



**TESIS DE DOCTORADO
PRESENTADA ANTE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD
NACIONAL DE LA PLATA COMO REQUISITO
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO
ACADÉMICO DE DOCTOR EN INGENIERÍA**

**Nuevas alternativas de reactores catalíticos
para la industria de procesos: Aplicación de
un reactor de membrana a la hidrogenación
selectiva de un corte C4s**

Germán García Colli

Director: Ing. Osvaldo M. Martínez

Co-director: Dr. Guillermo F. Barreto

Sub-director: Dr. Javier A. Alves

Jurado:

Dra. Marisa Pedernera

Dr. Fernando Mariño

Dr. Gerardo Santori

28 de marzo de 2018

AGRADECIMIENTOS

A mis directores Guillermo Barreto, Osvaldo Martínez y Javier Alves, quienes me permitieron realizar esta tesis, especialmente por la dedicación y las enseñanzas ofrecidas durante el desarrollo de la misma.

A mis compañeros del grupo de investigación por la colaboración brindada en las diferentes etapas de esta tesis.

Al Prof. Reinhard Shomäcker por recibirme en su laboratorio.

Al Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata por brindarme el ámbito para realizar esta Tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata por las becas recibidas.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Universidad Nacional de La Plata y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por los subsidios otorgados para la realización de los trabajos de esta Tesis.

1	CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1	PRESENTACIÓN DEL TEMA: REACTORES CATALÍTICOS ALTERNATIVOS / PROCESS INTENSIFICATION.....	1
1.2	GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO DE CORTES DE C4S Y ANTECEDENTES DEL GRUPO DE TRABAJO.....	2
1.3	REACTORES DE MEMBRANA – FLOW-THROUGH.....	5
1.4	OBJETIVOS.....	9
1.5	ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	9
2	MODELO CINÉTICO Y PARÁMETROS ASOCIADOS.....	13
2.1	INTRODUCCIÓN.....	13
2.2	REVISIÓN DE MODELOS CINÉTICO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CORTES DE C4s CON CATALIZADORES DE Pd.....	13
2.3	SISTEMA DE REACCIÓN.....	14
2.4	MECANISMO DE REACCIÓN.....	14
2.4.1	ADSORCIÓN DEL H ₂ Y ESPECIES DONANTES DE HIDRÓGENO.....	15
2.4.2	ADSORCIÓN DEL BY Y FORMACIÓN DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN.....	16
2.4.3	ADSORCIÓN DEL BD Y FORMACIÓN DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN.....	16
2.4.3.1	Adsorción del BE, cBE y tBE y Formación de Intermediarios de Reacción.....	17
2.4.3.2	Mecanismo propuesto.....	18
2.5	OBTENCIÓN DE LAS EXPRESIONES CINÉTICAS.....	18
2.6	EXPRESIONES FINALES SIMPLIFICADAS PARA LA SIMULACIÓN.....	21
2.7	PARÁMETROS CINÉTICOS.....	23
2.8	CONCLUSIONES.....	24
3	DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	25
3.1	INTRODUCCIÓN.....	25
3.2	DESCRIPCIÓN GENERAL.....	25
3.3	DESCRIPCIÓN DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES DEL SISTEMA	28
3.3.1	CONJUNTO DEL VASO DE AGITACIÓN Y ELEMENTOS ASOCIADOS.	28
3.3.2	REACTORES EMPLEADOS.....	30
3.3.2.1	Reactor de lecho fijo (RLF).....	30

3.3.2.2	Micro-reactor (MR) y Reactor de Membrana Catalítica (RMC).....	31
3.3.3	LECHO DE SACRIFICIO.....	35
3.3.4	BOMBA DE RECIRCULACIÓN, SISTEMA DE TUBERÍAS Y TOMA DE MUESTRAS.....	35
3.3.5	LÍNEAS DE ALIMENTACIÓN.....	37
3.3.5.1	Alimentación de gases, H ₂ y N ₂	37
3.3.5.2	Alimentación de butano y propano.....	38
3.3.5.3	Alimentación de hexano.....	38
3.3.6	SUSTANCIAS UTILIZADAS.....	39
3.4	DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.....	40
3.4.1	PROCEDIMIENTO PARA LOS ENSAYOS EN EL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	40
3.4.2	ESQUEMA DE REACCIONES.....	40
3.4.3	ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.....	41
3.4.4	SATURACIÓN DE LA SOLUCIÓN CON HIDRÓGENO.....	42
3.4.5	DESARROLLO DE LAS EXPERIENCIAS.....	43
3.4.6	CONDICIONES OPERATIVAS ESTUDIADAS DURANTE LOS ENSAYOS.....	45
3.5	CONCLUSIONES.....	45
4	PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL MICRO-REACTOR.....	47
4.1	INTRODUCCIÓN.....	47
4.2	SELECCIÓN DEL ARREGLO FINAL DEL SISTEMA CATALÍTICO.....	47
4.3	DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL MR.....	49
4.3.1	EFFECTO DE LA PRESIÓN.....	51
4.3.2	EFFECTO DE LA TEMPERATURA.....	53
4.4	COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL MR Y EL RLF.....	54
4.5	SIMULACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL MR A PARTIR DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS AJUSTADOS EN EL RLF.....	58
4.6	RESULTADOS DEL AJUSTE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL MR.....	61
4.7	VERIFICACIÓN DE LA CONSISTENCIA ENTRE LAS MEDIDAS REALIZADAS EN EL MR Y EL RLF.....	66
4.8	CONCLUSIONES.....	68
5	CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS CATALÍTICAS,	

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL REACTOR DE MEMBRANA CATALÍTICA.....	71
5.1 INTRODUCCIÓN.....	71
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	71
5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	71
5.2.2 ANÁLISIS BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET).....	72
5.2.3 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)...	73
5.2.4 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS).....	74
5.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM).....	75
5.2.6 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).....	76
5.3 ENSAYOS EN EL RMC.....	77
5.3.1 EFECTO DE LA PRESION.....	79
5.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	80
5.4 AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN EL RMC.....	82
5.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL RMC CON EL MR Y EL RLF.....	84
5.6 CONCLUSIONES.....	87
6 MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE MEMBRANA <i>FLOW-THROUGH</i>.....	89
6.1 INTRODUCCIÓN.....	89
6.2 REVISIÓN DE MODELOS DE FTICMR.....	89
6.3 MODELO PARA EL REACTOR DE MEMBRANA..... DERIVACIÓN DE LAS EXPRESIONES PARA LOS FLUJOS EN LOS POROS.....	91
6.3.1 BALANCES DE MATERIA POR COMPONENTE EN LOS POROS.....	94
6.3.2 VELOCIDADES CATALÍTICAS DE CONSUMO.....	97
6.3.3 BALANCES DE ENERGÍA EN LOS POROS Y EN LA MATRIZ DE LA MEMBRANA.....	97
6.4 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ETAPAS EN SERIE, VOLUMEN DE MEMBRANAS, SUPERFICIE TRANSVERSAL Y ESPESOR DE LAS MISMAS.....	99
6.5 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.....	101
6.5.1 DEFINICIÓN DEL CASO BASE.....	101
6.5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	102
6.5.3 ANÁLISIS DEL CASO BASE.....	103
6.5.3.1 Resistencia a la Transferencia de Materia en las membranas.....	106

6.5.3.2 Resistencia a la Transferencia de Energía en las membranas.....	108
6.5.4 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES OPERATIVAS Y DE DISEÑO.....	110
6.5.4.1 Impacto del diámetro de poro.....	110
6.5.4.2 Influencia de la Presión Total de Operación.....	113
6.5.4.3 Influencia de la Temperatura.....	115
6.5.4.4 Influencia de la Pérdida de Carga en la membrana.....	117
6.5.4.5 Efecto de la Concentración de Impurezas y de la Distribución de Butino y Butadieno.....	118
6.5.4.6 Efecto de la concentración de salida de hidrógeno.....	119
6.6 VALIDEZ DEL MODELO.....	120
6.7 CONCLUSIONES.....	121
7 DIMENSIONAMIENTO DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE MEMBRANAS CATALÍTICAS PARA LA PURIFICACIÓN DE UN CORTE DE C4S POR HIDROGENACIÓN SELECTIVA.....	123
7.1 INTRODUCCIÓN.....	123
7.2 DETERMINACIÓN DEL TIPO DE MEMBRANAS.....	123
7.3 RESISTENCIA MECÁNICA DE LAS MEMBRANAS.....	123
7.4 CONDICIONES ADOPTADAS.....	125
7.5 DIMENSIONAMIENTO DEL SISTEMA.....	126
7.6 OPERACIÓN DEL REACTOR EN FUNCIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR.....	127
7.7 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS.....	129
7.8 RESULTADOS.....	133
7.8.1 IMPACTO DE LA ELECCIÓN DE LAS VARIABLES GEOMÉTRICAS DEL REACTOR.....	136
7.9 DEFINICIÓN DE LA GEOMETRÍA DEL REACTOR.....	138
7.10 CONCLUSIONES.....	141
8 SIMULACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL PARA LA PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.....	143
8.1 INTRODUCCIÓN.....	143
8.2 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE UN REACTOR <i>TRICKLE BED</i>	143
8.3 MODELADO DEL REACTOR.....	145
8.4 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN Y CAUDALES A LO LARGO DEL REACTOR A PARTIR DE CONSIDERAR EL EQUILIBRIO ENTRE LAS FASES LÍQUIDO-VAPOR.....	146
8.5 TRANSPORTE DE MATERIA ENTRE LAS FASES.....	149

8.5.1	TRANSPORTE ENTRE LA FASE LÍQUIDA Y LA FASE SÓLIDA.....	149
8.5.2	TRANSPORTE ENTRE LA FASE VAPOR Y LA FASE LÍQUIDA.....	149
8.6	BALANCES DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR.....	150
8.7	BALANCES DE MATERIA POR COMPONENTE EN EL REACTOR.....	151
8.8	BALANCE DE ENERGÍA EN EL REACTOR.....	151
8.9	CONDICIONES ADOPTADAS.....	152
8.10	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL REACTOR.....	154
8.11	COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR <i>TRICKLE BED</i> Y EL REACTOR DE MEMBRANA.....	156
8.12	CONCLUSIONES.....	159
	APÉNDICE.....	160
	CONCLUSIONES.....	163
	PERSPECTIVAS DE TRABAJOS FUTUROS.....	167
	NOMENCLATURA.....	169
	BIBLIOGRAFÍA.....	175

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 PRESENTACIÓN DEL TEMA: REACTORES CATALÍTICOS ALTERNATIVOS / PROCESS INTENSIFICATION

Dentro de los reactores catalíticos, sin lugar a duda, los más utilizados son los de lecho fijo, donde el relleno está constituido por pastillas de catalizador. Este tipo de reactores es utilizado en prácticamente todas las industrias de procesos continuos. A modo de ejemplo se puede citar su empleo en la industria petrolera, ya sea empleando una o dos fases fluidas (Ancheyta, 2011), petroquímica (Vergel y col., 1995), o el tratamiento de efluentes, también con una (Campesi y col., 2012) o dos (Santiago y col., 2005) fases fluidas.

Los reactores catalíticos de lecho fijo son versátiles, se pueden emplear prácticamente en cualquier condición de temperatura y presión y tienen una característica altamente favorable, que es su sencillez constructiva. Estas ventajas condujeron a adoptar desde hace mucho tiempo este tipo de configuración, lo cual permitió ganar progresivamente conocimiento sobre su comportamiento y por lo tanto mejorar su diseño y operación. Sin embargo, presentan algunas desventajas intrínsecas significativas. Por ejemplo, el tamaño y la geometría de la partícula son aspectos que el ingeniero debe balancear al enfrentar un diseño: utilizar partículas de mayor tamaño permite trabajar con baja pérdida de carga en el lecho, pero suelen ser ineficientes para alcanzar altas velocidades de reacción específicas y pueden dar lugar a serios problemas de selectividad cuando se llevan a cabo sistemas reactivos con reacciones múltiples (Froment y col., 2011). Partículas de forma geométrica conveniente permiten incrementar las velocidades de reacción específicas con bajas pérdidas de carga, pero pueden resultar más costosas y tener menor resistencia mecánica.

Si bien pueden enumerarse otras desventajas, ocasionalmente propias de sistemas reactivos específicos, los aspectos mencionados previamente son suficientes para dar lugar a un campo de continuo desarrollo en el Área de Ingeniería de Reactores, donde se lleva a cabo la búsqueda de configuraciones alternativas que, en general a costa de un mayor esfuerzo de desarrollo, permitan alcanzar claros beneficios respecto a la utilización de reactores convencionales de lecho fijo. Este campo de desarrollo puede identificarse dentro de lo que conceptualmente se denomina como “process intensification” (PI).

Stankiewicz y Moulijn (2004) señalan que PI se puede entender de la siguiente forma: “comprises novel equipment, processing techniques, and process development methods, that, compared to conventional ones, offer substantial improvements in (bio)chemical manufacturing and processing”. Asimismo, Raghavan y Reddy (2015) dan una definición algo más detallada para PI: “consisting of development of innovative apparatuses and techniques that offer drastic improvements in chemical manufacturing

and processing, substantially decreasing equipment volume, energy consumption, or waste formation and ultimately leading to cheaper, safer and sustainable technologies.”, y mencionan un conjunto de principios genéricos que enmarcan el concepto de PI.

Si bien estos autores, al igual que otros sobre PI (Reay y col., 2013) presentan numerosos ejemplos, algunos ya implementados a nivel industrial y otros en etapas de desarrollo, para realizar un estudio concreto se deben definir situaciones específicas, tipo de reactor y sistema reactivo, y, a partir del mismo, determinar condiciones donde los sistemas alternativos presenten claras ventajas respecto a los convencionales.

Teniendo en cuenta esta situación, a continuación se hará una breve revisión sobre el proceso seleccionado para el estudio, la hidrogenación selectiva de una corriente de insaturados, así como del sistema alternativo, un reactor de membrana catalítica, que se abordarán en la Tesis.

1.2 GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO DE CORTES DE C4s Y ANTECEDENTES DEL GRUPO DE TRABAJO

El proceso retenido para este estudio es la hidrogenación selectiva de dienos y compuestos acetilénicos en cortes de C4s ricos en n-butenos, particularmente destinados a la producción de 1-buteno de alta pureza. En este proceso se busca obtener corrientes libres de estas impurezas atendiendo al uso de los n-butenos como monómeros en la producción de polibutenos y al empleo de 1-buteno como comonomero en la fabricación de polietileno lineal de baja densidad. En estos procesos de polimerización, la presencia de dienos y compuestos acetilénicos debe reducirse a cantidades mínimas por requerimientos del proceso. El sistema de reacciones ocurrente se ilustra en la Figura 1.1, donde se ha considerado al 1-buteno como el único representante de los compuestos acetilénicos.

El objetivo de la hidrogenación selectiva es obtener una conversión casi completa de acetilénicos y dienos (se toma como compuestos representativos el 1-buteno y el 1,3-butadieno) evitando la hidrogenación de los n-butenos o, en el caso de que la sustancia valiosa sea solo el 1-buteno, que es el de interés directo en nuestro caso, evitando sus pérdidas tanto por hidrogenación (reacción 4) como por isomerización (reacciones 7 y 8).

La mayoría de las tecnologías comerciales actuales de hidrogenación selectiva, particularmente para corrientes de C4s, involucran reactores catalíticos de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido en cocorriente, ascendente o descendente (Derrien, 1986; Vergel y col., 1995; Bressa y col., 1998; McClung y col., 2002).

El empleo de catalizadores de Pd sobre Al_2O_3 , de elevada actividad, permite llevar a cabo el proceso en condiciones moderadas de presión y temperatura, 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, trabajar en fase líquida disminuye la formación de oligómeros sobre la superficie del catalizador (Boitiaux y col., 1985).

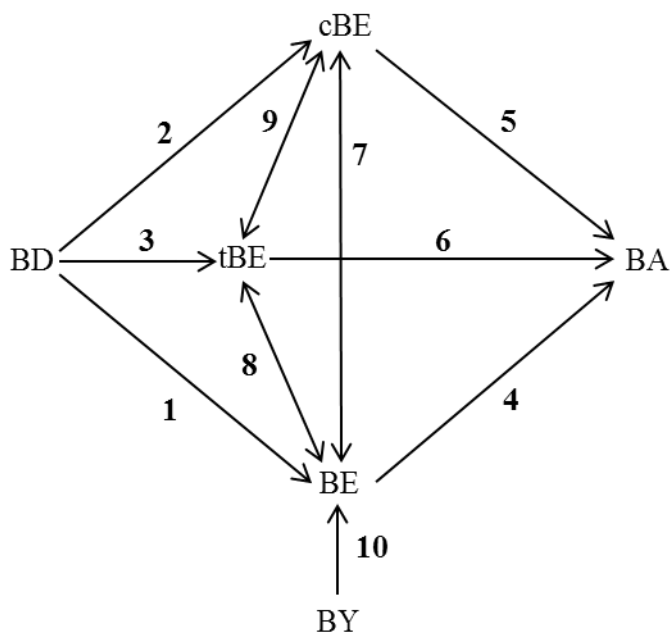


Figura 1.1 Esquema de reacción propuesto.

Donde:

BD: 1,3-butadieno	BE: 1-buteno	tBE: trans 2-buteno
BY: 1-butino	cBE: cis 2-buteno	BA: butano

La selectividad de los catalizadores se basa en la capacidad del Pd de adsorber en forma preferencial compuestos insaturados. En el caso de las corrientes de C4s, con las sustancias mencionadas previamente, las fuerzas de adsorción tienen el siguiente orden: BY > BD >> n-butenos. Por ello, pequeñas concentraciones de BY y BD son suficientes para saturar los sitios activos, evitando la adsorción y posterior reacción de las olefinas.

Sin embargo, la elevada velocidad de las reacciones del proceso puede conducir al desarrollo de gradientes significativos de concentración en la pastilla catalítica, deteriorando severamente la selectividad observada (Alves y col., 2013). Por ello, los catalizadores comerciales son fabricados con un bajo contenido de metal activo, concentrado en una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla. Estas características fueron observadas en todos los catalizadores comerciales disponibles. Los mismo presentan capas activas en general menores a 300 μm . El contenido de Pd es variable, pero puede ubicarse entre 0,2 a 0,6 % p/p (Alves y col., 2012).

La operación se lleva entre 25°C y 65°C, correspondiendo la menor temperatura al inicio de un ciclo operativo, cuando el catalizador no ha sufrido prácticamente efectos de desactivación, y presiones moderadas entre 10 y 20 bar. En tales condiciones, la mezcla reactiva se compone de una fase líquida, en la cual predominan los C4s, con H₂ disuelto, y una fase vapor formada principalmente por H₂, pero con una fracción no

despreciables de C4s debido a la volatilidad de los mismos. Debido a que las impurezas que se busca hidrogenar están presentes en fracciones molares del orden del 1% las cantidades alimentadas de H₂ son muy bajas respecto a las del conjunto de hidrocarburos. En consecuencia, la relación másica de fase líquida vaporizada no resulta elevada, motivo por el cual la mayor proporción de hidrocarburos es transportada en la fase líquida.

En el Polo Petroquímico de Ensenada hay dos Unidades de Hidrogenación Selectiva de cortes C4s, las cuales presentan las características descritas previamente. Las unidades se diferencian en el sentido del flujo, ya que una opera con el flujo bifásico en cocorriente descendente y otra con el flujo en cocorriente ascendente, en las características del corte alimentado (esencialmente la presencia de isobuteno en el reactor con flujo ascendente), y en el objetivo final del proceso, ya que en un caso se busca eliminar impurezas, pero sin importar si varía o no la relación entre las olefinas, mientras que en el otro caso (purificación de BE en el reactor con flujo descendente) se busca adicionalmente que no se produzca la isomerización del BE, por lo que se requiere un mayor nivel de selectividad.

Detalles adicionales sobre las características del proceso y catalizadores empleados en el mismo pueden encontrarse en numerosos documentos del grupo de trabajo, donde se concretaron tres Tesis Doctorales realizadas sobre esta temática (Bressa, 2001; Ardiaca, 2002; Alves, 2009).

Alves y col. (2012) indican que el comportamiento de un conjunto significativo de catalizadores comerciales de hidrogenación selectiva es similar. Se ha verificado que si bien los mismos son intrínsecamente selectivos, existen fuertes restricciones difusionales, incluso en catalizadores del tipo *egg-shell*, que deterioran apreciablemente la selectividad.

En particular el proceso de purificación de BE en plantas industriales muestra pérdidas significativas del mismo, que pueden alcanzar hasta el 30 %. La explicación de este comportamiento ha sido analizada por Ardiaca (2002), quien explica que debido a las restricciones difusionales, el reactivo limitante se agota dentro de la zona activa del catalizador. En la medida en que el reactivo limitante es el hidrógeno no se aprecian las reacciones de hidrogenación e isomerización de las olefinas porque las impurezas, 1-buteno o 1,3 butadieno, bloquean los sitios activos del catalizador por su mayor capacidad de adsorción. Pero conforme se consumen las impurezas a lo largo del reactor, llega un punto en que las mismas se convierten en el reactivo limitante y, en consecuencia, hacia el interior de la zona catalíticamente activa hay sitios catalíticos disponibles para la adsorción de las olefinas. Dado que el hidrógeno se encuentra en exceso puede acceder a esas zonas del catalizador, teniendo lugar las reacciones de hidrogenación e isomerización de las olefinas, particularmente de 1-buteno, provocando pérdida en la selectividad.

