo del reactor, debido principalmente a la hidrogenación de tBE, cuya velocidad de butanación aumenta ( $r_6$ ) en mayor proporción que las de 1BE y cBE, que son virtualmente invariables a lo largo del reactor.



**Figura 8.** Rendimiento hacia los productos tBE(▲), cBE (---) y BA (—) vs. longitud del reactor (m) a las condiciones base

#### ESTUDIO DE LOS MODELOS PARA CAÍDA DE PRESIÓN

Se estimó la presión de salida y caída de presión dentro del reactor con las correlaciones de Sato *et al.* (1973), Ecs. (24) y (25), y de Midoux *et al.* (1976), Ec. (26), y estos resultados se compararon con los obtenidos con la correlación de Larkins *et al.* (1961). Como se observa en la Tabla 6, las desviaciones con respecto al modelo de Larkins *et al.* se encuentran aproximadamente entre 21% (Midoux) y 43% (Sato 1). Estas diferencias son típicas de las correlaciones en todo su rango de validez, y se consideran razonables en atención a la dispersión de los datos experimentales en los cuales están basadas, que es típicamente del orden de 20% (Midoux *et al.* 1976). Como ya se ha dicho, el modelo de Larkins *et al.* (1961) recomendado por Ramachandran & Chaudhari (1983), fue el método usado por Bressa *et al.* (1998) en un estudio de la hidrogenación selectiva de BD, en el cual se reporta una caída de presión  $\Delta P = 73$  kPa. Aunque en el presente trabajo la cinética y condiciones de operación no son idénticas a las usadas por dichos autores, los resultados coinciden en orden de magnitud, por lo cual se consideran aceptables. Como también se ha mencionado, la inclusión del término hidrostático en la Ec. (28) conduce posiblemente a una sobreestimación de la pérdida de presión, de forma que resulta procedente adoptar los valores más bajos. Coincidiendo por tanto con la opinión de los autores antes citados, se selecciona el modelo de Larkins *et al.* (1961) para los cálculos hidrodinámicos en el reactor. Resulta instructivo en todo caso apreciar la magnitud de la

incertidumbre asociada con estas correlaciones empleadas habitualmente para predecir pérdidas de presión en flujo bifásico en lechos fijos.

**Tabla 6.** Comparación entre los modelos de Sato 1, Sato 2 y Midoux *et al.* (1976) para caída de presión y el modelo de Larkins *et al.* (1976)

Modelo	P(kPa)	$\Delta P$ (kPa)	Desviación (%)
Larkins <i>et al.</i>	1144	56	-
Sato 1	1120	80	42,9
Sato 2	1126	74	32,1
Midoux	1132	68	21,4

#### INFLUENCIA DE LOS MODELOS DE EQUILIBRIO Y PROPIEDADES TERMOFÍSICAS.

Bressa *et al.* (2003b) reportaron que la velocidad de hidrogenación presenta una dependencia relativamente alta de la concentración de hidrógeno disuelto. Para evaluar la sensibilidad de la conducta predicha del reactor con respecto a la selección de los modelos de equilibrio y de cálculos de propiedades termodinámicas y de transporte, se compararon las ecuaciones RKS y PRSV para el equilibrio, COSTALD y RACKETT para la densidad de la mezcla líquida, y UNIFAC y API para la viscosidad de la mezcla líquida (Tablas 7, 8 y 9).

**Tabla 7.** Comparación de los modelos de equilibrio líquido-vapor

Modelo	Condiciones iniciales		Conversión (%)			Condiciones finales	
	$X_{BD}$ (%)	$X_{H_2}$ (%)	BD	$H_2$	1BE	P (kPa)	T (K)
PRSV	2,93	0,50	88,8	43,9	25,9	1144,0	360,3
RKS	2,92	0,54	90,1	45,9	27,3	1144,0	361,3

**Tabla 8.** Comparación de los modelos de densidad de la mezcla líquida

Modelo	Condiciones iniciales	Conversión (%)			Condiciones finales	
	$\rho_{L0}$ (kmol/m <sup>3</sup> )	BD	$H_2$	1BE	P (kPa)	T (K)
COSTALD	9,6995	88,8	43,9	25,9	1144,0	360,3
RACKETT	9,7075	88,9	43,9	25,8	1144,0	360,2

Los resultados listados en las Tablas 7, 8 y 9 demuestran que el efecto del intercambio de modelos es despreciable, especialmente en cuanto a la estimación de densidades y viscosidades. Sólo la elección de la ecuación de estado tiene una leve influencia, porque se altera ligeramente la

predicción de la solubilidad de H<sub>2</sub> en la fase líquida. El efecto es en todo caso de muy pequeña magnitud.