En este contexto, que es el punto de referencia para la búsqueda de soluciones, se puede inferir que el desarrollo de nuevos catalizadores, con una mejor selectividad intrínseca

que los actualmente disponibles, no constituye una solución de fondo ya que la selectividad se ve deteriorada por la influencia de las resistencias al transporte dentro de las pastillas. La eliminación de estos problemas de transporte también presenta inconvenientes adicionales. Por un lado, desarrollar catalizadores con muy baja actividad, y así eliminar los problemas asociados a la transferencia de materia, no es una solución admisible, porque requeriría reactores de mayor tamaño. Por otro lado, los reactores tipo slurry, con pastillas de catalizador lo suficientemente pequeñas permitirían evitar las restricciones difusionales, pero su aplicación industrial no es conveniente debido a las dificultosas etapas de filtración que serían necesarias.

En consecuencia, puede concluirse que para mejorar la eficiencia del proceso se deben buscar alternativas innovadoras a los reactores industriales actuales los cuales presentan problemas relacionados con las resistencias a la transferencia de materia interna o problemas para separar el catalizador. Utilizando los conceptos de PI se pueden encontrar alternativas que permitan superar las dificultades de los procesos existentes establecidos a nivel industrial. Dentro de las alternativas posibles existen distintos conceptos explorados como el uso de monolitos (Méndez F. J. y col., 2017) pero los sistemas más promisorios son los reactores de membranas (Lambert y Gonzalez, 1998).

1.3 REACTORES DE MEMBRANA – *FLOW-THROUGH*

La utilización de membranas en la industria de procesos, y el estudio de nuevos desarrollos que las emplean, se ha incrementado apreciablemente producto de la posibilidad de nuevos avances en el área de materiales y de la aplicación de los conceptos de PI (Piemonte y col., 2013). En particular la búsqueda de alternativas en el área de Ingeniería de Reactores Químicos es muy intensa, ya que los reactores de membrana constituyen una de las opciones más interesantes respecto a los sistemas convencionales (Sirkar y col., 1999; Basile A., 2013; Soltani y col., 2013).

De acuerdo a la definición de la IUPAC un reactor de membrana es un sistema donde una reacción y una separación basada en membranas se produce en el mismo recipiente (Koros y col., 1996). Esta definición implica que las propiedades de permselectividad de la membrana juegan un papel importante en el proceso. La función de la membrana puede ser sumamente variada. Sirkar y col. (1999) enumeran once posibles funciones de las membranas en reactores.

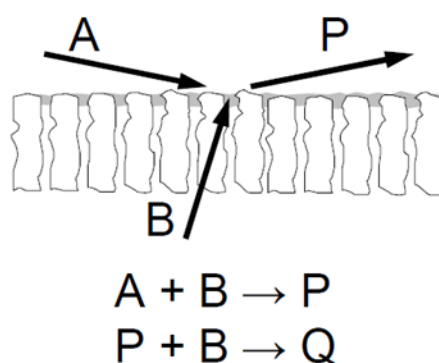
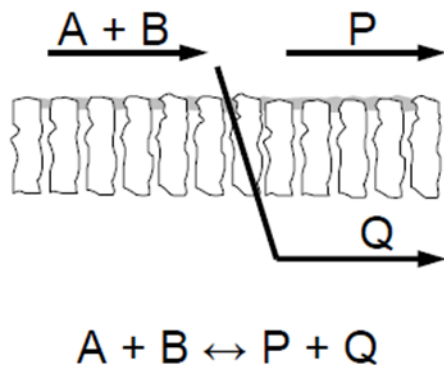
Julbe y col. (2001) proponen una definición más amplia de reactor de membrana considerando cualquier reactor donde una membrana tenga algún tipo de participación en el proceso. Esta definición incluye reactores donde la membrana no es permselectiva y es la considerada en esta tesis. Por su parte, Westermann y Melin (2009), a partir de esta definición, indican que en un reactor de membrana, la misma puede esencialmente funcionar como:

- Extractor: removiendo selectivamente un producto de reacción de la mezcla reactiva.
- Distribuidor: controlando la adición de un reactivo a la mezcla reactiva.

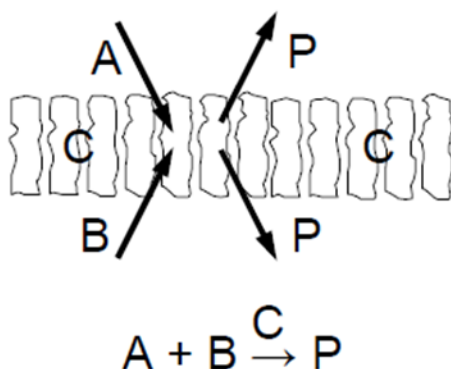
- Contactor: favoreciendo el contacto entre reactivos y el catalizador.

En la Figura 1.2 se muestran esquemas presentados por Westermann (2009) de membranas trabajando con estas funciones:

Extracción Selectiva de un Producto Distribución Controlada de un Reactivo



Contactora Interfacial



Flow-through

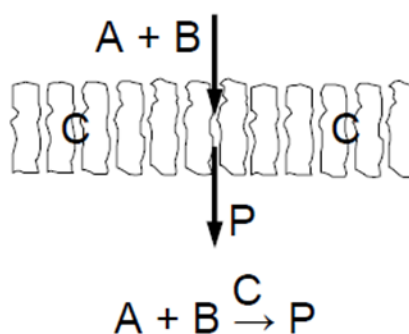


Figura 1.2 Resumen de las posibles funciones de la membrana en un reactor de membrana.

Para las funciones de extractor y distribuidor las membranas pueden cumplir solo la función de separación o tener también propiedades catalíticas. En este tipo de reactor se elimina o incorpora selectivamente una sustancia del sistema reactivo, con el fin de modificar el progreso de la reacción, ya sea desplazando el equilibrio o alcanzando una mayor selectividad (Adrover, 2012).

Los reactores de membrana con extracción han sido utilizados principalmente en sistemas reactivos limitados por el equilibrio como deshidrogenaciones y esterificaciones (Itoh y col., 2003; Tanaka y col., 2001), donde la remoción selectiva de uno de los productos de reacción permite alcanzar mayores conversiones respecto de las de equilibrio.

Por otro lado, los sistemas reactivos de oxidación parcial han sido estudiados para la aplicación de reactores con distribución controlada de O_2 de modo de mantener una baja

concentración del mismo y evitar las reacciones consecutivas (Zeng y col., 1998). Bajo el mismo principio estos sistemas también han sido ensayados para reacciones de hidrogenación selectiva de modo de aumentar la selectividad del sistema para las especies parcialmente hidrogenadas (Lambert y Gonzalez, 1998).

En otros casos la propia membrana se emplea para la puesta en contacto de los reactivos presentes en las corrientes a cada lado de la misma trabajando como una contactora interfacial, o para hacer atravesar completamente una única corriente a tratar a través de la membrana, en lo que se conoce como *flow-through catalytic membrane reactor* (FTCMR) (Soltani y col., 2013).

La membrana utilizada en esta aplicación no es permselectiva, su función es permitir el acceso de los reactivos a los centros activos del catalizador sobre los poros de la misma mediante transporte convectivo, volviendo despreciable el contraproducente efecto que provocan las restricciones difusionales, proveyendo un tiempo de residencia corto y controlado.

En la Tabla 1.1 se presentan trabajos de bibliografía con reactores de membrana con esta configuración. Puede observarse que este modo de operación se ha empleado en diferentes procesos de hidrogenación, deshidrogenación, dimerización y esterificación entre otros. En particular, Schmidt y Schomäcker (2007) y Schmidt y col. (2008) realizaron estudios de hidrogenación selectiva en fase líquida de compuestos orgánicos insaturados, demostrando las ventajas de un FTCMR sobre reactores convencionales tanto respecto a la actividad como a la selectividad observada. Específicamente en Schmidt y col. (2008) se aprecian claramente las ventajas en la selectividad obtenida al emplear un FTCMR en la hidrogenación selectiva de 1,5-ciclooctadieno en fase líquida respecto a un sistema que emplea partículas catalíticas, en las cuales hay una significativa resistencia a la transferencia de materia en el medio poroso. Este sistema reactivo es más sencillo que el presentado en la Figura 1.1, pero tiene una similitud importante ya que se trata de hidrogenar una sustancia con dos dobles ligaduras (el 1,5-ciclooctadieno en un caso o el 1,3-butadieno en el otro) y que no reaccionen las sustancias con una sola doble ligadura (el ciclocteno en un caso y el 1-buteno en el otro).

Por otro lado, los trabajos de Tesis Doctoral de Schmidt (2007) y Westermann (2009) constituyen puntos de referencia para FTCMR, ya que en ambas Tesis se preparan, caracterizan y ensayan, con diferentes sistemas reactivos, membranas catalíticas en este tipo de reactores.

Dentro de las membranas inorgánicas se encuentran las membranas cerámicas de alúmina. Puede observarse en la Tabla 1.1 que, con excepción del trabajo de Ziegler y col. (2000) y Gröschel y col. (2005), todos los trabajos de hidrogenación presentados utilizan este tipo de membranas. El material constitutivo de estas membranas es el mismo o similar al utilizado como soporte en los catalizadores comerciales utilizados para hidrogenación selectiva.

Tabla 1.1 - Trabajos en bibliografía con reactores de membrana FTCMR

Autores	Reacción	Membrana	Catalizador
Uzio y col. (1993)	Hidrogenación de Tolueno	γ -Al ₂ O ₃	Pt
Saracco y Specchia (1995)	Deshidratación de alcohol isopropílico	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Lambert y Gonzalez (1999)	Hidrogenación selectiva de etino y BD	γ -Al ₂ O ₃	Pd
Ilinitch y col. (2000)	Hidrogenación de Nitratos en fase acuosa	γ -Al ₂ O ₃	Pd-Cu
Alfonso y col. (2001)	Deshidrogenación oxidativa de BE + Deshidrogenación no-oxidativa de BE	MnO + γ -Al ₂ O ₃	V + Pd-Sn
Vicent y Gonzalez (2001)	Deshidrogenación selectiva de etino	γ -Al ₂ O ₃	Pd
Ziegler y col. (2001)	Hidrogenación de propeno Hidrogenación selectiva de propino	Poliacrilonitrilo/ Polietierimida/ Poliamida-imida	Pd
Kobayashi y col. (2003)	Epoxidación de propeno	Vidrio micro poroso	Cs-Ag/Re-Ag/Ag ₂ O
Reif y Dittmayer (2003)	Hidrogenación de Nitratos en fase acuosa	α -Al ₂ O ₃	Pd
Torres y col. (2003)	Dimerización de isobutileno	γ -Al ₂ O ₃	β -zeolita
Fritsch y col. (2004)	Dimerización de isobuteno	Varias membranas orgánicas	Grupos Sulfónicos
Cho y col. (2005)	Epoxidación asimétrica	Alúmina anodizada	Compuesto Organometálico de Mn
Gröschel y col. (2005)	Hidrogenación de etino	Poliacrílico	Pd
Khassin y col. (2005)	Reacción de Fischer Trops	No informa	Co-Al
Purnama y col. (2006)	Hidrogenación de α -metilestireno	α -Al ₂ O ₃	Pd
Stair y col. (2006)	Deshidrogenación de ciclohexano	Alúmina anodizada	V ₂ O ₅
Schmidt y Schomäcker (2007)	Hidrogenación parcial de aceite de girasol	α -Al ₂ O ₃	Pd
Schmidt y col. (2008)	Hidrogenación selectiva de 1,5-octadieno	α -Al ₂ O ₃	Pd
Urbanczyk y col. (2010)	Hidrogenación de α -metilestireno	α -Al ₂ O ₃	Pd
Wehbe y col. (2010)	Hidrogenación de Nitratos en fase acuosa	γ -Al ₂ O ₃	Pd-Cu
Motamedhashemi y col. (2011)	Oxidación de dimetil metilfosonato	γ -Al ₂ O ₃	Pt
Guo y col. (2014)	Esterificación de ácido acético con etanol	Polietersulfona	Grupos Sulfónicos
El-Zanati y Abdallah (2015)	Esterificación de un ácido graso con etanol	Polietersulfona	Grupos Sulfónicos
Liu y col. (2016)	Esterificación de alcohol butílico con etanol	Polietersulfona	Grupos Sulfónicos

Existen diferentes técnicas para la preparación de las membranas de alúmina, conducentes a materiales con diferentes propiedades. En particular para esta tesis interesan las obtenidas a partir del sinterizado de partículas de alúmina o a partir del anodizado de films de aluminio bajo ciertas condiciones. Hsieh (1991) realiza una revisión de las distintas membranas inorgánicas desarrolladas y sus características principales incluyendo las de alúmina. Por otro lado, Palacio Martínez (2009) en su tesis doctoral realiza una caracterización extensiva de las membranas de alúmina anodizada.

En función de lo anteriormente expuesto, teniendo en cuenta el tipo de problemática planteada en la hidrogenación selectiva de un corte de C4s para obtener BE de alta pureza y las posibilidades, incluidas las verificaciones experimentales observadas en sistemas reactivos similares, la utilización de un *flow-through catalytic membrane*

reactor (FTCMR) aparece como una alternativa promisorio que amerita su estudio para lograr una la mejora en el proceso, en los términos de Process Intensification.

1.4 OBJETIVOS

Se propone llevar a cabo el estudio y aplicación de nuevas alternativas de reactores catalíticos que puedan sustituir ventajosamente el empleo de los sistemas convencionales, constituidos por reactores catalíticos de lecho fijo.

Dado que este tipo de estudio requiere definir la configuración del reactor y el sistema reaccionante, se han seleccionado ambos en función de información previa del grupo de trabajo y la bibliografía disponible.

Se estudiará la aplicación de un reactor de membrana, en la modalidad *flow-through catalytic membrane reactor* (FTCMR), para la hidrogenación selectiva de un corte de C4s, donde se deben eliminar trazas de impurezas (acetilénicos y dienos) en una mezcla rica en olefinas. En este sistema el objetivo específico es obtener una alta selectividad, superior a la de un lecho relleno con flujo bifásico, para lo cual se requiere alcanzar una elevada conversión de las impurezas sin perder olefinas.

Dado que el proceso se lleva a cabo industrialmente, y existen catalizadores comerciales para el mismo, dicha situación debe tomarse como punto de referencia. Por esa razón, los resultados obtenidos en el reactor de membrana, tanto en forma experimental como a través de la simulación, serán comparados con los obtenidos empleando el catalizador comercial en un lecho relleno.

1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Teniendo en cuenta el objetivo planteado, en el desarrollo de la Tesis se ha tenido siempre presente la comparación entre el reactor de membrana propuesto y la respuesta que se obtiene con los catalizadores comerciales utilizados actualmente en los procesos industriales. Este enfoque conduce a realizar ensayos con las pastillas catalíticas en su tamaño original, obtener información de la cinética intrínseca del catalizador comercial, lo que requiere la molienda y el diseño de un sistema específico para los estudios cinéticos y, por supuesto, los estudios con la membrana catalítica. Verificada la capacidad de un reactor de membrana catalítica a partir de resultados experimentales, se pasa a una etapa de simulación, a efectos de realizar una primera aproximación del diseño de un FTCMR industrial aplicado a la hidrogenación selectiva de un corte de C4s y su comparación con un reactor tipo *trickle-bed* industrial.

En particular en el Capítulo 2 se presenta el mecanismo de reacción y las expresiones derivadas desarrollado por Alves (2009), consideradas como base para las regresiones que se realizan en los Capítulos 4 y 5. También se incluyen las simplificaciones realizadas por Alves y col. (2013) y los parámetros cinéticos ajustados resultantes los cuales son utilizados en las simulaciones de los Capítulos 6, 7 y 8.

En el Capítulo 3 se presenta la descripción detallada del equipo experimental, donde se delinear los aspectos experimentales involucrados en los ensayos para los tres sistemas

estudiados (catalizador comercial en su tamaño original, catalizador comercial molido y membrana catalítica). Se presenta la técnica utilizada para la impregnación de membranas comerciales con Pd, buscando alcanzar relaciones %p/p similares a las de los catalizadores comerciales. También se describe el protocolo a utilizar para llevar a cabo los ensayos con 1-butino como reactivo.

El Capítulo 4 está dedicado al análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador comercial molido. Para analizar los datos se realiza una comparación con experiencias realizadas con el catalizador en pastillas. El análisis incluye distintas presiones y temperaturas. Luego se aborda la simplificación realizada a la expresión cinética de la hidrogenación del BY presentada en el Capítulo 2, el procedimiento de regresión utilizado y los parámetros cinéticos ajustados. Finalmente se analiza la capacidad de predicción del ajuste de los datos obtenidos con el catalizador comercial molido y en pastillas.

En la primera parte del Capítulo 5 se presentan los resultados de los ensayos de caracterización realizados sobre la membrana para determinar sus propiedades más importantes. En la segunda parte se presentan los resultados de los ensayos experimentales de manera similar a lo realizado en el Capítulo 4. El análisis de los datos experimentales presentados en este capítulo permite inferir que los datos cinéticos obtenidos en la membrana catalítica pueden modelarse mediante el mismo mecanismo de reacción que el catalizador comercial. A continuación se realiza un ajuste de los datos experimentales y la bondad del ajuste de los mismos sobre los datos experimentales obtenidos. Finalmente se realiza una comparación de los tres sistemas estudiados: el catalizador comercial en pastillas, el catalizador molido y las membranas catalíticas.

El Capítulo 6 se destina a presentar el modelo utilizado para la simulación de los procesos de transporte que se llevan a cabo en la membrana catalítica. Se utiliza el sistema completo de reacciones indicado en la Figura 1.1, para lo cual se empleó la información cinética obtenida previamente en el grupo de trabajo presentada en el Capítulo 2. Se plantea y discute el modelo seleccionado y se lleva a cabo la resolución del mismo para una situación "base" analizándose, a partir de la misma, el impacto de diversas variables operativas.

A partir de los resultados alcanzados en el Capítulo 6, en el Capítulo 7 se encara el diseño de un reactor de membrana catalítica industrial, para purificar una corriente con una mezcla de C4s contaminada con BD y BY mediante hidrogenación selectiva. Se seleccionan membranas de geometría tubular, que al ordenarse en un mazo permiten un diseño más compacto y proveen un mejor sellado y evitan así problemas de fugas.

Como se mencionó anteriormente el motivo principal del desarrollo de esta tesis es encontrar una alternativa superadora al proceso industrial actualmente utilizado para purificar una corriente de C4s. Por esta razón, en el Capítulo 8 se realiza una simulación de un reactor tipo *trickle-bed* para, luego, comparar el desempeño del mismo frente al reactor propuesto en el Capítulo 7.

Finalmente, se presentan las principales conclusiones y logros de esta tesis y se señalan las posibles líneas de investigación a seguir a futuro.

2 MODELO CINÉTICO Y PARÁMETROS ASOCIADOS

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se discute la selección de las expresiones cinéticas a utilizar para la regresión de los datos experimentales y los parámetros correspondientes que se utilizarán para la simulación tanto del reactor de membranas industrial como del reactor *trickle-bed*.

En primer lugar se realizará una breve revisión de los modelos cinéticos disponibles, los cuales han sido obtenidos mayoritariamente en el grupo de trabajo. A partir de esta revisión se retendrá uno de los modelos con su conjunto de parámetros asociados.

En la continuidad del capítulo se presentará el mecanismo de reacción propuesto para derivar las expresiones de las velocidades de reacción del catalizador comercial. Luego se presentarán las expresiones obtenidas junto con los parámetros cinéticos ajustados.

Si bien estos parámetros corresponden a los de un catalizador comercial en particular, otros catalizadores ensayados mostraron un comportamiento similar (Alves y col., 2012).

2.2 REVISIÓN DE MODELOS CINÉTICO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CORTES DE C4s CON CATALIZADORES DE Pd

En bibliografía se cuenta con trabajos en donde se proponen expresiones cinéticas para las reacciones en el proceso de hidrogenación selectiva de C4s realizadas por Ardiaca (2002), Seth y col. (2007), Alves (2009) y Alves y col. (2013).

Ardiaca (2002) estudió experimentalmente la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno (BD) en presencia de 1-buteno (BE), propuso un modelo cinético para el sistema y obtuvo los parámetros cinéticos del mismo mediante un ajuste de los datos obtenidos.

Seth y col. (2007) realizaron una serie de experiencias para la hidrogenación de BE e isobutileno (iBE) puros e incorporando BD como impureza. Para el ajuste de los parámetros consideraron el modelo cinético propuesto por Ardiaca (2002), pero simplificaron el tratamiento al no considerar los términos de inhibición de las expresiones e incorporar un término empírico exponencial dependiente de la concentración de BD para considerar la inhibición de la reacción del iBE. Si bien esta consideración les permitió ajustar los parámetros del sistema, la misma restringe la aplicación de los mismos al rango de condiciones experimentales obtenidas.