**Tabla 9.** Comparación de los modelos de viscosidad de la mezcla líquida

Modelo	Condiciones iniciales	Conversión (%)			Condiciones finales	
	$\mu_{L0}$ (Pa.s)	BD	H <sub>2</sub>	1BE	P (kPa)	T (K)
UNIFAC	2,967x10-4	88,8	43,9	25,9	1144,0	360,3
API	2,732 x10-4	88,8	43,9	25,9	1144,0	360,3

**EFEECTO DE LOS CAMBIOS EN LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN**

Otras variables importantes en el desempeño del reactor corresponden a las condiciones de la corriente de entrada al reactor (temperatura  $T_0$ , presión  $P_0$  y relación solvente/alimentación). Se estudió el efecto predicho de sus cambios en la conversión de BD, 1BE e hidrógeno y en el rendimiento de los productos. Para ello se simuló el reactor adiabático con caída de presión variando un parámetro a la vez, dentro un rango restringido, y manteniendo fijas las demás variables en sus valores base.

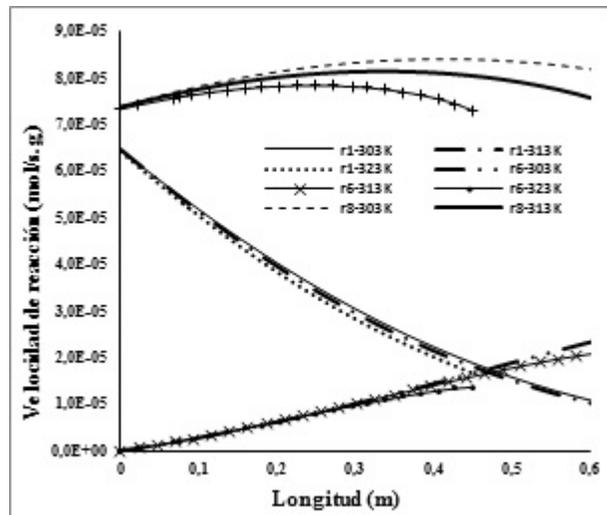
Los resultados para variaciones de la temperatura de entrada en un rango  $313 \leq T_0 \leq 323$  K se muestran en las Tablas 10 y 11 y en la Figura 9.

**Tabla 10.** Conversión vs. temperatura de entrada a  $P_0 = 1200$  kPa, Tolueno/carga = 1, H<sub>2</sub>/BD = 3

T <sub>0</sub> (K)	Longitud (m)	Conversión (salida)			Conversión (0,45 m)		
		BD	H <sub>2</sub>	1BE	BD	H <sub>2</sub>	1BE
303	0,94	97,8	62,8	44,9	79,0	35,5	17,7
313	0,65	88,8	43,9	25,9	79,0	35,4	17,7
323	0,45	78,9	35,2	17,5	78,9	35,2	17,5

**Tabla 11.** Rendimiento hacia los productos vs. temperatura de entrada a una longitud del reactor de 0,45 m

T <sub>0</sub> (K)	x <sub>H2L0</sub> (%)	Rendimiento			Condiciones finales		
		cBE	tBE	BA	P (kPa)	T(K)	1BE
303	0,510	0,214	1,78	0,347	1163	337,6	17,7
313	0,504	0,221	1,79	0,357	1160	349,2	17,7
323	0,497	0,224	1,76	0,338	1154	365,1	17,5



**Figura 9.** Efecto de la temperatura de entrada sobre las velocidades hidrogenación de BD ( $r_1$ ) y tBE ( $r_6$ ) e isomerización de 1BE ( $r_8$ )

Como se mencionó anteriormente, a cierta distancia “crítica” de la entrada del reactor (que depende de las condiciones de operación) el aumento de la temperatura ocasiona la vaporización total del líquido, y la reacción se detiene. En la Tabla 10 puede verse que esta longitud se hace menor conforme se incrementa la temperatura de la alimentación. Se presentan los resultados de conversión para dicha longitud (salida del reactor) a las tres temperaturas estudiadas, y también para la menor de las tres longitudes obtenidas, de forma de tener una base común para efectuar las comparaciones. De igual manera, se reportan en la Figura 9 las velocidades de hidrogenación de BD a 1BE ( $r_1$ ), hidrogenación de tBE ( $r_6$ ) e isomerización de 1BE a tBE ( $r_8$ ), y en la Tabla 11 los rendimientos, presiones y temperaturas para las tres temperaturas de entrada, pero evaluadas todas a la misma distancia.

Se observa (Tabla 10) que al disminuir la temperatura de entrada se obtienen, en general, mayores conversiones de los reactivos (BD, H<sub>2</sub> y 1BE). Esto ocurre porque, con la alimentación más fría, se requiere mayor evolución de calor para alcanzar la temperatura de vaporización de la mezcla líquida, lo cual implica mayor tiempo de residencia y por ende mayores longitudes del reactor.

A una misma distancia de la entrada (0,45 m), se observa una leve disminución de las conversiones de BD, H<sub>2</sub> y 1BE con el incremento en la temperatura de entrada. Como las constantes cinéticas en el modelo de Ardiaca *et al.* (2001) tienen los valores dados en la Tabla 2, independientes de la temperatura, el cambio de esta variable no altera las velocidades de reacción predichas (lo cual es irreal, pero inherente al modelo). La influencia de la temperatura, por lo

tanto, solo puede manifestarse a través de las predicciones de equilibrio, tanto de fases como de isomerización de los butenos. Por una parte, el aumento de temperatura incrementa la fracción vaporizada de la mezcla, y reduce la solubilidad del  $H_2$  en la fase líquida, como se ve de la Tabla 10. Las velocidades de hidrogenación por ende se reducen, lo cual se refleja en una menor producción de BA. Por otra parte, como las reacciones de isomerización son reversibles y exotérmicas en la secuencia  $1BE \rightarrow cBE \rightarrow tBE$  (efecto que sí está incluido en las energías de Gibbs de reacción dadas por Vogé & May, 1946), el incremento de temperatura desplaza los equilibrios hacia cBE y en especial 1BE (Figura 9), disminuyendo su conversión y también el rendimiento hacia tBE.

Los efectos del cambio de la presión de entrada se muestran en las Tablas 12 y 13. El aumento de la presión de entrada es otra opción (en lugar de disminuir la temperatura, como se hizo anteriormente) para evitar en la medida de lo posible la desaparición de la fase líquida dentro del reactor. Por ello se varió este parámetro  $P_0$  en el rango  $1200 \leq P_0 \leq 1600$  kPa. Como puede verse en la Tabla 12, esto hizo posible mantener activa la reacción para longitudes de reactor de hasta 1 m a la presión más alta, incrementando el tiempo de residencia y generando con ello mayores conversiones de salida.

**Tabla 12.** Conversión vs. presión de entrada a  $T_0 = 313$  K, Tolueno/carga = 1,  $H_2/BD = 3$

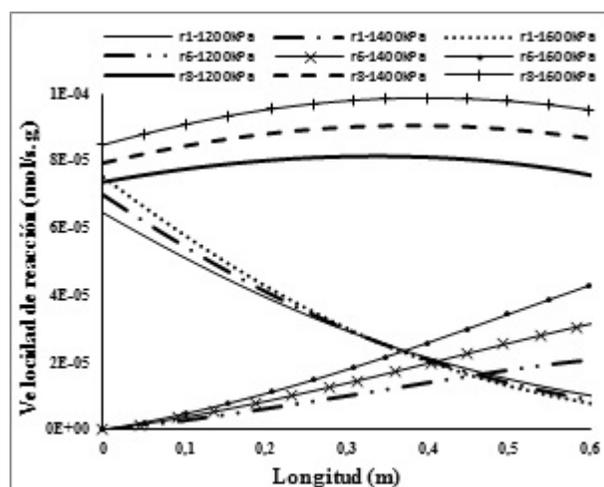
$P_0$ (kPa)	Longitud (m)	Conversión (salida)			Conversión (0,6 m)		
		BD	$H_2$	1BE	BD	$H_2$	1BE
1200	0,6	88,8	43,9	25,9	88,8	43,9	25,9
1400	0,9	98,5	69,9	48,3	91,9	49,9	30,1
1600	1	99,7	92,3	60,7	94,0	55,7	33,8