Alves (2009) analizó el comportamiento de la hidrogenación selectiva de BD y 1-butino (BY) en presencia de BE, propuso un mecanismo para el BY y un mecanismo alternativo al de Ardiaca (2002) para el BD y realizó el ajuste de los parámetros cinéticos para su modelo y el propuesto por Ardiaca (2002) a partir de un conjunto mayor de ensayos experimentales. La predicción de los datos experimentales realizada

con los parámetros obtenidos de los dos modelos no arrojó diferencias significativas. Por otro lado, las expresiones obtenidas por el modelo cinético de Alves (2009) resultan más complejas que las del modelo de Ardiaca (2002).

Por lo anteriormente expuesto, en esta tesis se utilizarán las expresiones cinéticas y los correspondientes parámetros obtenidos por Alves (2009) considerando las etapas postuladas por Ardiaca (2002) para el BD.

2.3 SISTEMA DE REACCIÓN

En la Figura 2.1 se presenta el sistema de reacciones considerado, el cual incorpora la presencia simultánea de BD y BY. A diferencia del BY, el BD puede hidrogenarse a cualquiera de las tres especies de butenos; por otro lado, para el BY o el BD, no se considera un camino de reacción directo a BA.

En los capítulos experimentales solo se trabaja con BY como reactivo inicial por lo que para la regresión de los datos experimentales interesan solo las reacciones asociadas a éste, en cambio para los capítulos de simulación se empleará el sistema completo de reacciones.

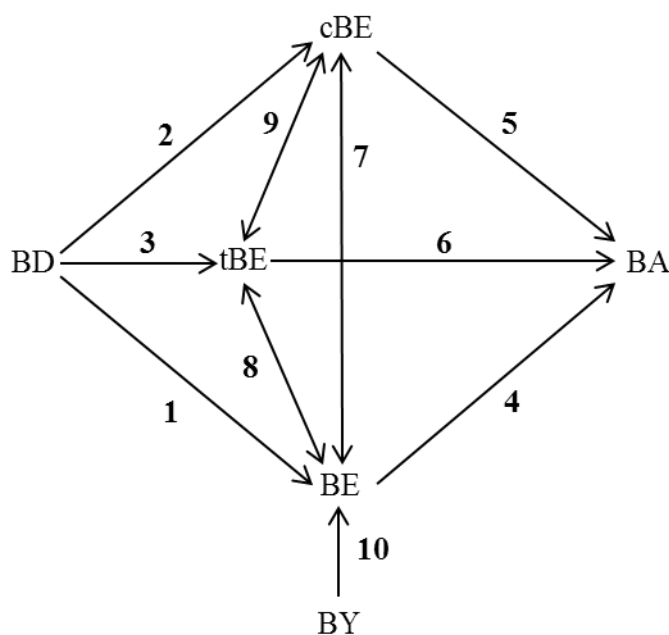


Figura 2.1 Esquema del Sistema reactivo

2.4 MECANISMO DE REACCIÓN

En esta sección se describirán las etapas elementales y los distintos intermediarios de reacción postulados para la obtención de las expresiones cinéticas, a partir de las cuales se modeló el sistema.

En general se considera que las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados proceden en las siguientes etapas:

1. Adsorción de los reactivos

2. Formación de radicales semi-hidrogenados
3. Reacción de los radicales con especies de H₂ adsorbidas para obtener el producto final

Es importante determinar el estado adsorbido de los distintos reactivos, ya que son estas especies adsorbidas las que dan lugar a los intermediarios superficiales que participan en las etapas de reacción.

2.4.1 ADSORCIÓN DEL H₂ Y ESPECIES DONANTES DE HIDRÓGENO

Existen en la literatura mecanismos propuestos considerando adsorción competitiva entre el H₂ y los hidrocarburos (Kiperman, 1986; Ouchaib y col., 1989) y no competitiva (Kripylo y col., 1975; Boitiaux y col., 1987a; Goetz y col., 1997). Esta última suposición fue adoptada por Bressa y col. (2003) al estudiar la hidrogenación e hidroisomerización de 1-buteno sobre un catalizador comercial en base Pd, en fase gaseosa, verificando su validez con el ajuste de datos experimentales. Posteriormente, Ardiaca (2002) demostró que el planteo de un mecanismo de adsorción competitiva conduce a expresiones incompatibles con el comportamiento observado experimentalmente para la hidrogenación de BD. Continuando con esta línea el mecanismo propuesto considera la adsorción del H₂ y los hidrocarburos sobre sitios distintos, esta suposición resulta razonable si se piensa que aunque los hidrocarburos se encuentren saturando completamente la superficie existirán centros activos libres a los que puede acceder una molécula pequeña como el hidrógeno. Se emplean los símbolos Θ y x para identificar los sitios sobre los cuales se adsorben de forma diferenciada el H₂ y los hidrocarburos respectivamente.

Finalmente resta definir si la adsorción de la molécula de hidrógeno se produce de manera asociativa sobre un solo sitio activo o si, por el contrario, se produce de manera disociativa generando dos adátomos de hidrógeno H Θ .

Existe evidencia experimental, obtenida a partir de ensayos de adsorción de hidrógeno sobre Paladio en ausencia de hidrocarburos, respecto a la existencia de hidrógeno molecular débilmente adsorbido e hidrógeno atómico proveniente de la quimisorción disociativa (Boudart y Hwang, 1975; Decker y Frennet, 1997). Sin embargo, la extrapolación directa de estos resultados al caso de adsorción de hidrógeno presente en una mezcla reactiva con hidrocarburos insaturados resulta cuestionable (Bond y Wells, 1963). Es por esto que no puede concluirse a partir de estos resultados si la adsorción debe considerarse asociativa o disociativa.

Por otro lado, en la bibliografía disponible acerca del modelado cinético se encuentran trabajos que postulan tanto la adsorción asociativa (Kripylo y col., 1975; Boitiaux y col., 1987 a; Uygur y col., 1998) como la disociativa (Ouchaib y col., 1989; Weimer y col., 1993; Bos y Westerterp, 1993; Goetz y col., 1997).

Bressa y col. (2003) realizaron un ajuste de datos experimentales para la hidrogenación de una mezcla de butenos considerando un mecanismo de adsorción asociativa y uno de adsorción disociativa. El modelo que postuló la adsorción disociativa del H₂ presentó un

mejor ajuste de los resultados experimentales en comparación con el mecanismo asociativo. Por esta razón el mecanismo postulado para el sistema reactivo considera que el H₂ se adsorbe en modo disociativo.

2.4.2 ADSORCIÓN DEL BY Y FORMACIÓN DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN

Para el planteo del mecanismo de reacción del BY es necesario primeramente considerar el comportamiento experimental observado por Alves (2009), donde se verificó que el BY presenta un orden negativo de reacción cuando se encuentra en concentraciones elevadas, por lo que es necesario plantear un mecanismo que arroje una expresión cinética consistente con dichas observaciones. El mecanismo propuesto por Hub y Touroude (1988) y Boutiaux y col. (1987b) permite alcanzar una expresión cinética que bajo ciertas condiciones presenta un orden negativo para el BY. Este mecanismo considera la formación de dos especies adsorbidas superficiales: una compuesta por una única molécula de BY sobre un sitio activo en estado π -adsorbido y otra consistente en dos moléculas de BY ambas adsorbidas sobre un mismo sitio metálico, formando un complejo estable, cuya fórmula química es Pd (η^2 -C₄H₆)₂. El subíndice 2 de la fórmula indica que dos moléculas de BY se encuentran enlazadas al sitio activo, en tanto que en el símbolo dihapto (η^2) la letra griega identifica este tipo de complejo y el supraíndice señala que son dos los átomos de carbono de cada molécula de BY los que participan en la unión con el metal. Este complejo es estable y no participa activamente en la reacción y se encuentra en equilibrio con la especie π -adsorbida. Es a partir de esta última especie que se produce el intermediario semihidrogenado que participa activamente de la reacción.

En la literatura (Bond y Wells, 1963) se considera que el mecanismo de hidrogenación del BY implica dos etapas elementales. En la primera la especie del BY π -adsorbida reacciona con un adátomo de hidrógeno formándose un radical semihidrogenado, x(C₄H₇)^{BY}. Se considera que esta etapa es reversible. Esta especie semihidrogenada reacciona con otro adátomo de hidrógeno para formar BE en la segunda etapa, la cual es considerada irreversible.

Como se mencionó anteriormente no se postula en el mecanismo la posibilidad de formación de butano directamente a partir de BY ya que en las experiencias realizadas la reacción conduce exclusivamente a la formación de BE, esta observación es consistente con lo informado en bibliografía (Alves y col., 2013; Alves, 2009; Bond y col., 1962).

2.4.3 ADSORCIÓN DEL BD Y FORMACIÓN DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN

Dentro de los productos de la hidrogenación del BD existe una distribución de butenos que presenta una importante regularidad frente a cambios en las condiciones experimentales (Alves y col., 2013; Alves, 2009; Ardiaca, 2002; Ardiaca y col., 2001; ; Vasudevan, 1982; Bond y col., 1962). En la literatura se relaciona dicha distribución

con la distribución de los dos confórmeros del BD en la fase fluida llamadas s-cisoidea y s-trancisoidea (Meyer y Burwell, 1963). Una explicación completa de estos mecanismos se presenta en Ardiaca (2002) y Alves (2009).

Si bien desde un punto de vista conceptual este desarrollo es importante, a fin de derivar las expresiones cinéticas no resulta necesario realizar una discriminación entre los dos confórmeros adsorbidos si se supone que las velocidades de adsorción, formación de los radicales adsorbidos y de adición del segundo átomo de hidrógeno son iguales en ambas rutas. Es por esto que en el mecanismo solo se considera la adsorción y posterior hidrogenación del BD y no se discrimina entre las distintas configuraciones de las especies que participan en el mecanismo de reacción. La distribución de los butenos resultará de las velocidades relativas de las tres etapas elementales que los producen.

Por otro lado, resta definir la reversibilidad o irreversibilidad de las reacciones involucradas en cada una de las etapas elementales. Goetz y col. (1997) y Boitiaux y col. (1987b) consideraron irreversibles todas las etapas elementales involucradas. Webb (1980) por el contrario propone un mecanismo alternativo donde la etapa de formación del radical adsorbido es considerada reversible, manteniendo la misma consideración para el resto.

Ardiaca (2002) analizó las expresiones obtenidas a partir de considerar la etapa de formación del radical como reversible o irreversible y llegó a la conclusión de que el primer mecanismo conducía a una expresión de consumo del BD inconsistente con los resultados de las experiencias realizadas. Siguiendo esta línea se considerará que la generación del intermediario $x\text{-C}_4\text{H}_7$ es reversible, mientras que las posteriores etapas de formación de los butenos adsorbidos son irreversibles.

Finalmente de la misma manera que para el BY, no se postula en el mecanismo la posibilidad de formación de butano directamente a partir de BD. Esto se encuentra fundamentado en la bibliografía (Alves, 2009; Alves y col., 2013; Bond y col., 1962).

2.4.3.1 ADSORCIÓN DEL BE, CBE Y TBE Y FORMACIÓN DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción de los butenos considerado es similar al del BD. Se supone que la adsorción se produce por medio de un enlace π entre la olefina y el sitio activo dando una especie adsorbida π -butílica. La incorporación de un adátomo a esta especie puede generar dos especies semi-hidrogenadas dependiendo del átomo donde se produzca: un radical semi-hidrogenado 1-butílico, $x\text{-C}_4\text{H}_7^1$, o un radical 2-butílico, $x\text{-C}_4\text{H}_7^2$. A partir del radical 1-butílico sólo puede formarse a partir del BE, mientras que el 2-butílico puede generarse a partir de todos los butenos (Bressa, 2001).

Las reacciones de formación de los radicales son consideradas reversibles, en particular la reversibilidad de la etapa de formación del radical 2-butílico es la que permite la hidro-isomerización entre las distintas especies de butenos.

Las reacciones de formación de BA son consideradas irreversibles. Además no se considera la posibilidad de adsorción del BA. Esta suposición se fundamenta en que

mientras se encuentre presente algún compuesto insaturado su mayor capacidad de adsorción no permitirá la adsorción de ninguna parafina (Bond y col., 1965).

2.4.3.2 MECANISMO PROPUESTO

A partir de lo expuesto anteriormente para la obtención de las expresiones cinéticas correspondientes al esquema de reacciones indicado en la Figura 2.1 se trabaja con las etapas elementales de la Tabla 2.1 que resultan en el mecanismo de reacción propuesto.

Tabla 2.1 - Etapas elementales del mecanismo de reacción propuesto

Etapas Elementales	Mecanismo	Descripción
a)	$H_2 + 2\ominus \rightleftharpoons 2H\ominus$	Adsorción de H_2
b)	$BD + \times \rightleftharpoons \times BD$	Adsorción BD
c)	$BE + \times \rightleftharpoons \times BE$	Adsorción BE
d)	$cBE + \times \rightleftharpoons \times cBE$	Adsorción cBE
e)	$tBE + \times \rightleftharpoons \times tBE$	Adsorción tBE
f)	$BY + \times \rightleftharpoons \times BY$	Adsorción BY
g)	$\times BY + BY \rightleftharpoons \times (BY)_2$	Formación complejo $\eta^2(BY)_2$
h)	$\times BD + H\ominus \rightleftharpoons \times C_4H_7 + \ominus$	Formación radical alílico
i)	$\times C_4H_7 + H\ominus \rightarrow \times BE + \ominus$	Hidrogenación radical alílico
j)	$\times C_4H_7 + H\ominus \rightarrow \times cBE + \ominus$	
k)	$\times C_4H_7 + H\ominus \rightarrow \times tBE + \ominus$	
l)	$\times BY + H\ominus \rightleftharpoons \times (C_4H_7)^{BY} + \ominus$	Formación radical vinilo
m)	$\times (C_4H_7)^{BY} + H\ominus \rightarrow \times BE + \ominus$	Hidrogenación radical vinilo
n)	$\times BE + H\ominus \rightleftharpoons \times C_4H_7^1 + \ominus$	Formación radical 1-butílico
o)	$\times BE + H\ominus \rightleftharpoons \times C_4H_7^2 + \ominus$	Formación radical 2-butílico
p)	$\times cBE + H\ominus \rightleftharpoons \times C_4H_7^2 + \ominus$	
q)	$\times tBE + H\ominus \rightleftharpoons \times C_4H_7^2 + \ominus$	
r)	$\times (C_4H_7)^1 + H\ominus \rightarrow BA + \times + \ominus$	Hidrogenación radical 1-butílico
s)	$\times (C_4H_7)^2 + H\ominus \rightarrow BA + \times + \ominus$	Hidrogenación radical 2-butílico

2.5 OBTENCIÓN DE LAS EXPRESIONES CINÉTICAS

Para llevar a cabo el tratamiento se realizan las siguientes suposiciones:

- Las etapas i, j, k, m, r y s se consideran como las etapas limitantes, además se consideran irreversibles. Esta suposición implica que el resto de las etapas de

adsorción, formación del complejo estable y los radicales pueden considerarse en equilibrio para todo fin práctico.

- La concentración de especies radicales sobre la superficie del catalizador es despreciable respecto a la de las especies adsorbidas.
- La concentración de las distintas especies adsorbidas es constante en el tiempo.

A partir de estas suposiciones se obtienen las expresiones de las concentraciones de las distintas especies adsorbidas sobre la superficie en función de la concentración de las especies en la fase fluida en la zona adyacente a los sitios activos, χ_i .

Luego, a partir de estas concentraciones, es posible calcular las velocidades de consumo de cada especie de la fase fluida utilizando las expresiones cinéticas elementales del mecanismo.

También es posible asociar los distintos términos presentes en dichas velocidades a las reacciones de la Figura 2.1.

La deducción de dichas expresiones puede encontrarse en el trabajo de Ardiaca (2002) que estudió un sistema solo con BD y en el trabajo de Alves (2009) quien las completó para incluir el BY en el sistema.

A continuación se presentan las ecuaciones obtenidas:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{BD} \chi_{BD} \chi_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} \quad (2.1)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{BD} \chi_{BD} \chi_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} \quad (2.2)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{BD} \chi_{BD} \chi_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\alpha} \quad (2.3)$$

$$r_4 = \left(\frac{k_4^I}{DEN_{H_2}^\beta} + \frac{k_4^{II}}{DEN_{H_2}^\gamma} \right) \frac{K_{BE} \chi_{1BE} \chi_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}} \quad (2.4)$$

$$r_5 = \frac{k_5 K_{cBE} \chi_{cBE} \chi_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma} \quad (2.5)$$

$$r_6 = \frac{k_6 K_{tBE} \chi_{tBE} \chi_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma} \quad (2.6)$$

$$r_7 = \frac{k_7 K_{BE} \sqrt{\chi_{H_2}}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^\gamma} \left[y_{1BE} - \frac{\chi_{cBE}}{K_{1-c}^{eq}} \right] \quad (2.7)$$

$$r_8 = \frac{k_8 K_{BE} \sqrt{\chi_{H_2}}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\gamma}} \left[\chi_{BE} - \frac{\chi_{tBE}}{K_{1-t}^{eq}} \right] \quad (2.8)$$

$$r_9 = \frac{k_9 K_{cBE} \sqrt{\chi_{H_2}}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\gamma}} \left[\chi_{cBE} - \frac{\chi_{tBE}}{K_{c-t}^{eq}} \right] \quad (2.9)$$

$$r_{10} = \frac{k_{10} K_{BY} \chi_{BY} \chi_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\phi}} \quad (2.10)$$

$$DEN_{HC} = 1 + \sum_{i=BD, BE, cBE, tBE, BY} K_i \chi_i + K_{BY} K_{\eta} \chi_{BY}^2 \quad (2.11)$$

$$DEN_{H_2} = 1 + \sqrt{K_{H_2} \chi_{H_2}} \quad (2.12)$$

$$DEN_{H_2}^{\alpha} = 1 + \alpha \sqrt{\chi_{H_2}} \quad (2.13)$$

$$DEN_{H_2}^{\beta} = 1 + \beta \sqrt{\chi_{H_2}} \quad (2.14)$$

$$DEN_{H_2}^{\gamma} = 1 + \gamma \sqrt{\chi_{H_2}} \quad (2.15)$$

$$DEN_{H_2}^{\phi} = 1 + \phi \sqrt{\chi_{H_2}} \quad (2.16)$$

Los coeficientes cinéticos k_j son relaciones de los distintos coeficientes de las etapas elementales agrupados. Bressa (2001) encontró que los siguientes coeficientes pueden ser expresados como una relación de otros parámetros, por lo que no son independientes:

$$k_4^{\Pi} = \frac{k_5 k_8}{k_9} \quad (2.17)$$

$$k_6 = \frac{k_5 k_8}{k_7 K_{c-t}^{eq}} \quad (2.18)$$

Por otro lado, respecto a los términos de inhibición del hidrógeno, el DEN_{H_2} se relaciona con la adsorción del hidrógeno sobre los sitios activos Θ . Puede verse que figura en todas las expresiones de las Ecuaciones (2.1-2.10). El resto de los términos se encuentran asociados a la participación del radical $H\Theta$ en el mecanismo. Dentro de estos últimos Alves (2009) encontró que el término γ en $DEN_{H_2}^{\gamma}$ también puede expresarse como una relación de los coeficientes cinéticos k_j :

$$\gamma = \frac{k_5}{k_9 \left(1 + \frac{k_7}{k_8}\right) + \frac{k_7}{K_{1-c}^{eq}}} \quad (2.19)$$

Finalmente las constantes de equilibrio de las isomerizaciones pueden ser estimadas a partir de propiedades termodinámicas.

Con lo explicado anteriormente el sistema cuenta con los siguientes parámetros independientes:

- 9 constantes cinéticas
- 7 constantes de adsorción
- 3 factores de los términos independientes de inhibición del hidrógeno

2.6 EXPRESIONES FINALES SIMPLIFICADAS PARA LA SIMULACIÓN

Como se mencionó anteriormente los parámetros cinéticos utilizados para la simulación y el diseño de los reactores industriales serán tomados del ajuste realizado por Alves (2009), quien utilizó datos experimentales de ensayos realizados sobre pastillas de catalizador comercial, a diferentes presiones, temperaturas y concentraciones iniciales, para los diferentes componentes de la mezcla reactiva.

Según lo informado (Alves, 2009) los términos independientes de inhibición del hidrógeno, α , β y φ , así como la constante de adsorción K_{H_2} no pudieron ser determinados con suficiente precisión durante la regresión, debido a que en el rango de presiones utilizado estos factores no son dominantes en el comportamiento del sistema. Por esta razón los términos de inhibición DEN_{H_2} , $DEN_{H_2}^\alpha$, $DEN_{H_2}^\beta$ y $DEN_{H_2}^\varphi$ fueron asumidos con un valor unitario.