**Tabla 13.** Rendimiento hacia los productos vs. presión de entrada a una longitud del reactor de 0,6 m

$P_0$ (kPa)	$x_{H_2L_0}$	Rendimiento			Condiciones finales		
		cBE	tBE	BA	P (kPa)	T(K)	1BE
1200	0,504	0,246	2,02	0,485	1144	360,3	17,7
1400	0,606	0,254	2,08	0,628	1351	360,8	17,7
1600	0,707	0,260	2,12	0,777	1556	363,3	17,5

Para una misma distancia de 0,6 m desde la entrada, correspondiente a la longitud crítica para la presión más baja, se observó que un incremento en la presión favorece la disolución de hidrógeno en la fase líquida (Tabla 13). Aquí se pone de manifiesto la importancia de esta concentración, ya que como puede verse aumentan los

rendimientos hacia los isómeros cBE y tBE, se incrementan las conversiones, y en consecuencia también la temperatura debido a la exotermicidad del proceso. Aunque los equilibrios de isomerización no dependen de la presión, este incremento secundario de temperatura debería inducir un desplazamiento hacia 1BE, tal como en el caso anterior. El hecho de que se observe justamente lo contrario muestra que el rol predominante lo tiene la solubilidad del hidrógeno porque se incrementan las velocidades de reacción con el incremento de la presión (Figura 10). Sin embargo, el resultado neto no debe juzgarse solamente por la mayor conversión de BD, porque al mismo tiempo se promueven las reacciones de hidrogenación del 1BE, es decir sus pérdidas, como se ve de su mayor conversión y de la mayor selectividad hacia BA por hidrogenación completa. Dicho en otros términos, en este caso la cinética predomina sobre el equilibrio.



**Figura 10.** Efecto de la presión de entrada sobre las velocidades hidrogenación de BD ( $r_1$ ) y tBE ( $r_5$ ) e isomerización de 1BE ( $r_8$ )

Finalmente, el efecto de la relación solvente/carga se muestra en las Tablas 14 y 15.

**Tabla 14.** Conversión vs. relación tolueno/carga de entrada a  $T_0 = 313$  K,  $P_0 = 1200$  kPa,  $H_2/BD = 3$

Tol/ carga	Longitud (m)	Conversión (salida)			Conversión (0,6 m)		
		BD	$H_2$	1BE	BD	$H_2$	1BE
0	0,8	86,1	39,9	22,8	86,1	39,9	22,8
1	0,6	88,8	43,9	25,9	88,8	43,9	25,9
2	1,2	99,7	86,2	62,4	89,1	44,1	26,3

En la práctica, el solvente tiene la misión de competir con el 1BE por los sitios activos del catalizador, interfiriendo con la adsorción de este y por lo tanto con su ulterior hidrogenación; por ello, debe buscarse un solvente cuya

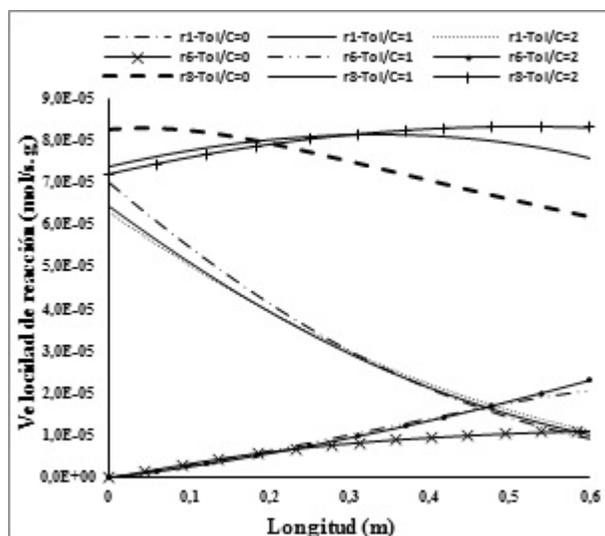
fuerza de adsorción sea inferior a la de BD pero superior a la de 1BE. Este aspecto fisicoquímico no está tomado en cuenta en el modelo cinético de Ardiaca *et al.* (2001). Para los fines del presente estudio, la adición del solvente influye en la solubilidad del hidrógeno, y en la inercia térmica del líquido, ayudando a amortiguar los cambios de temperatura resultantes del calor de reacción.