Por otro lado, debido a los altos valores de las constantes de adsorción de los hidrocarburos sobre los sitios activos, el primer término en la ecuación 2.11 que representa a los sitios vacíos resulta despreciable, ya que en el rango de concentraciones medidas la superficie se encuentra totalmente cubierta por especies insaturadas. Por esta razón no se pudieron evaluar los valores individuales de las constantes de adsorción, a excepción de la constante K_η , sino la relación entre las mismas, para lo cual se eligió referirlas a la constante de adsorción del BE. Sin embargo, durante la regresión de los datos experimentales Alves y col. (2013) encontraron situaciones para las que en el interior de los poros la concentración de todas las especies insaturadas alcanzaba valores cercanos a cero y se producían indeterminaciones numéricas. Teniendo en cuenta esta consideración se adicionó a la ecuación 2.11 un término ν con un valor de 10^{-3} , quedando expresada de la siguiente manera:

$$\text{DEN}_{\text{HC}} = \upsilon + \chi_{\text{BE}} + \sum_{i=\text{BD},\text{cBE},\text{tBE},\text{BY}} \text{K}_i \chi_i + \text{K}_{\text{BY}} \text{K}_{\eta} \chi_{\text{BY}}^2 \quad (2.20)$$

A continuación se presentan las ecuaciones finales empleadas por Alves (2009) para ajustar los parámetros cinéticos:

$$r_1 = \frac{k_1 (\text{K}_{\text{BD}} / \text{K}_{\text{BE}}) \chi_{\text{BD}} \chi_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}}} \quad (2.21)$$

$$r_2 = \frac{k_2 (\text{K}_{\text{BD}} / \text{K}_{\text{BE}}) \chi_{\text{BD}} \chi_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}}} \quad (2.22)$$

$$r_3 = \frac{k_3 (\text{K}_{\text{BD}} / \text{K}_{\text{BE}}) \chi_{\text{BD}} \chi_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}}} \quad (2.23)$$

$$r_4 = \left(k_4^{\text{I}} + \frac{k_4^{\text{II}}}{\text{DEN}_{\text{H}_2}^{\gamma}} \right) \frac{\chi_{\text{BE}} \chi_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}}} \quad (2.24)$$

$$r_5 = \frac{k_5 (\text{K}_{\text{cBE}} / \text{K}_{\text{BE}}) \chi_{\text{cBE}} \chi_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\gamma}} \quad (2.25)$$

$$r_6 = \frac{k_6 (\text{K}_{\text{tBE}} / \text{K}_{\text{BE}}) \chi_{\text{tBE}} \chi_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\gamma}} \quad (2.26)$$

$$r_7 = \frac{k_7 \sqrt{\chi_{\text{H}_2}}}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\gamma}} \left[\chi_{\text{BE}} - \frac{\chi_{\text{cBE}}}{\text{K}_{1-\text{c}}^{\text{eq}}} \right] \quad (2.27)$$

$$r_8 = \frac{k_8 \sqrt{\chi_{\text{H}_2}}}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\gamma}} \left[\chi_{\text{BE}} - \frac{\chi_{\text{tBE}}}{\text{K}_{1-\text{t}}^{\text{eq}}} \right] \quad (2.28)$$

$$r_9 = \frac{k_9 (\text{K}_{\text{cBE}} / \text{K}_{\text{BE}}) \sqrt{\chi_{\text{H}_2}}}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\gamma}} \left[\chi_{\text{cBE}} - \frac{\chi_{\text{tBE}}}{\text{K}_{\text{c-t}}^{\text{eq}}} \right] \quad (2.29)$$

$$r_{10} = \frac{k_{10} (\text{K}_{\text{BY}} / \text{K}_{\text{BD}}) \chi_{\text{BY}} \chi_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}}} \quad (2.30)$$

Adicionalmente, Alves (2009) analizó el comportamiento del sistema a diferentes temperaturas. La dependencia del mismo con esta variable fue modelada a través de la variación de las constantes cinéticas y de la constante de adsorción K_{η} . La influencia de la temperatura sobre el resto de las constantes de adsorción no fue considerada debido a que el efecto se ve enmascarado por el uso de las relaciones entre las mismas. Las energías de activación fueron calculadas a partir de una ecuación tipo Arrhenius y la

entalpía de adsorción a partir de la integración de la ecuación de van't Hoff, como puede verse en las Ecuaciones (2.31-2.32).

$$k_j = k_j(T_{ref}) e^{-\frac{E_{a_j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (2.31)$$

donde $k_j(T_{ref})$ es el coeficiente k_j a la temperatura de referencia T_{ref} tomada en 44°C, E_{a_j} la energía de activación del coeficiente y R la constante universal de los gases.

$$K_\eta = K_\eta(T_{ref}) e^{-\frac{\Delta H_\eta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (2.32)$$

donde $K_\eta(T_{ref})$ es la constante de adsorción del complejo estable del BY a la temperatura de referencia T_{ref} .

2.7 PARÁMETROS CINÉTICOS

En la Tabla 2.2 se indican las variables independientes ajustadas. Cabe destacar que el coeficiente k_2 no pudo ser ajustado por lo que se le asignó un valor fijo, esta dificultad fue explicada debido a que el cBE es un producto minoritario de la hidrogenación del BD (Alves y col., 2013).

Tabla 2.2 - Coeficientes cinéticos ajustados k_j =[mol/m³ capa activaS], relaciones de las constantes de adsorción y constante de adsorción del complejo estable

$k_1=4,29 (1\pm 0,0036) 10^5$	$k_7=1,75 (1\pm 0,20) 10^4$
$k_2=3,49 10^4$	$k_8=1,72 (1\pm 0,16) 10^4$
$k_3=1,95 (1\pm 0,06) 10^5$	$k_9=2,25 (1\pm 0,18) 10^4$
$k_4^I=5,79 (1\pm 0,14) 10^5$	$k_{10}=2,44 (1\pm 0,0041) 10^6$
$k_5=2,72 (1\pm 0,20) 10^5$	
$K_{BD}/K_{BE}=1,74 (1\pm 0,63) 10^3$	$K_{BY}/K_{BD}=1,18 (1\pm 0,13)$
$K_{cBE}/K_{BE}=0,64 (1\pm 0,47)$	$K_\eta=2,27 (1\pm 0,009) 10^2$
$K_{iBE}/K_{BE}=0,27 (1\pm 0,59)$	

Por otro lado, en la siguiente tabla se presentan las energías de activación de los coeficientes cinéticos y el valor de la constante de adsorción del complejo estable de BY.

Tabla 2.3 - Energías de activación y Entalpía de Adsorción [J/mol]

$E_{a1}=3,98 (1\pm 0,04) 10^4$	$E_{a7}=4,65 (1\pm 0,05) 10^4$
$E_{a2}=4,73 (1\pm 0,09) 10^4$	$E_{a8}=4,52 (1\pm 0,06) 10^4$
$E_{a3}=3,96 (1\pm 0,04) 10^4$	$E_{a9}=1,71 (1\pm 0,35) 10^4$
$E_{a4}^I=2,09 (1\pm 0,12) 10^4$	$E_{a10}=3,18 (1\pm 0,08) 10^4$
$E_{a5}=3,93 (1\pm 0,12) 10^4$	$\Delta H_\eta=-3,39 (1\pm 0,10) 10^4$

Las energías de activación E_{a4}^{II} y E_{a6} pueden calcularse a partir de las relaciones que arrojan k_4^{II} y k_6 .

2.8 CONCLUSIONES

En este capítulo se describieron brevemente los trabajos encontrados en bibliografía referidos a la hidrogenación selectiva de impurezas (BD y BY) en mezclas de C4s (BE, iBE, cBE y tBE).

En función de la presencia de BY en las experiencias llevadas a cabo y de las simulaciones a realizar con BY y BD en una mezcla con C4s se seleccionó la cinética de Alves (2009) como la más adecuada, utilizando el mecanismo del BD desarrollado por Ardiaca (2002). A continuación se presentaron las etapas del mecanismo de reacción y las expresiones cinéticas derivadas del mismo realizado por Alves (2009).

Las expresiones correspondientes a la hidrogenación del BY podrán utilizarse para la interpretación de los experimentales que se obtengan tanto con el catalizador comercial molido como con la membrana catalítica.

Finalmente se presentaron las simplificaciones realizadas a las expresiones cinéticas así como los parámetros ajustados por Alves (2009) que se utilizarán para las simulaciones del reactor de membrana industrial y el reactor *trickle-bed*.

3 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN

En la primera parte de este capítulo se describen los elementos del sistema experimental empleado para los ensayos realizados para el estudio de la hidrogenación selectiva de 1-butino (BY) en varios tipos de reactores con catalizadores de Paladio.

Para facilitar el desarrollo, primero se realiza una explicación general del sistema para luego explicar con mayor detalle los componentes principales. Esto incluye los equipos y el material catalítico utilizado, así como las líneas de alimentación de las distintas sustancias intervinientes y el equipamiento asociado a estas.

También se explicarán las modificaciones constructivas que debieron realizarse sobre el sistema a lo largo de los ensayos iniciales para obtener una buena confiabilidad de los resultados.

En la segunda parte se describe el método desarrollado para llevar adelante las experiencias. Se presenta el procedimiento seguido, las técnicas analíticas utilizadas para determinar la composición de las muestras líquidas y gaseosas tomadas durante los ensayos, así como el rango de condiciones operativas cubierto.

3.2 DESCRIPCIÓN GENERAL

En la Figura 3.1 se presenta un esquema simplificado con los elementos principales del sistema experimental: vaso de agitación, bomba de recirculación y reactores utilizados.

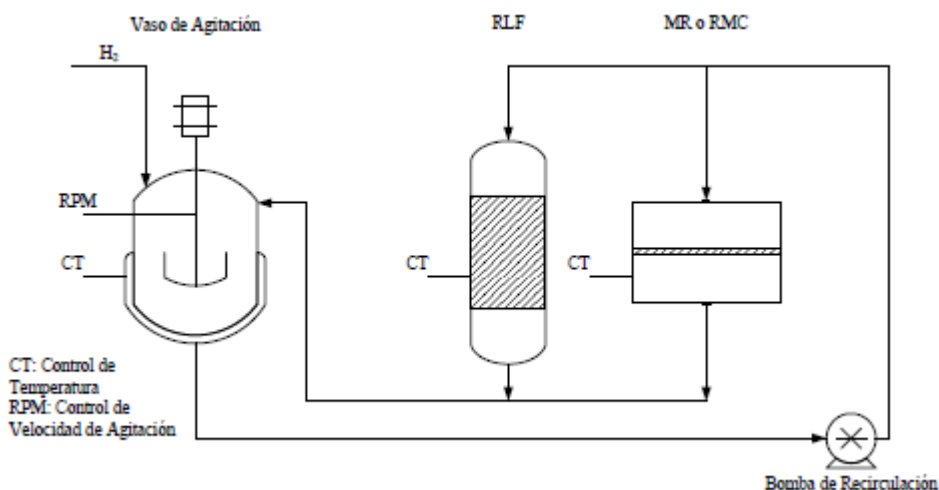


Figura 3.1 - Esquema simplificado del sistema experimental

Durante los ensayos el sistema opera en forma discontinua con respecto a la mezcla de hidrocarburos y en forma continua con relación al hidrógeno.

El vaso de agitación cuenta con una camisa calefactora externa y una turbina impulsada mecánicamente en su interior. En este vaso se encuentra alojada la mezcla reactiva, estando el mismo conectado a la línea de suministro de hidrógeno. De esta forma, las funciones del vaso son actuar como reservorio de la mezcla reactiva, saturar la misma con hidrógeno y controlar la temperatura del sistema.

Las reacciones son llevadas a cabo alternativamente en un lecho fijo (RLF), en un micro-reactor (MR) o en un reactor de membrana catalítica (RMC). El sistema cuenta con válvulas de tres vías que permiten direccionar el flujo hacia el reactor seleccionado. Los reactores operan poniendo en contacto la fase líquida, saturada en hidrógeno, con catalizadores heterogéneos de Paladio soportados sobre alúmina.

Para una descripción más detallada del equipo experimental se recurre a la Figura 3.2. Se describirá el circuito de recirculación, la alimentación, los catalizadores utilizados y las sustancias empleadas.

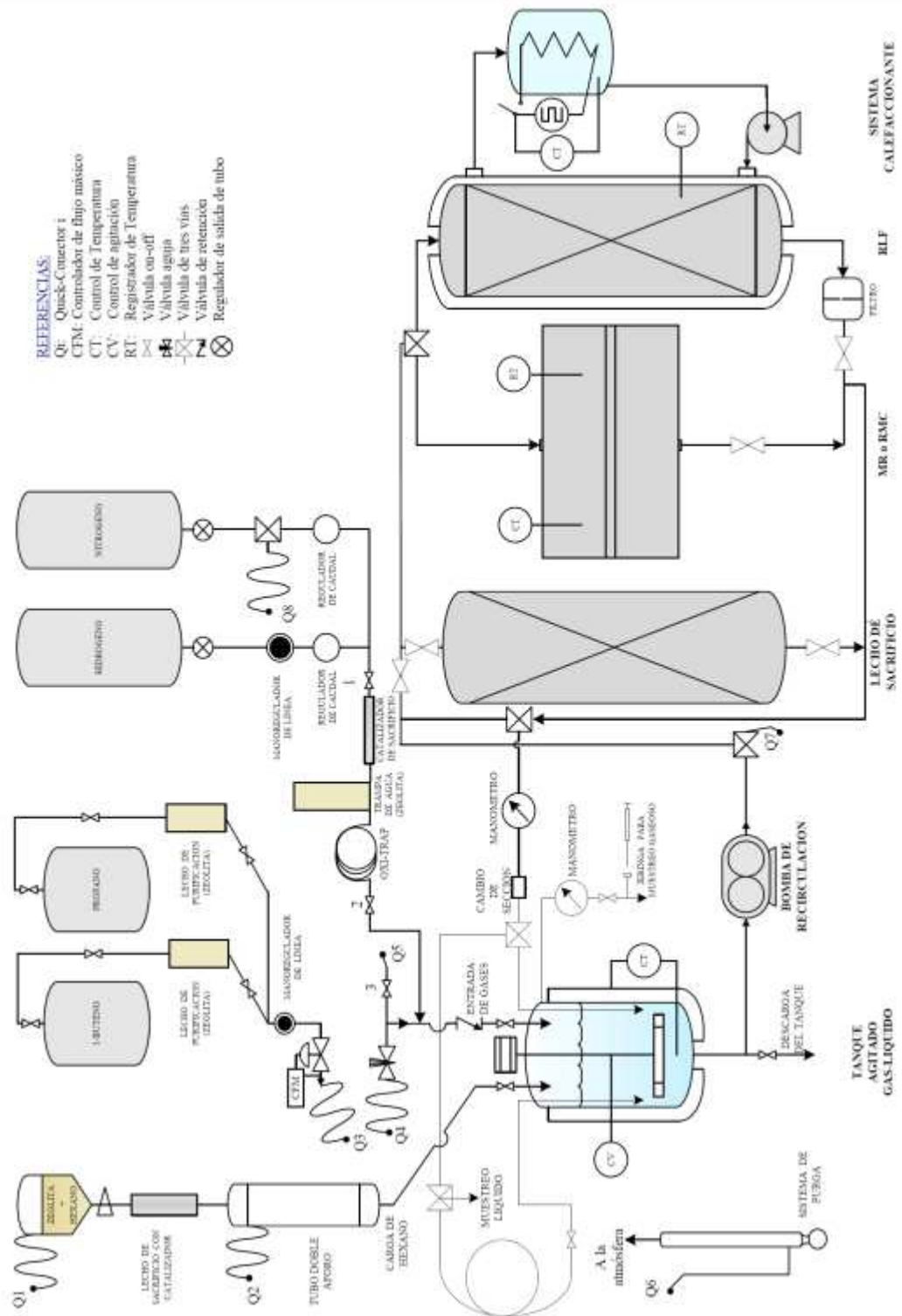


Figura 3.2 - Esquema completo del sistema experimental

3.3 DESCRIPCIÓN DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES DEL SISTEMA

3.3.1 CONJUNTO DEL VASO DE AGITACIÓN Y ELEMENTOS ASOCIADOS

El vaso de agitación posee una capacidad de 100 ml y fue provisto por Autoclave Engineers. Además del vaso propiamente dicho, el sistema cuenta con una manta de calefacción, un cabezal superior, un sistema de agitación, que consiste en una turbina, un dispositivo de acople magnético y un motor de impulsión. Asimismo, se dispone de una torre para el control de la temperatura y la velocidad de rotación dentro del recipiente.

El vaso original fue reemplazado por uno construido en aluminio, con las mismas características que el vaso original, pero incorporando modificaciones para permitir la salida de una corriente líquida por el fondo. En la Figura 3.3 puede observarse un esquema del mismo.

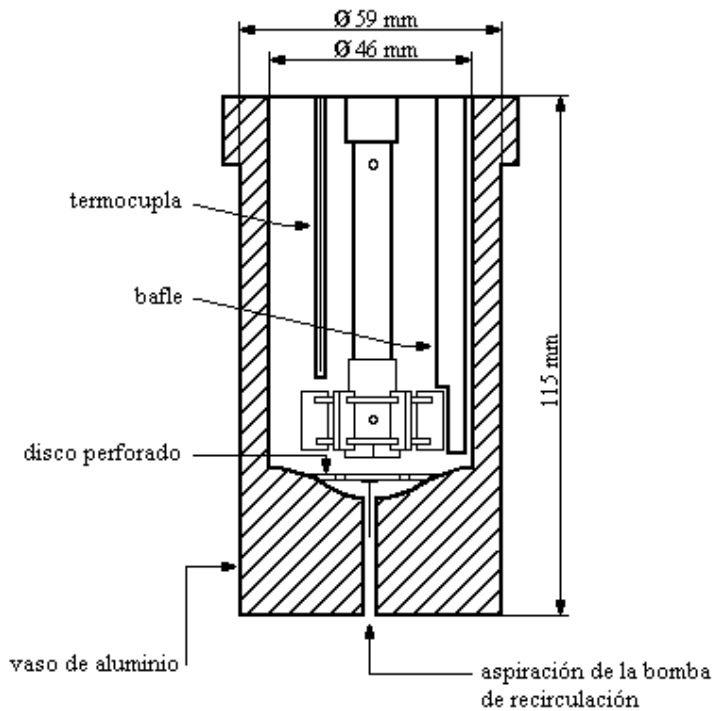


Figura 3.3 - Esquema del vaso agitado

La aspiración de la bomba del circuito de recirculación se encuentra conectada a la salida del fondo del vaso, como se indica en la Figura 3.3. El disco perforado tiene como función evitar el paso de burbujas hacia la succión de la bomba.

En la Figura 3.4 puede observarse un esquema de la turbina de impulsión con sus dimensiones principales. En la Figura 3.5 puede verse que el eje de la turbina es hueco y presenta dos orificios, uno en la parte superior, por sobre el nivel de líquido, y otro en la parte inferior, entre los discos de la turbina. La rotación de la turbina genera una depresión, producto de la fuerza centrífuga entre los discos, la cual produce un flujo de

gas desde la zona superior a través del eje. Este flujo es dispersado en los orificios generando burbujas, lo que permite incrementar el área disponible para la transferencia de materia entre la fase gaseosa y la líquida, este es el mecanismo por medio del cual la solución se satura con H_2 .

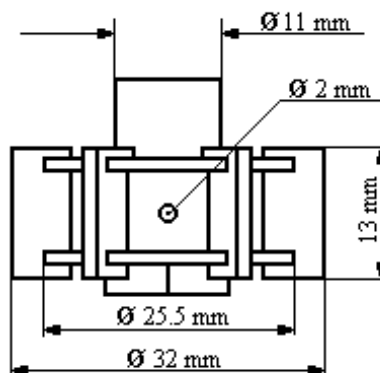


Figura 3.4 - Esquema de la turbina

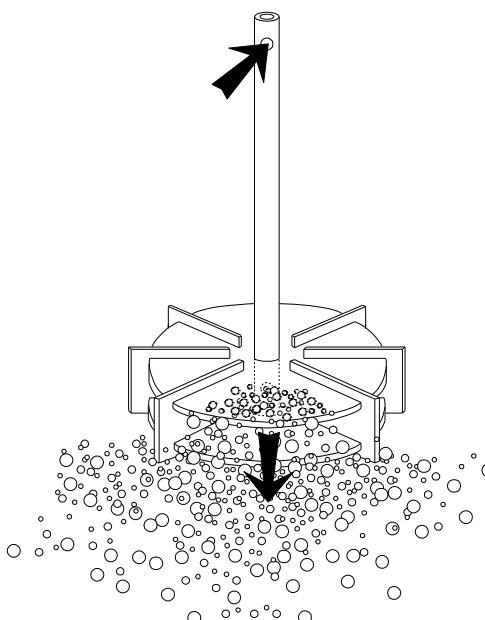


Figura 3.5 - Esquema de la dispersión del gas por el sistema de agitación

La turbina es accionada a través de un acople magnético con el motor impulsor, la velocidad de agitación es medida por un dispositivo basado en el efecto Hall; la misma puede ser controlada en un valor establecido por medio de la torre de control.

Adicionalmente, como puede verse en la Figura 3.3, dentro del vaso hay un baffle vertical para evitar la formación de vórtices.

La manta cerámica refractaria tiene en su interior una resistencia eléctrica que permite entregar energía térmica al líquido contenido en el vaso. La corriente que atraviesa esta resistencia puede ser regulada de modo de poder controlar la temperatura desde la torre de control.

Finalmente cabe aclarar que el vaso contiene conexiones para la carga de líquidos, el ingreso de hidrógeno y/o nitrógeno, el retorno de la corriente del reactor, la extracción de muestras de la fase vapor, la conexión de un elemento de medición de presión y un disco de ruptura para evitar la sobrepresión del sistema.

3.3.2 REACTORES EMPLEADOS

3.3.2.1 Reactor de lecho fijo (RLF)

El RLF utilizado se encuentra esquematizado en la Figura 3.1, el mismo consiste en un tubo de 5,5 mm de diámetro interno y una longitud de 22 cm, en el que se coloca una muestra de pastillas de catalizador comercial. A la salida del reactor se coloca un filtro, con el fin de evitar el arrastre de polvo que puede desprenderse del catalizador.

En operación normal el flujo es descendente. Gracias al alto caudal recirculatorio aportado por la bomba la temperatura en el lecho puede considerarse uniforme.

El reactor se encuentra encamisado con el objetivo de regular la temperatura por medio de un fluido calefactor.

Para el RLF se emplea un catalizador comercial de geometría esférica de alúmina, con Paladio depositado en una capa externa (tipo *egg-shell*). Este catalizador fue utilizado previamente en los trabajos de las tesis doctorales de Bressa (2001), Ardiaca (2002) y Alves (2009).

Las características del catalizador utilizado se encuentran resumidas en la Tabla 3.1 (datos tomados de Alves, 2009).

Tabla 3.1 - Propiedades del catalizador comercial utilizado

Geometría	Esférica
Tipo	<i>egg-shell</i>
Diámetro promedio de pastilla	2,34 mm
Densidad	1,15 gr/cm ³
Porosidad	0,40
Contenido de Pd	0,20 % p/p
Espesor de Capa Activa	237 μm
Fracción volumétrica de capa activa	0,49
Diámetro medio de partícula metálica	3,60 nm
Dispersión	27 %

El catalizador comercial ya se encuentra reducido como parte del proceso de manufactura. De todas maneras, el proveedor aconseja realizar una reducción suave y eliminar rastros humedad “in situ”. El procedimiento de reducción, siguiendo las recomendaciones del proveedor, consiste en hacer circular a través del lecho una corriente de 200 ml/min a 60°C con una composición molar 50% de H₂ y 50% de N₂ durante 9 horas. Este tiempo es recomendado para garantizar la eliminación de cualquier resto de humedad ya que la reducción total se alcanza rápidamente.

Para la operación los caudales de cada componente son controlados a través de reguladores de caudal. El lecho se halla calefaccionado a la temperatura seleccionada por medio del fluido calefactor que circula por la camisa. El caudal de gas atraviesa el lecho en sentido ascendente y es evacuado por medio de una purga con la conexión entre los acoples rápidos Q6 y Q7, indicada en la Figura 3.2.

La masa de catalizador utilizada en cada ensayo varía entre 0,2 y 1,0 gramos. Estas cantidades permiten seguir el curso de la reacción mediante la toma de suficiente cantidad de muestras, sin llegar a tiempos de reacción extremadamente largos.

El catalizador es introducido por la parte superior. Antes se cargan esferas de vidrio que actúan como soporte y ocupan el lugar entre el filtro y la parte encamisada del reactor, de esta forma se garantiza que la totalidad del material catalítico se encuentre en la zona calefaccionada. Una vez cargada la masa de catalizador deseada, se cierra el reactor y se coloca una termocupla en la parte superior para monitorear la temperatura de ingreso de la mezcla reactiva durante el ensayo. La temperatura dentro del reactor se controla por medio del fluido calefactor cuya temperatura se establece de modo que sea igual a la del vaso.

3.3.2.2 Micro-reactor (MR) y Reactor de Membrana Catalítica (RMC)

El MR y el RMC se diferencian solo en su material catalítico: el primero es un arreglo de varios lechos de catalizador comercial molido, mientras que el segundo consiste en una membrana catalítica. El resto de los componentes de los reactores son comunes a ambos y se describen a continuación.

Descripción de la envolvente

Como se puede observar en la Figura 3.6, la envolvente del MR y del RMC consiste en dos piezas de bronce mecanizadas de modo que encastran perfectamente generando un espacio interno, con un diámetro de 50 mm, donde se aloja el catalizador. Un anillo de vitón sella (o-ring) la rosca para evitar fugas. Para favorecer una distribución homogénea del flujo, tanto el ingreso como el egreso a este espacio poseen la forma indicada en la Figura 3.6.

En el espacio interno se coloca como soporte del sistema catalítico un disco fabricado a partir de esferas de bronce sinterizadas de 50 μm de diámetro de poro. Un anillo de vitón (o-ring) sella el sistema y el soporte. Las piezas de la envolvente se diseñan de modo que la compresión de los dos anillos de vitón sea simultánea.

Adicionalmente, se colocan dos membranas de nylon comercial (no mostradas en la Figura 3.6) con forma de disco, con un diámetro de poro de 0,8 μm en la parte superior e inferior del sistema catalítico. Las funciones de estas dos membranas son mejorar el sellado entre el anillo de vitón y el disco soporte, proteger la parte catalíticamente activa de eventuales partículas sólidas que circulen con la mezcla reactiva y que podrían bloquear los poros, otorgar mayor resistencia mecánica y mantener la posición y la distribución del catalizador molido, durante el armado, en el caso del MR.

Una cinta calefactora eléctrica externa, controlada por un reóstato, permite mantener constante la temperatura a lo largo del reactor, el cual también se encuentra aislado.

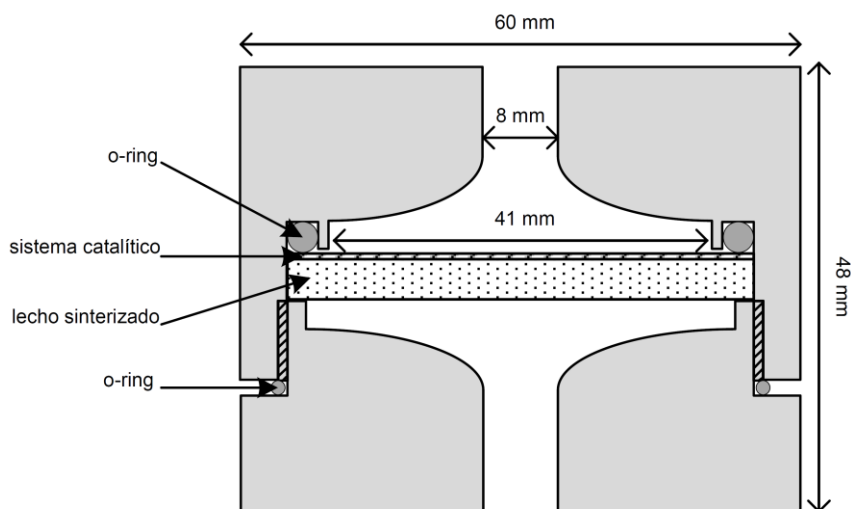


Figura 3.6 - Esquema del MR y RMC

Características del MR

El material catalítico utilizado en el MR fue preparado moliendo las pastillas de catalizador comercial descrito en la sección 3.3.2.1, para luego tamizarlas entre dos mallas de Mesh 325 y 400, fabricadas de acuerdo a la norma ASTM E11-16, que retienen las partículas mayores a 44 y 37 μm respectivamente. Con este rango de tamaño de partículas, empleando los datos cinéticos obtenidos por Alves (2009) se puede verificar que las resistencias a la transferencia de materia dentro de las partículas del catalizador son despreciables. En consecuencia, la concentración de las distintas especies resultará uniforme en el interior de los poros del catalizador.

La ausencia de resistencias a la transferencia de materia esperada durante los ensayos a realizar con el MR producirá mayores velocidades de reacción respecto a las observadas en el RLF, resultando en una menor cantidad de material catalítico requerida. Teniendo en cuenta esta información, los ensayos se llevaron adelante con muestras entre 80 y 100 mg de catalizador, en función de la necesidad de tiempos de reacción que permitan realizar un seguimiento adecuado de los mismos.

La masa de catalizador se distribuyó en capas separadas entre sí por membranas de nylon en forma de discos. El diámetro de los lechos coincide con el de la envolvente, cuyo diámetro se seleccionó de modo de tener una pérdida de carga razonable y mantener una relación caudal/masa de catalizador que garantice una conversión por paso menor al 3%, de forma que el sistema trabaje en modo diferencial.

Como se justifica en la sección 4.2 se decidió utilizar cuatro capas de catalizador molido para el armado del sistema. De esta forma, el sistema se puede esquematizar como se muestra en la Figura 3.7.

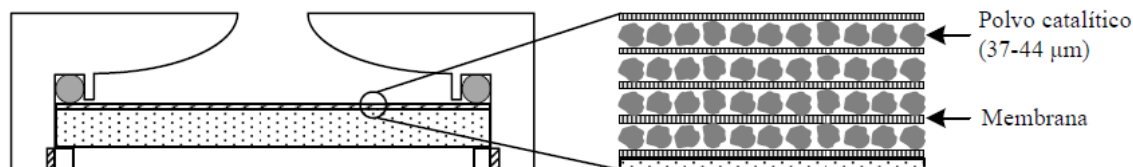


Figura 3.7 - Disposición de los lechos catalíticos en el MR.

Las sucesivas capas de discos de membrana de nylon, que tienen un diámetro de poro de $0,8 \mu\text{m}$, producen una pérdida de carga adicional que, junto con la distribución homogénea del catalizador, mencionada anteriormente, permite alcanzar un flujo uniforme dentro del sistema.

Esta última condición, junto con la ausencia de resistencias internas a la transferencia de masa en las partículas y el límite a la conversión por paso, permite justificar que la velocidad de reacción pueda considerarse uniforme dentro del reactor.

Por otro lado, tanto la capa activa, como la porción sin impregnar de las pastillas del catalizador, tienen Al_2O_3 como soporte. Como consecuencia, no hay razones para pensar que las muestras obtenidas de la molienda no sean homogéneas. Un soporte adicional a esta hipótesis se encuentra en la buena reproducibilidad observada entre ensayos realizados con distintas muestras del catalizador molido.

El material catalítico molido se reduce de la misma forma que el catalizador sin moler. La única diferencia en la operación surge en la fuente de energía para lograr la temperatura de reducción, la cual ahora es aportada por la cinta calefactora.

Características del RMC

Para el RMC como soporte del catalizador se utilizaron membranas comerciales (Whatman) de alúmina anodizada de 47 mm de diámetro y $60 \mu\text{m}$ de espesor, con $0,2 \mu\text{m}$ de diámetro de poro y 53% de porosidad de acuerdo a lo informado por el proveedor. El diámetro de poro de la membrana es cuatro veces menor al de los discos de nylon que se utilizan para protegerla por lo que es de esperar que ejerza la pérdida de carga dominante en el sistema garantizando una buena distribución de flujo.

El diámetro de la membrana es ligeramente inferior al del soporte, el espacio entre la membrana y el soporte es donde ejerce presión el anillo de viton sobre los discos de nylon, por lo que el sellado se produce de la misma manera que en el MR como puede verse en la Figura 3.8, la razón para este arreglo es que las membranas son frágiles y no resisten el esfuerzo que les produce el anillo al sellar.

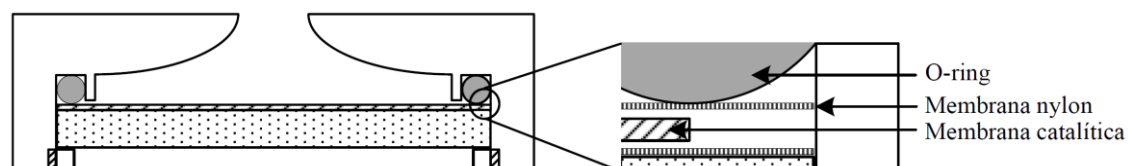


Figura 3.8 - Esquema arreglo catalítico del RMC

Para la preparación de las membranas catalíticas el material catalítico fue incorporado a partir de una solución precursora preparada con una concentración de 2 mg/ml de Paladio. Se pesó la cantidad necesaria de PdCl_2 , luego se puso en contacto con una solución de HCl de $\text{pH}=1$ y se calentó suavemente hasta lograr una total disolución de la sal. En esas condiciones el Paladio se encuentra formando un complejo soluble de fórmula H_2PdCl_4 .

Para la impregnación se utilizó la técnica de humedad incipiente, por lo que se agregó la solución precursora gota a gota hasta notar la presencia de una fase líquida sobre la membrana. Se dejó la membrana en contacto con la solución durante 24 horas, luego se la secó en estufa a 105°C durante 24 horas y finalmente se la calcinó a 200°C durante 4 horas. No fue posible realizar la calcinación a mayores temperaturas debido a que la membrana se deformaba y luego se rompía al armar el RMC.

Debido a que este límite en la temperatura también limita la temperatura de reducción se decidió realizar la misma con una solución de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con una concentración 0,059 molar. Las membranas calcinadas se pusieron en contacto durante una hora con la solución reductora, casi instantáneamente se observó un cambio en la coloración de las membranas indicando el cambio de estado del Paladio. Transcurrido el tiempo de contacto se lavó con agua destilada para remover cualquier resto de la solución reductora y se secó a temperatura ambiente.

En la Figura 3.9 se presentan imágenes de una membrana en las distintas etapas de preparación. De izquierda a derecha se identifican: la membrana comercial sin tratamiento, la membrana impregnada con la solución, la membrana calcinada y la membrana catalítica activa.

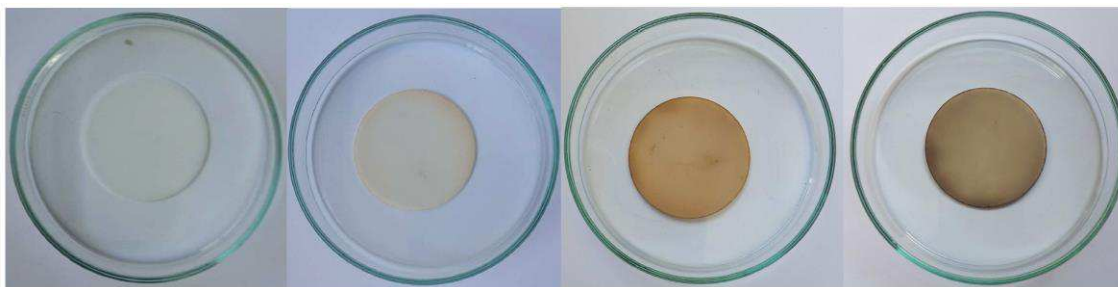


Figura 3.9– Fotografía de una membrana comercial, impregnada, calcinada y reducida.

Una vez colocada una membrana dentro del reactor, previo a la reacción se hizo circular una mezcla de 200 ml/min de N_2 e H_2 en relación 1:1 durante 9 horas a una temperatura de 100°C con la finalidad de eliminar cualquier de humedad remanente.

Considerando la concentración de la solución y el volumen de poros informado por el proveedor de la membrana se estimó que la cantidad de catalizador depositada se encontraría en el orden de la del catalizador comercial, permitiendo el seguimiento de la reacción correctamente. Además, la conversión por paso se encontraría dentro del límite

del 3% necesario para operar de modo diferencial. Ambas suposiciones fueron confirmadas posteriormente durante los ensayos.

3.3.3 LECHO DE SACRIFICIO

Como se explica más adelante (sección 3.4.5) durante los primeros ensayos realizados se detectaron problemas debido a la baja actividad catalítica observada.

Este problema fue solucionado por medio de la instalación de un lecho de sacrificio en paralelo al reactor, sobre el cual se realiza la circulación del solvente previo a la incorporación de BY y del inicio de la reacción, con el objetivo de retener cualquier veneno presente en él.

El lecho de sacrificio consiste en un tubo de 5,5 mm de diámetro interno y una longitud de 22 cm, el cual se carga con aproximadamente 3,5 g catalizador comercial sin moler y reducido de acuerdo a lo indicado en el sección 3.3.2.1.

3.3.4 BOMBA DE RECIRCULACIÓN, SISTEMA DE TUBERÍAS Y TOMA DE MUESTRAS

Para impulsar el caudal de la mezcla líquida por el circuito se utiliza una microbomba rotativa de dos lóbulos con acople magnético provista por All-Tech. El caudal puede ser regulado mediante una fuente de corriente continua. El caudal operativo durante los ensayos fue de alrededor de 700 ml/min.

Las tuberías y accesorios utilizados para la construcción del sistema son de acero inoxidable o poliamida.

Como se mencionó anteriormente es importante que en todos los casos los reactores operen en forma diferencial. Desde el punto de vista de la bomba esto implica que el caudal de recirculación de la misma debe ser tal que la diferencia entre la concentración de entrada y salida al reactor sea despreciable. Adicionalmente, en particular para el RLF, un caudal alto también permite minimizar las resistencias externas a la transferencia de materia y energía.

El fluido es bombeado desde el vaso al reactor y luego retornado al mismo, como puede verse en la Figura 3.1. Para esta última etapa existen dos trayectorias, las cuales pueden seleccionarse mediante una válvula de tres vías situada antes del retorno al vaso. Durante los ensayos el fluido circula normalmente por la trayectoria directa, que conduce desde la válvula de tres vías al vaso agitado. Cuando se extrae una muestra se utiliza la circulación por la otra trayectoria permitiendo que el fluido circule y arrastre el caudal residual alojado en el rulo. Esto se logra permitiendo la circulación por alrededor de 3 segundos, luego de lo cual se puede retornar a la trayectoria normal y se cierra la válvula *on-off* en el extremo de la trayectoria del toma muestras. El volumen de líquido atrapado en el rulo es de aproximadamente 0,5 ml. Con este procedimiento se evita el problema de perder grandes volúmenes de la mezcla reactiva cada vez que se toma una muestra debido a las altas presiones a las que se opera.

Estas dos trayectorias fueron construidas con líneas de 1/8", mientras que para el resto del circuito se utilizaron líneas de 1/4". La razón de esto es, por un lado, reducir el volumen del rulo de muestreo y, por lo tanto, de las extracciones, y por otro, generar una pérdida de carga medible en el tramo directo entre el vaso y la posición del manómetro. Esta pérdida de carga se correlacionó con el caudal circulante por lo que la diferencia en la presión entre el vaso y el manómetro se utilizó como una indicación del caudal circulante.

En la Figura 3.2 puede observarse que el sistema permite seleccionar, por medio de válvulas de tres vías, entre operar con el RLF, el MR y el RMC o realizar la purificación inicial del solvente haciéndolo circular a través del lecho de sacrificio. Adicionalmente puede recircularse la solución de trabajo sin pasar por ninguno de los reactores. Esta alternativa de operación es la utilizada durante la carga y acondicionamiento del solvente y los reactivos a la presión y temperatura de operación.

Durante la reacción también se extraen un cierto número de muestras de la fase vapor en el vaso con el objetivo de monitorear la presión parcial de hidrógeno. La extracción de las mismas se realiza a través de una conexión a la parte superior al tanque agitado, indicada en la Figura 3.2. Dicha conexión también posee un manómetro que permite monitorear la presión total en el vaso.

En la Figura 3.10 se presenta una fotografía del equipo experimental donde se puede distinguir de izquierda a derecha la torre de control de temperatura y revoluciones del agitador, el vaso, la bomba de recirculación, el RLF y el MR o RMC.

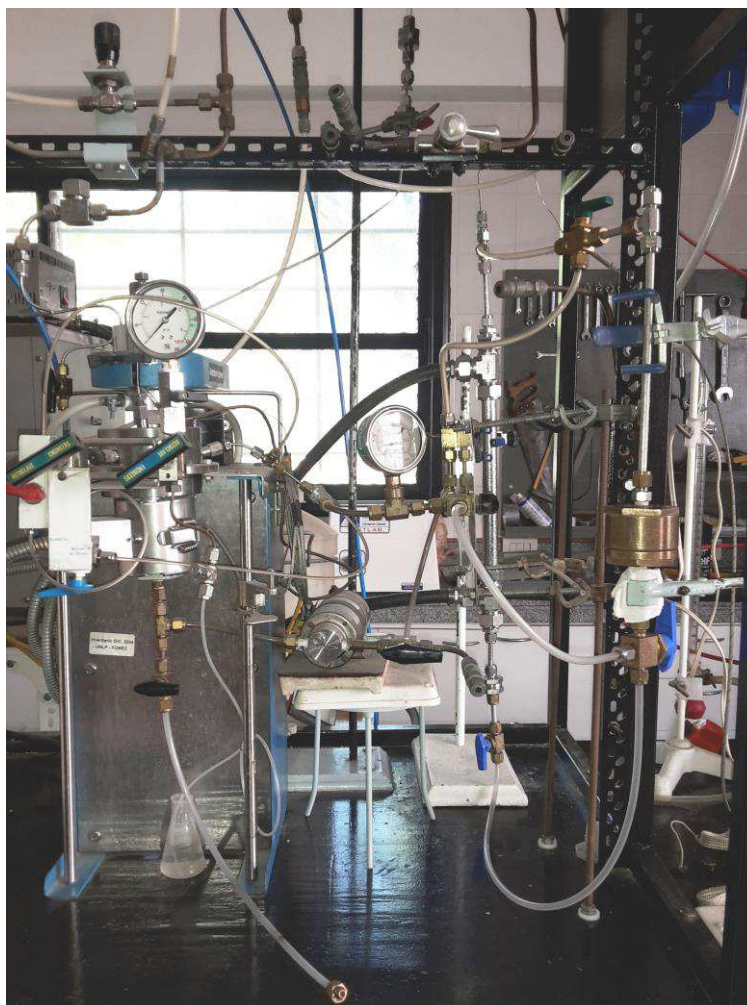


Figura 3.10 - Fotografía del equipo experimental

3.3.5 LÍNEAS DE ALIMENTACIÓN

Las líneas de alimentación al sistema corresponden al butano, hexano, propano y gases (H_2 y N_2). En la Figura 3.2 puede observarse un esquema de las mismas.