Se observa de la Tabla 14 que a medida de que se incrementa el flujo de solvente la longitud crítica se hace mayor, es decir que la mayor masa de líquido cumple su rol moderador de la temperatura, permitiendo un incremento sustancial en las conversiones. Este efecto es también evidente cuando se comparan las conversiones (Tabla 14) y rendimientos (Tabla 15) para una misma distancia.

**Tabla 15.** Rendimiento hacia los productos vs. relación tolueno/carga de entrada para una longitud del reactor de 0,6 m

Tol/ carga	$x_{H_2L_0}$ (%)	Rendimiento			Condiciones finales		
		cBE	tBE	BA	P (kPa)	T(K)	1BE
0	0,658	0,223	1,87	0,358	1146	348,7	17,7
1	0,504	0,246	2,02	0,485	1144	360,3	17,7
2	0,480	0,234	2,05	0,485	1109	335,3	17,5

Dada la complejidad del conjunto de reacciones, estos resultados no tienen una explicación obvia. La adición del solvente reduce las concentraciones de todos los hidrocarburos en la fase líquida, pero esto tiene dos efectos contrapuestos sobre la conversión de 1BE, ya que por una parte se reduce la tasa de producción a partir de BD y por la otra se reduce también su consumo por hidrogenación a BA. La Figura 11 presenta evidencia de este efecto mixto, ya que las velocidades de reacción se modifican en un sentido (por ejemplo, aumentando) en la zona inicial del reactor, y luego en el sentido opuesto (por ejemplo, disminuyendo) más hacia adentro del mismo. Más aun, los resultados en la Tabla 15 muestran que, desde el punto de vista de solubilidad del hidrógeno, la adición de tolueno resulta contraproducente, porque reduce su concentración en fase líquida. Es posible, por lo tanto, que el factor dominante sea simplemente el incremento de tiempo de residencia posibilitado por la menor elevación de temperatura de la mezcla reactiva. Recientemente, el efecto positivo del tolueno como solvente ha sido confirmado experimentalmente por Lozano *et al.* (2013). Por cuanto respecta a la selectividad del proceso, vale decir la relación entre conversión de BD y pérdidas de 1BE, la Tabla 15 sugiere que la relación tolueno/carga debería fijarse en un valor intermedio, ya que un valor demasiado alto acrecienta mucho más las pérdidas de 1BE que la conversión de BD.



**Figura 11.** Efecto de la relación Tolueno/Carga de entrada sobre las velocidades hidrogenación de BD ( $r_B$ ) y tBE ( $r_t$ ) e isomerización de 1BE ( $r_s$ )

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se ha presentado un modelo matemático para un reactor adiabático de tipo *trickle bed* para hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de otros compuestos C4 y de un solvente aromático. El modelo incluye los balances de energía y de cantidad de movimiento, y supone que las fases fluidas se encuentran en equilibrio mecánico, térmico y composicional. Se exploraron diferentes métodos de estimación y predicción de las propiedades termofísicas, el equilibrio de fases, y la conducta fluidodinámica, y se encontró que las predicciones del modelo no son altamente sensibles a la selección de dichos métodos. La atención futura deberá por lo tanto concentrarse en la cinética de las reacciones, cuya forma detallada dependerá de las propiedades del catalizador utilizado. Los presentes resultados se han basado en una cinética publicada en la literatura, la cual omite algunos efectos importantes, tales como la dependencia térmica de las constantes de reacción, cuyos valores reportados en la literatura son en buena medida tentativos. Estos datos han permitido sin embargo la prueba cuantitativa del modelo a condiciones representativas de operación, y han mostrado que todas sus predicciones son físicamente razonables y acordes a la realidad.