En estudios previos (Bressa, 2001) se observó que la presencia de vapor de agua ocasiona una pérdida de actividad del catalizador. Por esta razón durante el diseño del sistema experimental se dispusieron elementos para evitar su introducción con los gases o durante la carga de los reactivos. De la misma manera tampoco debe ingresar O_2 dado que los materiales catalíticos empleados catalizan la reacción de formación de agua a partir del H_2 presente en el sistema.

3.3.5.1 Alimentación de gases, H_2 y N_2

Como puede verse en la Figura 3.2, las líneas de alimentación de H_2 y N_2 comparten un tramo común de los elementos de purificación, en la dirección del flujo aparecen:

- Lecho de sacrificio
- Lecho de tamiz molecular de Zeolita 4A

- Trampa de O₂ (óxido de manganeso) provista por “All-Tech”

El lecho de sacrificio se encuentra constituido por pastillas de catalizador pre-reducidas y se instala para asistir al resto de los elementos, dado que cuando circula O₂ como impureza en una corriente de hidrógeno genera agua que es adsorbida. Este lecho se recambia periódicamente, a diferencia del resto de los elementos que se regeneran.

Los otros dos elementos presentes en estas líneas son convencionales. La función de la zeolita es retener la humedad que puedan tener los gases o que se pueda haber generado en los lechos de sacrificio por la reducción del O₂.

El arreglo de la línea permite regular el caudal de ambos gases independientemente por medio de válvulas tipo aguja. Adicionalmente, para el hidrógeno el manoregulador permite controlar su presión de alimentación y por ende la presión total, variable operativa fundamental durante los ensayos. Para el N₂ existe una válvula de tres vías que, a través de una manguera de acople rápido, permite conectar la alimentación sin pasar por la regulación de caudal.

La alimentación de gases cumple diversas funciones en la operación del sistema. Primeramente, permite el acceso del H₂ durante los ensayos y adicionalmente del N₂ durante la reducción y secado. En segundo lugar, permite la purga del sistema cuando se abre el vaso (para inspección) o se cargan los reactores. Esto puede lograrse mediante el acople de los conectores Q6 y Q7 presentados en la Figura 3.2. Todo el sistema puede purgarse accionando correctamente el conjunto de válvulas.

3.3.5.2 Alimentación de butino y propano

Estos componentes son extraídos de sus envases en fase vapor. A la salida de cada tubo se encuentra instalado un lecho de tamiz molecular de zeolita 4A como trampa de humedad. Estos dos componentes nunca son alimentados en forma simultánea por lo que comparten un controlador de flujo másico. La conexión del controlador al sistema se realiza a través de los conectores rápidos Q3 y Q5, como se aprecia en la Figura 3.2.

3.3.5.3 Alimentación de hexano

La carga de hexano se realiza bajo una corriente de hidrógeno regulada a través de los conectores rápidos Q4 y Q2, indicados en la Figura 3.2, con el objetivo de evitar la entrada de aire y humedad al sistema.

La cantidad precisa de hexano a cargar al vaso se logra con un tubo de doble aforo indicado en la Figura 3.2. La carga de este tubo se realiza por gravedad conectando ambos recipientes a través de los acoples rápidos Q1 y Q2 para permitir el paso del gas desplazado desde el tubo a la ampolla.

La carga al vaso, desde el tubo aforado, también se realiza por gravedad, mediante los conectores Q2 y Q5 indicados en la Figura 3.2.

3.3.6 SUSTANCIAS UTILIZADAS

La mezcla líquida inicial está compuesta por tres hidrocarburos: butano, propano y hexano. El butano es el reactivo principal y fue provisto por Alphagas en cilindros de 1 kg con una pureza del 99,0%. El hexano se utilizó como solvente inerte y fue provisto por UVE con calidad HPLC (95%). El empleo de hexano como solvente permite, por su relativamente baja presión de vapor, operar en fase líquida a presiones menores y facilita la toma de muestras y su conservación, de acuerdo a lo explicado en la sección 3.4.3, hasta el posterior análisis cromatográfico.

Otro componente empleado es el propano, provisto en cilindros por Alphagas con una pureza del 99,99%. El mismo es empleado cuando se trabaja con presiones parciales de H₂ menores a 3 bar, agregando la cantidad necesaria para mantener la presión total en, al menos, 4 bar. Este valor de presión total es necesario para poder extraer muestras para análisis.

El hidrógeno fue provisto por LINDE-AGA con una pureza del 99,999%. El mismo se agrega en forma continua para mantener automáticamente la solución de trabajo saturada. El hidrógeno es también utilizado durante la reducción del catalizador comercial en cualquiera de sus formas, en la reducción y secado final de las membranas catalíticas, como se explica en la sección 3.3.2.2, y para realizar el análisis de las muestras como se indica más adelante (en la sección 3.4.3)

La mayor cantidad de propano incorporado inicialmente permanece en fase líquida. En consecuencia, la extracción de muestras, tanto de la fase vapor como del líquido, no altera su proporción en la mezcla de hidrocarburos, permitiendo que su presión parcial permanezca aproximadamente constante durante el ensayo. De esta manera, al mantener la presión total del sistema constante, la presión parcial de hidrógeno también permanece aproximadamente constante.

Si en vez del propano se utilizara un gas inerte de baja solubilidad como el nitrógeno, su masa inicial permanece casi en su totalidad en la fase vapor, y debido al aumento del volumen de vapor (por disminución del volumen de líquido debido a la extracción de muestras), se produce una disminución continua de su presión parcial y por ende un aumento de la del hidrógeno. Este resultado fue observado en la práctica en ensayos anteriores a los del presente trabajo.

De todas maneras, nitrógeno con una pureza del 99,999% provisto por LINDE-AGA es utilizado como gas inerte en operaciones de barrido e inertizado del sistema, como diluyente del hidrógeno durante la reducción del catalizador comercial en cualquiera de sus formas, en el secado final de las membranas catalíticas y para realizar el análisis de las muestras.

Las membranas de nylon y alúmina fueron provistas por Whatman.

La solución precursora para la impregnación de las membranas fue preparada con una sal de PdCl₂ provista por Sigma-Aldrich con una pureza del 99,9% y una solución ácida preparada a partir de la dilución de HCl fumante al 37% provisto por MERCK. La

solución de agente reductor fue preparada a partir de una sal de NaPO_2H_2 , provista por Sigma-Aldrich con una pureza del 99%.

3.4 DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

3.4.1 PROCEDIMIENTO PARA LOS ENSAYOS EN EL SISTEMA EXPERIMENTAL

La siguiente secuencia resume el procedimiento seguido para cada ensayo realizado, el cual comienza luego de la reducción de los catalizadores explicada previamente:

- 1- Reducción del lecho de sacrificio.
- 2- Barrido del sistema con hidrógeno para eliminar el nitrógeno.
- 3- Aislamiento del sistema catalítico.
- 4- Admisión del hexano al tanque agitado.
- 5- Admisión de H_2 hasta alcanzar 7 bar de presión total.
- 6- Arranque de la agitación, el sistema de calefacción y la bomba de recirculación circulando el fluido por el lecho de sacrificio.
- 7- Circulación del hexano por el lecho de sacrificio durante una hora una vez alcanzado el estado estacionario.
- 8- Detención de la bomba y del sistema de calefacción del vaso.
- 9- Despresurización del sistema.
- 10- Bloqueo del lecho de sacrificio.
- 11- Nuevo arranque de la bomba circulando el fluido por el by-pass del circuito.
- 12- Admisión del BY al vaso.
- 13- Admisión del propano en caso de ensayo a bajas presiones.
- 14- Arranque del sistema de calefacción en el tanque y en el reactor a utilizar.
- 15- Admisión de H_2 hasta la presión total de operación.
- 16- Una vez alcanzado el estado estacionario arranque del ensayo cinético (tiempo cero) derivando la recirculación hacia el reactor seleccionado.
- 17- Toma de las muestras iniciales de líquido y vapor.
- 18- Toma de muestras a distintos tiempos de reacción según el programa estipulado.
- 19- Descarga de la solución de trabajo remanente y barrido del sistema con N_2 .
- 20- Finalización del ensayo.

Luego de finalizado el ensayo se desarma el lecho de sacrificio y se lo carga con catalizador fresco que deberá ser reducido.

En caso que se planee continuar trabajando con el mismo sistema reactivo se presuriza con N_2 hasta una presión de alrededor de 2 bar. Caso contrario se bloquea el vaso y se desarma el reactor.

3.4.2 ESQUEMA DE REACCIONES

En el esquema global de reacciones intervienen 5 especies de hidrocarburos, butino (BY), 1-buteno (BE), cis-buteno (cBE), trans-buteno (tBE) y butano (BA) e H_2 . Se

pueden identificar siete reacciones globales, de acuerdo al sistema presentado en la Figura 3.11.

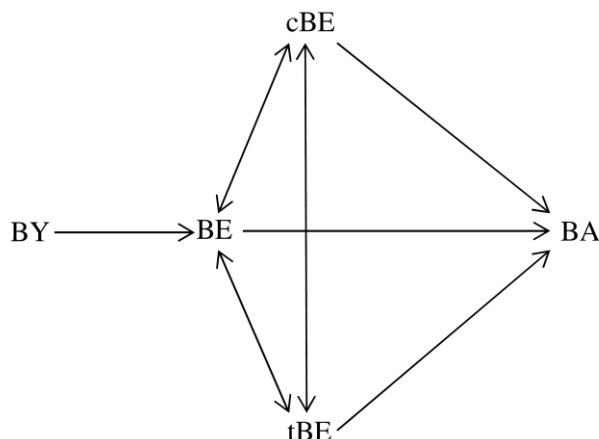


Figura 3.11 - Esquema de reacciones

El BY solo puede hidrogenarse irreversiblemente hacia BE. Por otro lado, experimentalmente se ha verificado que las isomerizaciones entre los tres butenos sólo ocurren en presencia de hidrógeno; por lo tanto son reacciones de hidro-isomerización (Bressa, 2001). Las etapas finales del sistema de reacción son las hidrogenaciones irreversibles de los tres butenos, formando BA. No se considera la formación directa de BA a partir de BY, de acuerdo a lo informado en la bibliografía (Bond y col., 1962; Alves, 2009) y confirmado en ensayos propios.

3.4.3 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

El análisis de las muestras se realiza por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con un FID como detector. El detector de ionización de llama se mantuvo a 150°C.

Para la separación del BE, cBE y tBE se utilizó una columna de 7 pies de longitud y 1/8" de diámetro rellena con ácido pícrico al 0,19% sobre Graphpac-GC 80/100. Con esta columna los tiempos de retención para el BY y el BA son similares por lo que no es posible cuantificarlos por separado. Para la operación la columna se mantiene a temperatura ambiente hasta la elución del último componente (tBE). Dado que el hexano es fuertemente adsorbido por el relleno de la columna, para evitar tiempos de retención muy largos se invierte el flujo y se eleva la temperatura de la columna hasta 90°C mediante una rampa de 32°C/min. De esta manera el tiempo insumido por análisis resulta de alrededor de 30 minutos.

Debido a que el tiempo entre muestras es por lo general menor a 30 minutos las muestras tomadas se conservan a -20°C con el objetivo de reducir la vaporización hasta el momento del análisis. De cualquier manera, la volatilidad de las distintas especies involucradas es similar, por lo que su proporción relativa en la mezcla no se modifica de manera apreciable.

Para cuantificar el BY y el BA se utilizó otra columna adicional con relleno de VZ-10, 60/80, 7 ft x 1/8" a 50°C. Del análisis con esta columna se obtuvo la relación de áreas entre el BA y el cBE. Con esta relación y los valores obtenidos de la suma de las concentraciones de BY y BA en la columna de ácido pícrico es posible calcular ambas concentraciones. En el trabajo con la columna de VZ-10 se tuvieron las mismas consideraciones respecto al n-hexano que para cuando se trabaja con la columna de ácido pícrico.

Los procedimientos de análisis antes descriptos permiten obtener la concentración de los componentes a partir del hecho de que la concentración total de especies de cuatro carbonos (C4s) se mantiene constante a lo largo de las experiencias. De esta manera, a partir de la composición inicial del sistema, y las relaciones de las áreas de C4s en cada muestra, se puede determinar la composición de la solución reactiva a lo largo del ensayo.

Para determinar la concentración inicial se recurre a las cantidades medidas de hexano (volumen introducido), BY y propano (caudal controlado y tiempo de carga) durante la carga. Con la presión total y la temperatura durante la corrida, las cuales son constantes, y conociendo el volumen total del circuito de reacción, es posible establecer las cantidades y composición tanto de la fase vapor como de la fase líquida, planteando el equilibrio de fases. Para realizar este cálculo se empleó la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong con reglas de mezclado MHSV (Dahl y col., 1991) y parámetros UNIFAC modificados (Larsen y col., 1987). Cabe aclarar que este cálculo proporciona también el valor de fracción molar de H₂ disuelto en la fase líquida para las condiciones del ensayo. Adicionalmente, la muestra inicial es analizada cromatográficamente en la columna de ácido pícrico sin realizar la inversión del flujo, el análisis dura aproximadamente 90 minutos, luego de los cuales se obtiene una concentración de C4s inicial que puede compararse con la calculada.

Las muestras en fase vapor en el curso del ensayo cinético son procesadas en un cromatógrafo TC 10 Teach Group GC 1000 II, con detector de conductividad para monitorear la presión parcial de H₂. Esta cantidad se la compara con la obtenida para mediciones con H₂ puro. El cociente entre ambas cantidades multiplicado por la presión total arroja la presión parcial de H₂ en la fase gaseosa. Esta presión permanece aproximadamente constante en todos los ensayos.

3.4.4 SATURACIÓN DE LA SOLUCIÓN CON HIDRÓGENO

Como se explicó en la sección 3.3.1, la disolución del H₂ en el vaso agitado tiene lugar a través de la dispersión del gas que se encuentra en el volumen superior del vaso. La cantidad de gas dispersado en la solución líquida varía con la velocidad de rotación (RPM) del agitador, por lo que la posibilidad de mantener en todo momento el líquido saturado con H₂ dependerá del valor de RPM empleado. Ardiaca (2002) realizó dos ensayos a 500 y 2000 RPM en un reactor de RLF. No observó diferencias en la velocidad de reacción entre ambos ensayos. De esta manera concluyó que la disolución del H₂ se produce lo suficientemente rápido como para inferir que la saturación de la

solución se mantiene aún a 500 RPM. Con suficiente margen de seguridad, todos los ensayos realizados para el presente trabajo fueron hechos con una velocidad de agitación de 2000 RPM.

3.4.5 DESARROLLO DE LAS EXPERIENCIAS

Con el fin de organizar la información experimental se denominó “serie” al conjunto de ensayos realizados con la misma muestra de material catalítico, ya sea con catalizador molido en el caso del MR o con una membrana catalítica para el RMC.

Respecto al RLF, se dispone como información previa de los ensayos de Alves (2009). Se realizaron dos ensayos con el RLF para corroborar que el catalizador comercial utilizar (a pesar del tiempo transcurrido) mantiene una actividad equivalente al empleado previamente por Alves (2009). Los resultados obtenidos confirmaron esta suposición.

Durante las primeras experiencias con el catalizador molido, de carácter exploratorio, se observó una muy baja actividad en el catalizador, con velocidades de consumo de BY muy por debajo de las esperadas a partir de la cinética obtenida por Alves y col. (2013) y de los dos ensayos realizados con pastillas de catalizador.

Buscando eliminar la posible causa de esta desactivación, se realizaron diferentes acciones como la regeneración del lecho de catalizador de sacrificio, el lecho de zeolitas y la trampa oxi trap en las líneas de entrada de gases, de modo de evitar la entrada de H₂O y/o O₂ (ver Figura 3.2), se cambió el proveedor del hexano, se realizó una limpieza del sistema experimental y se barrió con el nuevo solvente. Sin embargo ninguna de estas medidas tuvo resultados apreciables. Finalmente se probó con instalar un lecho de sacrificio para hacer circular el solvente durante una hora previo a la reacción, bajo la hipótesis de la existencia de algún contaminante presente en el mismo. Esta acción tuvo buenos resultados por lo que, como se describió previamente, se incorporó el lecho de sacrificio al arreglo experimental.

De todas maneras, a pesar de contar con dicho lecho, en ciertas ocasiones se observó una disminución de la actividad del catalizador entre un ensayo y otro. En la Figura 3.12 se grafican los resultados para la primera y última corrida de una serie con el RMC. En general, no se pudo determinar un patrón ni realizar ningún tipo de cuantificación ya que, por lo general, la desactivación afectó en forma preferencial la hidrogenación de los butenos, siendo mucho menor para el BY. Esta diferencia no permite aplicar un factor global de actividad como hizo Alves (2009). La Figura 3.12 indica claramente la menor velocidad de consumo del BE para el último ensayo.

Debido a esto, en caso de detectar alguna merma en la actividad del catalizador, se decidió descartar el ensayo y recomenzar con una muestra fresca. En los casos en que no fuera posible comparar directamente la actividad entre ensayos por haberse variado la presión o la temperatura entre los mismos, se realizó una corrida adicional en iguales condiciones que la primer corrida de la serie. En caso que la actividad entre esta corrida

y la primera no mostrara diferencias entonces los ensayos intermedios de la serie no tenían problemas de desactivación.

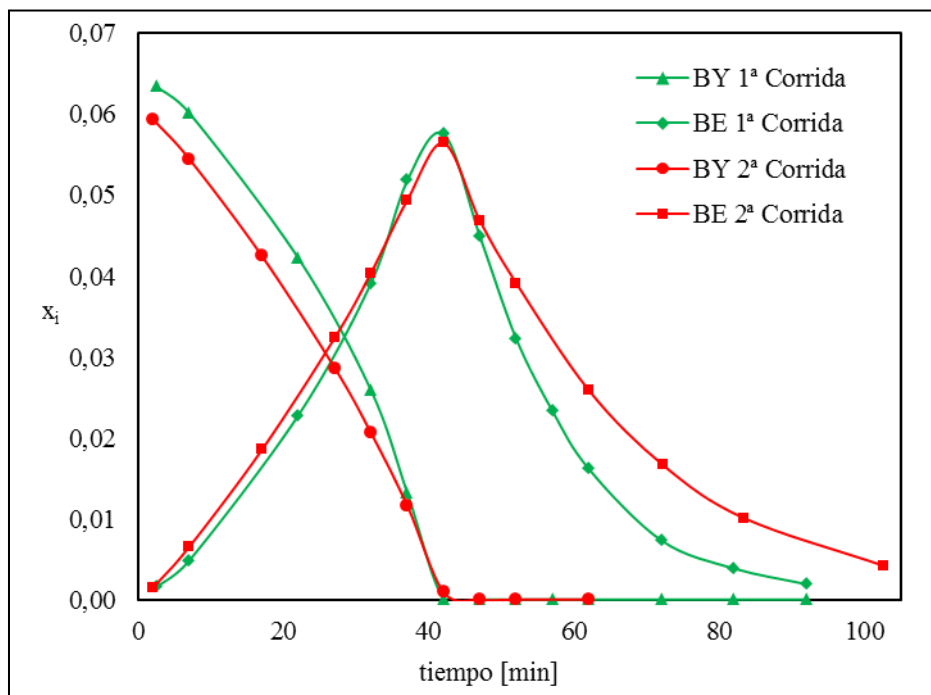


Figura 3.12 - Variación de las fracciones molares de BY y BE para dos ensayos en el RMC con la misma muestra de catalizador y diferente actividad

El procedimiento elegido para descartar problemas de desactivación mencionado anteriormente generó la necesidad de repetir ensayos para cada temperatura o presión a estudiar. Para salvar este problema, en ciertos casos, se realizaron ensayos en los que se varió la presión o la temperatura dos o tres veces durante el mismo ensayo. Esto permite reducir los tiempos del trabajo experimental y obtener datos sin la diferencia de actividades por envenenamiento.

En la Figura 3.13 se presenta un ensayo realizado en el MR para estudiar el efecto de la variación de temperatura sobre el BY. Primeramente se inició la reacción a 33°C, una vez obtenidas un número suficiente de muestras se fija en la torre de control un nuevo valor de temperatura (por ejemplo, 44°C en la Figura 3.13) y se accionan las válvulas del circuito de recirculación evitando el pasaje a través del reactor. Una vez que en el vaso se alcanza la nueva temperatura estacionaria, se restaura la recirculación a través del reactor y se continúa con la toma de muestras. En el caso de la Figura 3.13 se repitió el procedimiento para operar a un tercer nivel de 60°C. El aumento de la temperatura genera un descenso en la presión parcial de hidrógeno (Figura 3.13), ya que aumenta la volatilidad de los hidrocarburos; por otro lado aumenta la constante de Henry para el hidrógeno, por lo que el resultado neto de estos dos efectos es una disminución de la concentración de hidrógeno en la fase líquida. Para el análisis de los resultados se contempla la variación simultánea de ambas variables, T y P_{H_2} .