La incorporación de los balances de energía y momento se demostró necesaria para cuantificar los cambios de temperatura y presión a lo largo del reactor, que pueden influir crucialmente en su desempeño, porque limitan la zona reactiva a una longitud “crítica”, por encima de la cual el proceso se extingue por la desaparición de la fase líquida, que es la fase de reacción. Esto a su vez

incide negativamente sobre las conversiones, las cuales disminuyen como consecuencia del menor tiempo de residencia útil. Aunque es tentador atribuir este efecto a la aparición de puntos calientes (“hot spots”) y excursiones de temperatura, problemas típicos asociados a reacciones exotérmicas en lechos empacados, el modelo matemático en su versión actual no incorpora una descripción detallada de los mecanismos que podrían conducir a tales fenómenos, tales como mala irrigación del lecho o estancamiento local del flujo de líquido (Gianetto *et al.* 1978; Eingenberger & Wegerle, 1982; Baussaron *et al.* 2007). Desde el punto de vista puramente de equilibrio, el presente estudio ha mostrado que la presencia de la fase líquida puede sostenerse disminuyendo la temperatura, aumentando la presión o incrementando la relación solvente/carga a la entrada del reactor. Tales decisiones requieren sin embargo un compromiso, ya que junto con el incremento de la conversión de BD aumentan las pérdidas de 1BE. Futuras ampliaciones del modelo deberán también conceder atención a los aspectos irreversibles del proceso, tales como geometría y patrones de flujo, y resistencias locales a la transferencia de calor y de materia entre fases (incluyendo la fase sólida). Avances en esa dirección se encuentran actualmente en desarrollo.

## REFERENCIAS

- ALVES, J. A., BRESSA, S. P., MARTÍNEZ, O. M., BARRETO, G. F. (2004). Selective hydrogenation of 1,3 butadiene: Improvement of selectivity by using additives. *Chem. Eng. J.* 99; pp. 45-51.
- ARDIACA, N. O., BRESSA, S. P., ALVES, J. A., MARTÍNEZ, O. M., BARRETO, G. F. (2001). Experimental procedure for kinetic studies on egg-shell catalysts: the case of liquid phase hydrogenation of 1,3-butadiene and n-butenes on commercial Pd catalysts. *Catal. Today* 64; pp. 205-215.
- BAUSSARON, L., JULCOUR-LEBIGUE, C., BOYER, C., WILHELM, A. M., DELMAS, H. (2007). Effect of partial wetting on liquid/solid mass transfer in trickle bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* 62; pp. 7020-7025.
- BOITIAUX, J. P., COSYNS, J., ROBERT, E. (1987). Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in liquid phase on palladium, platinum and rhodium catalysts: 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 (2); pp. 193-209.
- BONHOMME, Y., PETRINO, P., CHEVALIER, J. (1994). UNIFAC-VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence. *Chem. Eng. Sci.* 49 (11); pp. 1799-1806.
- BRESSA, S. P., ARDIACA, N. O., MARTÍNEZ, O. M., BARRETO, G. F. (1998). Analysis of operating variables in the catalytic purification of butene-1 in trickle bed. *Chinese J. Chem. Eng.* 6 (2); pp. 103-115.
- BRESSA, S. P., ALVES, J. A., MARTÍNEZ, O. M., BARRETO, G. F. (2003a). Selective hydrogenation of 1-butene rich cuts: The impact of the intraparticle diffusion limitations on the selectivity. *Chem. Eng. Technol.* 26 (7); pp. 783-789.
- BRESSA, S. P., ALVES, J. A., MARIANI, N. J., MARTÍNEZ, O. M., BARRETO, G. F. (2003b). Analysis of operating variables on the performance of a reactor for total hydrogenation of olefins in a C3-C4 stream. *Chem. Eng. J.* 92; pp. 41-54.
- DAUBERT, T. E. & DANNER, R. P. (1992). *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. USA: Hemisphere Publishing Corporation.
- EIGENBERGER, G & WEGERLE, U. (1982). Runaway in an industrial hydrogenation reactor. *ACS Symp. Ser.* 196 (cap. 12); pp. 133-143.
- FROMENT, G. F. & BISCHOFF, K. B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. (2a Ed). Danvers MA: Wiley.
- GALIASSO, R., HERNANDEZ, J., ROJAS, A. (2008). Selective hydrogenation of olefins with mass transfer in a structured packed bed reactor. *Fuel* 87; pp. 3694-3705.
- GIANETTO, A., BALDI, G., SPECCHIA, V., SICARDI, S. (1978). Hydrodynamics and solid-liquid contact effectiveness in trickle-bed reactors. *AIChE J.* 24 (6); pp. 1087-1104.
- HANKINSON, R. & THOMSON, G. A. (1979). A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures. *AIChE J.* 25 (4); pp. 653-663.
- JONES, E. K. (1958). Commercial alkylation of paraffins and aromatics. *Adv. Catal.* 10; pp. 165-195.
- KATANO, S., KATO, H., KAWAI, M., DOMEN, K. (2003). Selective partial hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd(110): Specification of reactant adsorption states and product stability. *J. Chem. Phys. B* 107 (16), pp. 3671-3674.

- KIRSCH, F. W. & SHULL S. E. (1963). Selective hydrogenation of butadiene. *Ind. Eng. Chem Product Res. Dev.* 2 (1); pp. 48-52.
- KOTOV, S. V. KANKAEVA, I. N. (1994). Commercial production and principal trends in the use of 1-butene. *Chem. Technol. Fuels Oils* 30 (5-6); pp. 240-245.
- LARKINS, R. P., WHITE, R. R., JEFFREY, D. W. (1961). Two-phase concurrent flow in packed beds. *AIChE J.* 7 (2); pp. 231-239.
- LOZANO, L., GUERRA, J., CURBELO, S., BRITO, J. L., OLIVERA, C. (2011). Synthesis and characterization of NiPdCe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for selective hydrogenation of 1,3-butadiene. Impregnation conditions study. *Chem. Eng. Trans.* 24; pp. 55-60.
- LOZANO, L., BRITO, J. L., OLIVERA, C., GUERRA, J., CURBELO, S. (2013). Influence of toluene on the catalytic activity of NiPdCe catalyst for selective hydrogenation of 1,3-butadiene. *Fuel* 110; pp. 76-82.
- MIDOUX, N., FAVIER, M., CHARPENTIER, J. C. (1976). Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Japan* 9; pp. 350-356.
- OBENAU, F., DROSTE, W., NEUMEISTER, J. (2011). Butenes, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania (versión online). DOI: 10.1002/14356007.a04\_483.pub2.
- PENG, D.-Y. & ROBINSON, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1); pp. 59-63.
- RACKETT, H. (1970). Equation of state for saturated liquids. *J. Chem. Eng. Data* 15 (4); pp. 514-517.
- RAMACHANDRAN, P. A. & CHAUDHARI, R. V. (1983). Three-phase catalytic reactors. New York: Gordon and Breach. 207-213.
- REISS, L. P. (1967). Cocurrent gas-liquid contacting in packed columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 6 (4); pp. 486-499.
- RODRÍGUEZ, M. J. (2010). Predicción de propiedades termodinámicas y de transporte en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. Trabajo de grado de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.
- SATO, Y., HIROSE, T., TAKAHASHI, F., TODA M. (1973). Pressure loss and liquid holdup in packed bed reactor with cocurrent gas-liquid down flow, *J. Chem. Eng. Japan* 6 (2); pp. 146-152.
- SATTERFIELD, C. N. (1975). Trickle-bed reactors, *AIChE J.* 21 (2); pp. 209-228.
- SOAVE, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation state. *Chem. Eng. Sci.* 27; pp. 1197-1203.
- STRYJEK, R. & VERA, J. H. (1986). An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* 64; pp. 323-333.
- VALDERRAMA, J., CISTERNAS, L., VERGARA, M., BOSSE M. (1990). Binary interaction parameters in cubic equations of state for hydrogen-hydrocarbon mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 45 (1); pp. 49-54.
- VOGE, H. H. & MAY, N. C. (1946). Isomerization equilibria among the n-butenes. *J. Amer. Chem. Soc.* 68; pp. 550-553.
- WEISSERMEL, K. & ARPE, H.-J. (2007). 1,3-Diolefins, en *Industrial Organic Chemistry*, 3a Ed. rev., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania (versión online). DOI: 10.1002/9783527616688.ch5.