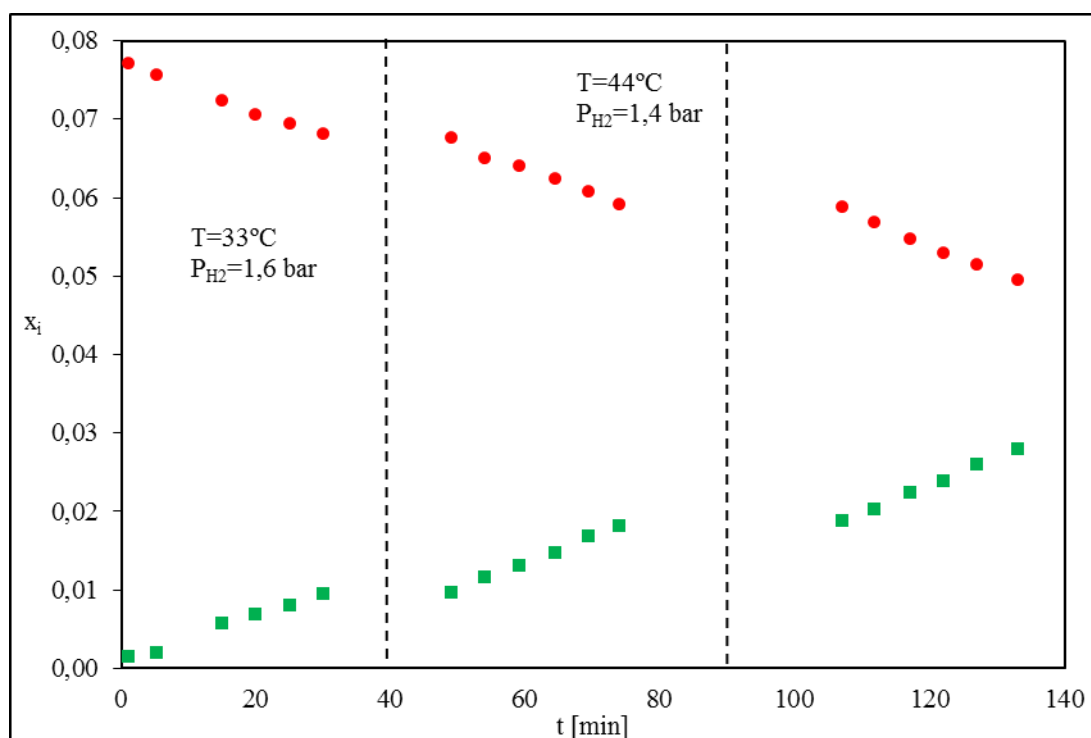


Figura 3.13 - Variación de las fracciones molares de BY y BE a tres temperaturas diferentes en el MR

3.4.6 CONDICIONES OPERATIVAS ESTUDIADAS DURANTE LOS ENSAYOS

Se trabajó con concentraciones de BY entre 5% y 8%. Si bien este rango está por encima del nivel usual para esta impureza en las corrientes industriales, el propósito de los niveles empleados es permitir determinar con certidumbre el orden de reacción del BY.

Se barrieron temperaturas entre 33°C y 60°C para los ensayos con el micro reactor y entre 39°C y 60°C para el reactor de membrana.

Por otro lado se barrieron presiones totales entre 4 y 7 bar, que corresponden a un rango de presiones parciales de H₂ de 1 a 5 bar.

Los valores de temperaturas y presiones parciales de hidrógeno son similares a los utilizados en procesos de purificación por hidrogenación selectiva de corrientes de C4s contaminadas con acetilénicos.

Como premisa se buscó en general estudiar el comportamiento del sistema frente a los cambios en las variables relevantes en la zona de interés para la operación industrial para, posteriormente, poder obtener los parámetros cinéticos del sistema.

3.5 CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo se describió en detalle el sistema experimental, así como el procedimiento desarrollado y los principales lineamientos seguidos durante las experiencias.

El sistema desarrollado por Alves (2009) fue modificado de modo de poder incorporar el MR o el RMC. También se incorporó un lecho de sacrificio para el solvente para solucionar los problemas de actividad encontrados. Adicionalmente, se cuenta con elementos para evitar el ingreso de O₂ o H₂O a través de las corrientes gaseosas de ingreso.

A partir del trabajo de Ardiaca (2002) se puede considerar que la mezcla reactiva se encuentra saturada en el vaso.

La mezcla reactiva a utilizar tiene una composición similar a la empleada por Alves (2009), por lo que el método analítico utilizado en dicha tesis resulta satisfactorio para el presente trabajo.

A partir de lo anteriormente expuesto, puede estudiarse la hidrogenación del BY en un RLF, MR o RMC. Interesa en particular estudiar el sistema en las condiciones de composición, presión y temperatura de interés industrial.

4 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL MICRO-REACTOR

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos experimentales y el ajuste de los parámetros de la reacción de hidrogenación del BY realizados sobre el catalizador comercial molido en el Micro-reactor (MR) y su comparación con el comportamiento del catalizador comercial entero en un Reactor de lecho fijo (RLF).

Con este fin, en primer lugar se presenta el análisis realizado para determinar el número de lechos en el diseño final del arreglo del polvo catalítico en el MR descrito en el capítulo anterior.

Luego se presentan los resultados experimentales junto con un análisis cualitativo de los mismos. En el inciso siguiente, se analizan cualitativamente las diferencias en la actividad y selectividad observadas en los ensayos en el MR y el RLF.

A continuación se realiza una simulación de ensayos en el MR a distintas presiones utilizando los parámetros obtenidos por Alves y col. (2013).

Seguidamente, se presentarán los resultados cuantitativos del ajuste de los parámetros cinéticos del sistema a partir de los datos experimentales obtenidos. Como se explicó anteriormente las propiedades catalíticas intrínsecas del material utilizado son coincidentes con las del material utilizado por Alves y col. (2013), por lo que se presentará también la simulación de ensayos en el RLF realizados por Alves y col. (2013) a partir de los parámetros cinéticos obtenidos, incorporando las resistencias internas a la transferencia de materia en las pastillas del catalizador comercial.

Para finalizar se simularán los ensayos realizados en el MR a temperaturas diferentes a 44°C utilizando los los valores de E_a y ΔH_η obtenidos por Alves y col. (2013) para predecir la variación de los valores ajustados de k_{10} y K_η .

4.2 SELECCIÓN DEL ARREGLO FINAL DEL SISTEMA CATALÍTICO

La misma masa de catalizador, molido hasta iguales dimensiones, puede distribuirse diferente manera dentro del MR. Puede ubicarse toda la masa en un único lecho o ponerse un número mayor de capas, separadas por membranas de nylon. Experimentalmente se apreció que esta decisión impacta el comportamiento del sistema, en consecuencia se decidió analizar cuál era el número adecuado de capas a utilizar. Como se mencionó en la descripción de la Figura 3.7, finalmente la muestra de catalizador molido fue distribuida en cuatro capas separadas por membranas de nylon comercial. Para llegar a este número de capas el criterio empleado se basó en la determinación experimental de la selectividad del sistema, definida como:

$$S = \frac{x_{BE} - x_{BE^0}}{x_{BY^0} - x_{BY}} \quad (4.1)$$

En la Figura 4.1 se grafica la selectividad para una misma masa de catalizador, distribuida en distintos números de lechos catalíticos, en función de la concentración de BY. Los ensayos fueron realizados a 44°C y 5 bar de P_{H_2} . Se aprecia una funcionalidad de la selectividad con el número de lechos cuando el arreglo cuenta con menos de cuatro lechos. En particular, puede verse que al utilizar uno o dos lechos la selectividad disminuye en forma permanente al disminuir el contenido de BY, hasta alcanzar, al momento en que este no se detecta, valores del 20% para un lecho y del 50% para dos lechos.

La interpretación de este comportamiento se basa en la dificultad de controlar la uniformidad del espesor de la muestra de catalizador (aproximadamente 120 μm , para una única capa). El polvo catalítico puede aglomerarse en ciertas zonas de la sección transversal, generando un aumento del tamaño efectivo de partícula, lo que promueve una irrigación insuficiente y un aumento de las resistencias internas a la transferencia de materia en los aglomerados, con la consecuente disminución de la concentración de BY dentro de esa zona. En caso de que la caída de la concentración sea lo suficientemente grande como para que el BY se alcance a agotar en el interior de las partículas del aglomerado, los centros activos del catalizador quedan disponibles para la adsorción de BE y su posterior reacción, disminuyendo la selectividad del sistema. Este fenómeno resulta similar al observado dentro de las pastillas de catalizador en el RLF (Alves, 2009).

En la Figura 4.1 también puede observarse que los arreglos con cuatro o más lechos presentan aproximadamente la misma selectividad. Teniendo en cuenta el espesor total de la muestra de catalizador anteriormente estimado para un lecho resulta que, a partir de cuatro lechos, la altura de cada uno es del orden del tamaño de partícula del catalizador molido. Esto permite que dichas partículas se encuentren lo suficientemente separadas para evitar acumulaciones localizadas. De esta forma se logran valores elevados de selectividad (mayores al 90%) hasta valores muy bajos de x_{BY} .

Teniendo en cuenta lo anteriormente analizado, por razones de practicidad se adoptó como arreglo final del reactor la configuración con cuatro capas catalíticas.

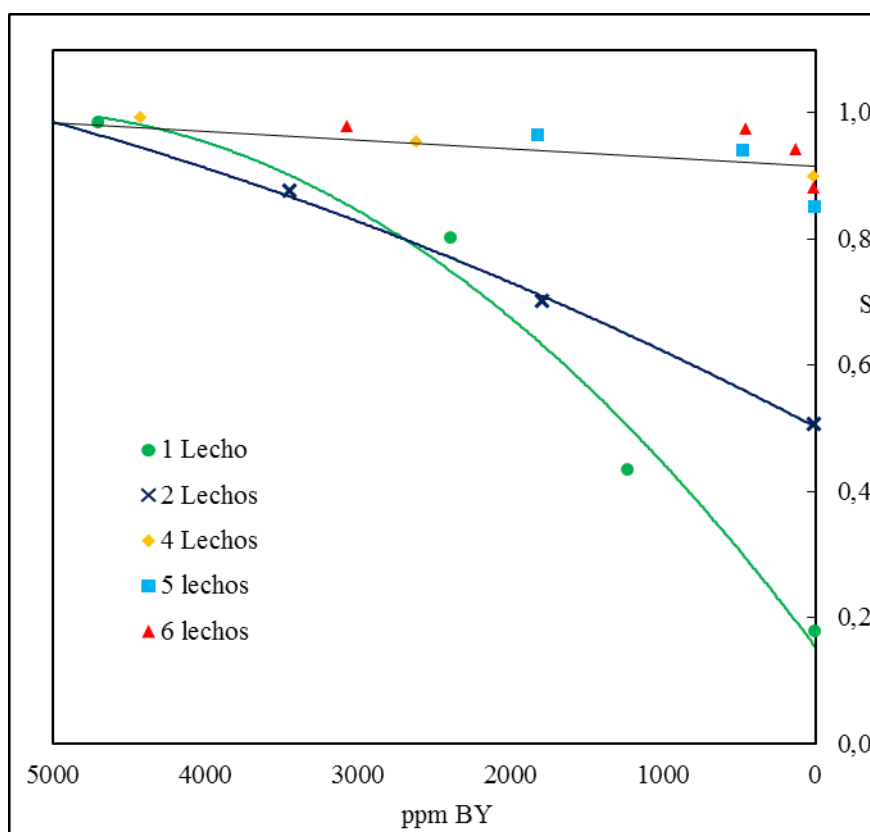


Figura 4.1 - Selectividad (definida en Ecuación 4.1) en función de ppm de BY para diferentes números de lechos de partículas molidas

4.3 DESCRIPCION CUALITATIVA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL MR

Una vez definida la configuración final del sistema catalítico se realizaron diferentes ensayos en el rango de condiciones mencionadas en el Capítulo 3 para estudiar la actividad y la selectividad del sistema, así como la influencia de la temperatura y la presión parcial de H_2 sobre las mismas. A continuación se analizan los resultados experimentales obtenidos.

En la Figura 4.2 se presenta la evolución de la composición de los C4s, partiendo de BY como único reactivo inicial, a 5 bar de P_{H_2} y $44^\circ C$ con una masa de catalizador (m_{cat}) de 83,4 mg. Puede observarse que el único producto de reacción es el BE hasta la desaparición casi total del BY. Esto puede explicarse por la mayor capacidad del BY para adsorberse sobre los sitios activos del catalizador, siendo suficiente muy bajas concentraciones del mismo para cubrir toda la superficie activa.

Por otro lado puede observarse que la velocidad de reacción del BY aumenta conforme disminuye su concentración, esto indica un orden negativo de reacción y confirma la fuerte adsorción del mismo sobre los sitios activos. Este comportamiento es consistente con el observado por Alves (2009) y con las expresiones cinéticas descriptas previamente en el Capítulo 2.

Simultáneamente al inicio del consumo de BE se aprecia la formación de sus productos de reacción, cBE, tBE y BA. Los isómeros cBE y tBE se acumulan sostenidamente hasta que su concentración alcanza un valor tal que sus respectivas velocidades de consumo por hidrogenación a BA se hacen apreciables, lo cual ocurre cuando x_{cBE} y x_{tBE} alcanzan valores aproximados a x_{BE} . A tiempos de reacción más elevados se evidencia el consumo neto de ambos isómeros

También puede destacarse que la hidro-isomerización hacia tBE parece favorecida respecto al cBE.

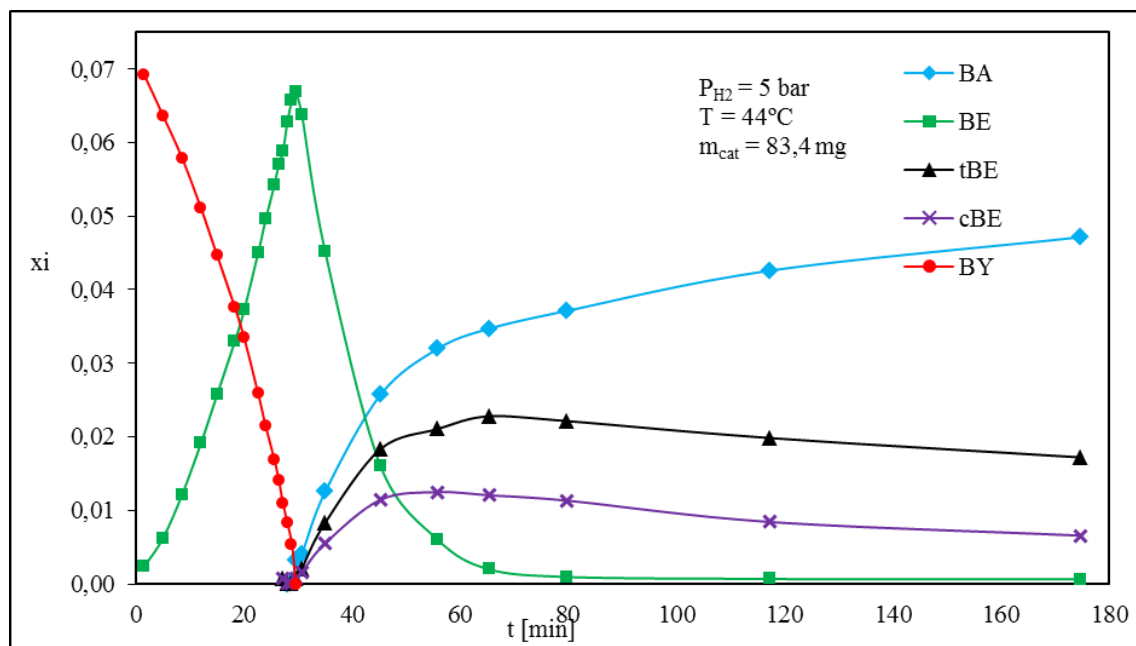


Figura 4.2 - Variación de las fracciones molares de C4s en función del tiempo para el MR

En la Figura 4.3 se grafica la selectividad S definida en la Ecuación 4.1 para un ensayo a 44°C y $3,2$ bar de presión parcial de hidrógeno con una m_{cat} de $100,8$ mg. Se retuvo este ensayo para la representación por disponer de datos a las menores concentraciones de BY. En general, el orden negativo de la reacción hizo difícil la toma de muestras en esa zona, ya que la velocidad de reacción se vuelve muy rápida. Puede observarse que el sistema posee una selectividad superior al 99% para concentraciones por encima de las 10000 ppm de BY ($x_{BY}=0,01$), mientras que para la concentración mínima medida de 590 ppm esta cae al 86% demostrando la selectividad del catalizador hacia BE.

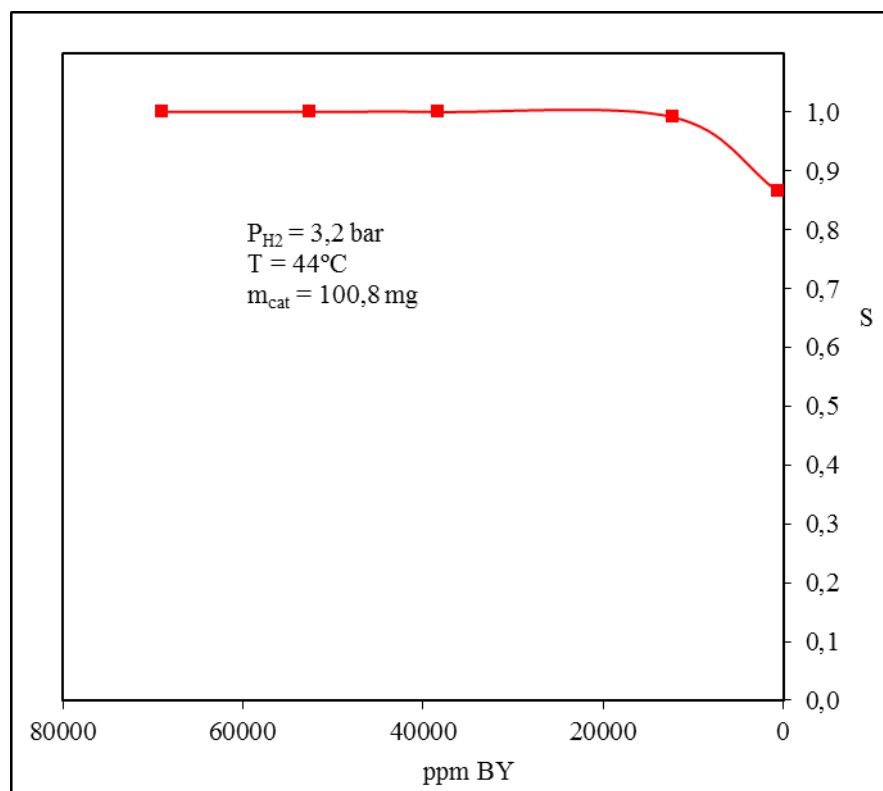


Figura 4.3 - Selectividad en función de las ppm de BY

4.3.1 EFECTO DE LA PRESION

Los ensayos analizados en este inciso muestran el efecto de la variación de la presión de hidrógeno sobre el sistema. Las experiencias fueron realizadas a 1,2; 3,2 y 5,0 bar de P_{H_2} , la m_{cat} en cada uno fue 81,3; 100,8 y 83,4 mg respectivamente. Todos los ensayos fueron realizados a 44°C .

En la Figura 4.4 puede observarse la evolución de los tres ensayos a las presiones antes mencionadas. No se grafica la evolución de los 2-butenos y se agregan líneas de tendencia para facilitar la visualización. Cualitativamente puede observarse que la velocidad de hidrogenación del BY aumenta con la presión parcial de hidrógeno.

Por otro lado, en la Figura 4.5 puede observarse que la variación de la presión no tiene un efecto significativo sobre la selectividad del sistema. Esto confirma la ausencia de resistencias a la transferencia de materia dentro de las partículas de catalizador. Más adelante, al llevar a cabo la comparación del comportamiento del material catalítico utilizado en el MR y el RLF, se profundizará en este aspecto.

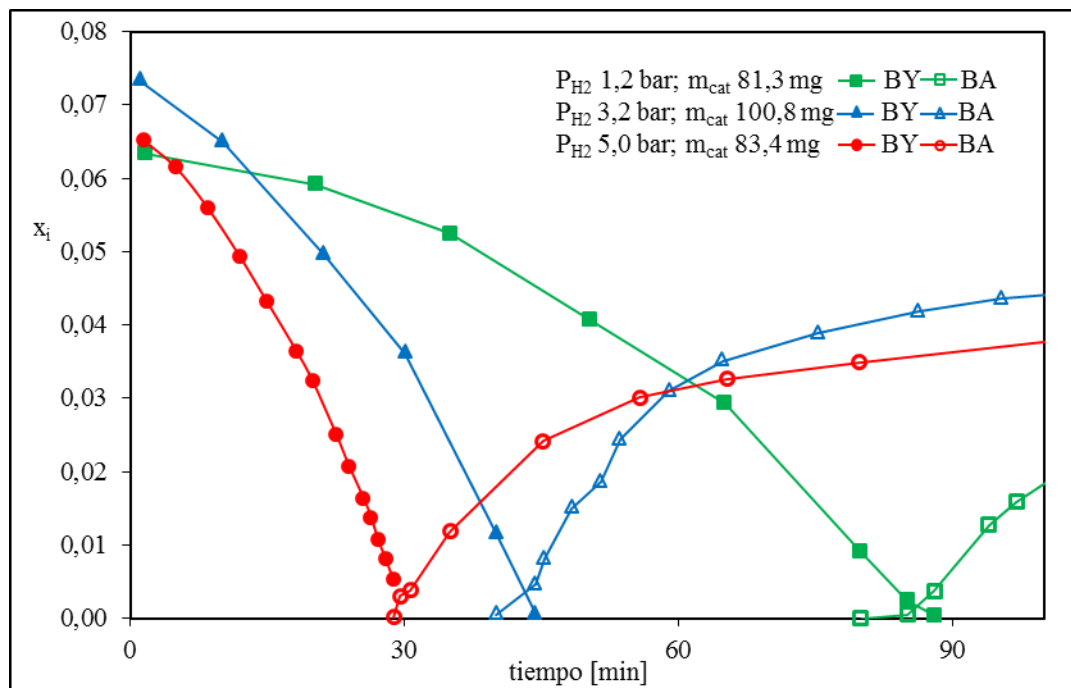


Figura 4.4 - Variación de las fracciones molares de BY y BA en función del tiempo a diferentes PH2 a 44°C

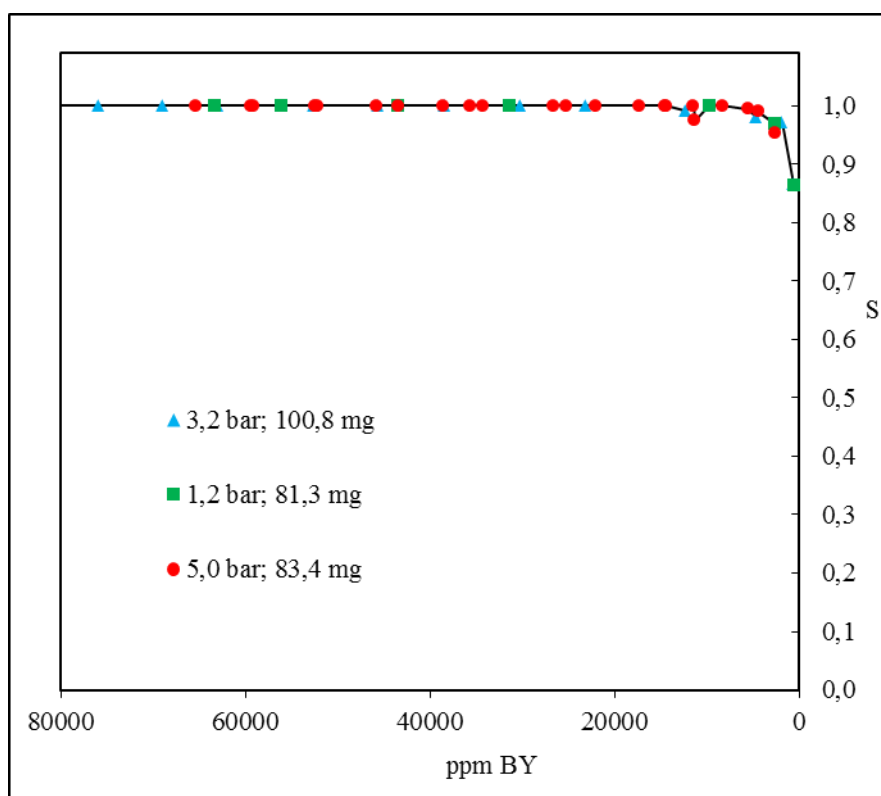


Figura 4.5 - Selectividad en función de las ppm de BY a diferentes PH2 a 44°C

4.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

De manera similar al punto anterior se analiza aquí el efecto de la temperatura sobre el comportamiento del sistema. Se realizaron ensayos a 35°C, 44°C y 60°C y P_{H_2} de 5,1; 5,0 y 4,9 bar respectivamente.

En la Figura 4.6 puede observarse el comportamiento del sistema a las tres temperaturas mencionadas. Nuevamente, tampoco se grafican los 2-butenos y se agregan las líneas de tendencia para facilitar la visualización. Puede observarse, cualitativamente, que la velocidad de consumo de BY aumenta con el aumento de la temperatura.

Finalmente, en la Figura 4.7 se observa el comportamiento de la selectividad del sistema con la temperatura. De modo similar a los casos en que se variaba la presión, no se presentan diferencias apreciables en la selectividad del sistema frente a variaciones en la temperatura de los ensayos.

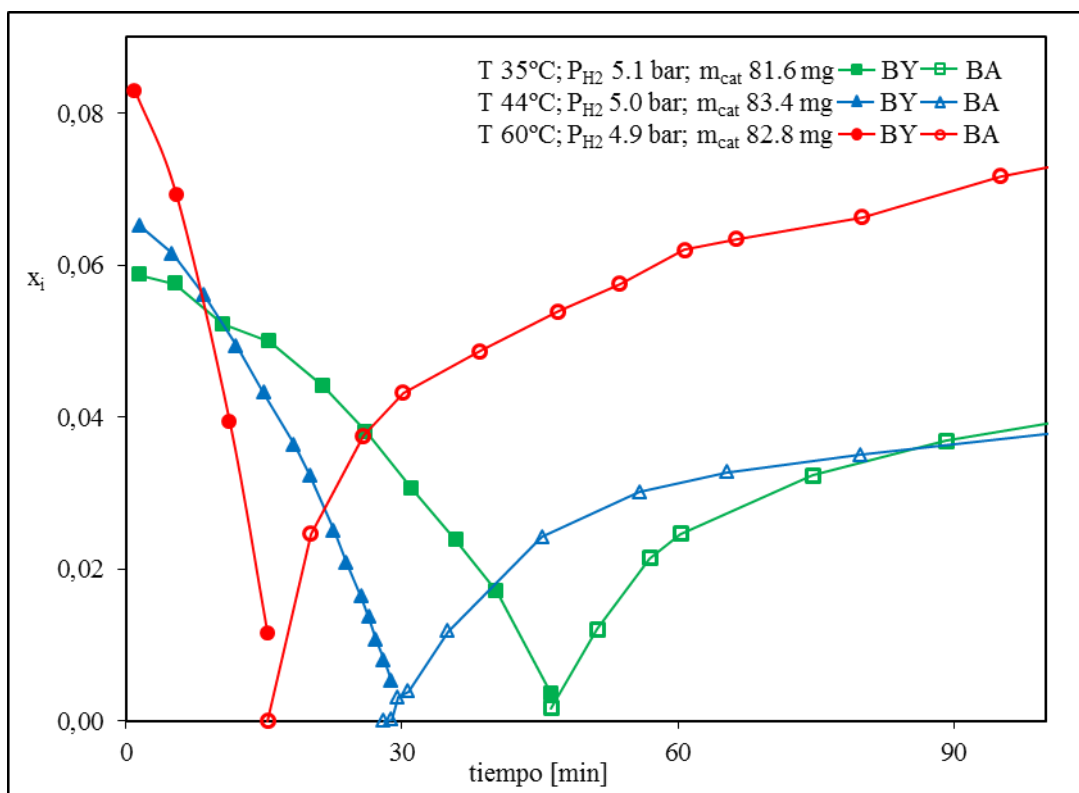


Figura 4.6 - Variación de las fracciones molares de BY y BA para tres ensayos a diferentes temperaturas

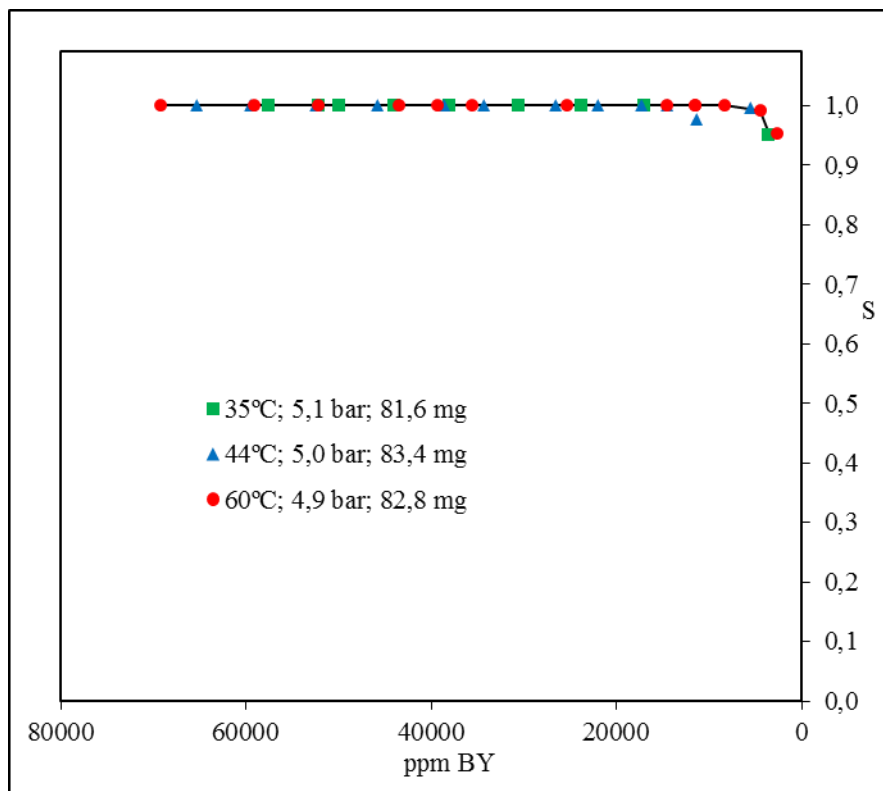


Figura 4.7 - Selectividad en función de las ppm de BY a diferentes temperaturas

4.4 COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL MR Y EL RLF

En este inciso se analizarán comparativamente los comportamientos del material catalítico utilizado en el MR frente al reactor convencional, el RLF. En particular se focalizará en la actividad y selectividad en dichos sistemas, teniendo en cuenta que, como se explicó en el Capítulo 3, la diferencia principal entre ambos reactores radica en el tamaño de partícula.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se grafica la evolución de las concentraciones de BY, BE y BA para dos ensayos, a 5,0 bar de P_{H_2} y 44°C, en los reactores mencionados. Es importante destacar que las masas de catalizador utilizadas fueron 80 mg y 250 mg para el MR y el RLF respectivamente. Se grafica en dos figuras por separado para facilitar la visualización. Por la misma razón, no se grafican los 2-butenos y se agregan líneas de tendencia.

Puede observarse que el polvo catalítico en el MR posee una mayor actividad global que las pastillas de catalizador en el RLF. Esto puede cuantificarse, en forma aproximada, calculando el tiempo para el cual se consume totalmente el BY en cada sistema. En la Figura 4.8 puede observarse que esos tiempos son de 30 y 120 minutos para el MR y RLF respectivamente, teniendo en cuenta la diferencia en las cantidades de masa empleadas puede estimarse que la actividad observada en el MR es aproximadamente 12,5 veces mayor a la del RLF.

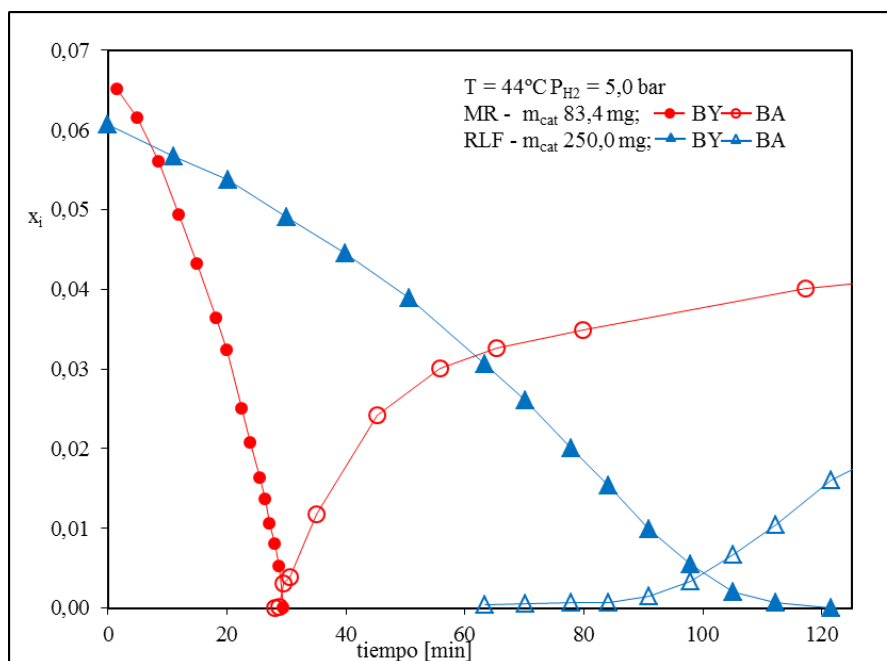


Figura 4.8 - Evolución de las fracciones molares de BY y BA en el tiempo para el RM y RLF

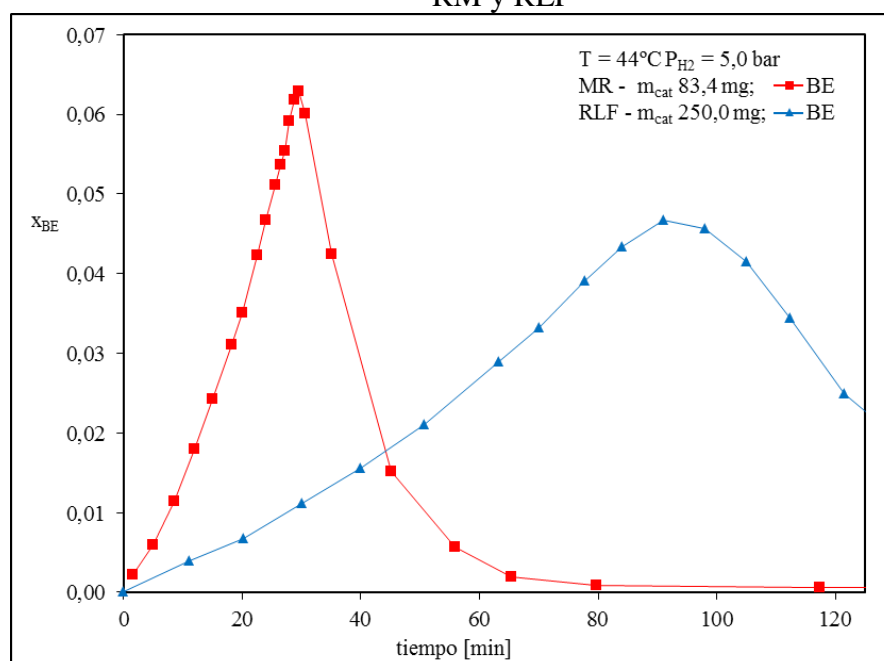


Figura 4.9 - Evolución de la fracción molar de BE en el tiempo para el RM y el RLF

Considerando que las propiedades catalíticas intrínsecas de ambos materiales son las mismas la diferencia en la actividad observada puede explicarse teniendo en cuenta que el RLF opera con altas resistencias a la transferencia de materia, que disminuyen la concentración de las especies reactivas hacia el interior de la pastilla de catalizador, a tal grado que usualmente la concentración de la o las especies limitantes se anulan dentro de la capa activa a distancias relativamente cortas de la superficie externa (Alves y col., 2013; Ardiaca y col., 2001). En la Figura 4.10 se presenta un esquema ilustrativo de los

perfiles dentro de la capa activa de una pastilla, donde el hidrógeno es el reactivo limitante. Puede observarse que una parte de la capa catalítica (se recuerda que son pastillas *egg-shell*) no es aprovechada. En función de lo anteriormente expuesto, la mayor actividad global observada puede explicarse en función de la ausencia de resistencias en el polvo catalítico, que permiten que las concentraciones de los reactivos dentro del catalizador sean iguales a la exterior.

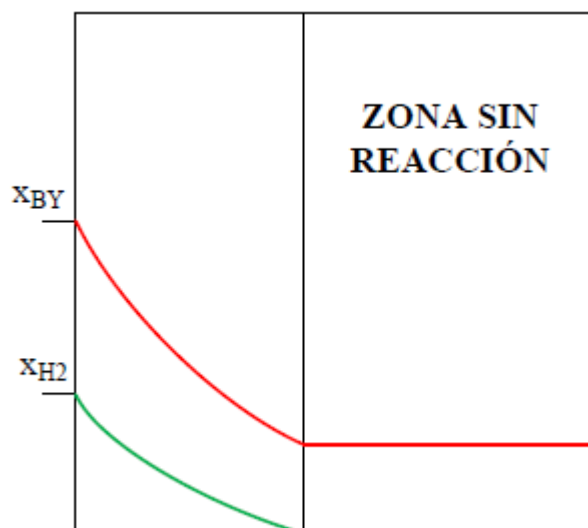


Figura 4.10 - Perfiles de composición para el BY y el H₂ dentro del espesor de capa activa con el hidrógeno como reactivo limitante

Otro aspecto en el que el material catalítico del MR tiene un mejor desempeño respecto al del RLF es en la selectividad. En la Figura 4.8 puede observarse que la aparición de BA en el ensayo del MR prácticamente coincide con el consumo total de BY, mientras que en el ensayo del RLF, el BA ya se encuentra presente a una concentración de BY significativamente mayor. A partir de las Figuras 4.8 y 4.9 puede evaluarse que la relación entre la concentración máxima de BE medida y la concentración inicial de BY es de 0,96 para el MR y de 0,77 para el RLF.

En la Figura 4.11 se grafica la selectividad (Ecuación 4.1) observada en los distintos ensayos en el MR (datos experimentales de las Figuras 4.5 y 4.7) y los datos de los ensayos con el RLF a $T=44^{\circ}\text{C}$ y $P_{H_2}=3$ y 5 atm, con $m_{\text{cat}}=500$ mg y 250 mg respectivamente. Se recuerda que para facilitar la interpretación del gráfico no se diferenciaron entre distintas condiciones operativas en los distintos ensayos del MR debido a que no se encontraron diferencias significativas en las selectividades a distintas presiones y temperaturas. Puede observarse que el material catalítico en el MR presenta una mejor selectividad a bajas concentraciones de BY respecto al RLF. Adicionalmente puede observarse que la selectividad en el RLF, a diferencia de lo observado en el MR, se deteriora con un aumento en la presión parcial de hidrógeno.

Nuevamente la menor selectividad de las pastillas de catalizador en el RLF se explica a partir de las elevadas resistencias internas a la transferencia de masa. En la Figura 4.12 puede observarse en forma esquemática como, a bajas concentraciones, el BY es el

reactivo limitante frente al H_2 y su concentración cae a cero en el interior de la capa activa, permitiendo que el BE se adsorba sobre la superficie catalítica y reaccione con el hidrógeno remanente. A su vez, mientras mayor sea P_{H_2} , mayor será el exceso de H_2 disponible para su reacción con el BE y mayor será la pérdida de selectividad, como se explicó en contribuciones previas (Alves y col., 2013; Ardiaca y col., 2001).

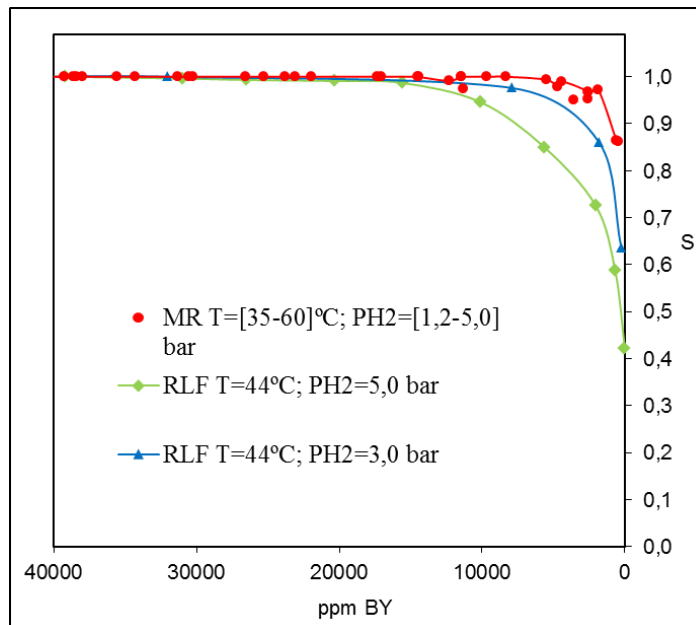


Figura 4.11 - Comparación de la selectividad en el RLF y el MR en función de las ppm de BY.



Figura 4.12 - Perfiles de composición para el BY y el H_2 dentro del espesor de capa activa con el BY como reactivo limitante

4.5 SIMULACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL MR A PARTIR DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS AJUSTADOS EN EL RLF

Como se explicó anteriormente, el material catalítico utilizado en el MR se obtuvo a partir de las pastillas comerciales, en consecuencia, sus propiedades catalíticas intrínsecas son las mismas.

En el Capítulo 2 se presentaron los resultados del ajuste de los parámetros de la cinética postulada por Alves y col. (2013) utilizando datos de ensayos obtenidos con las pastillas enteras de catalizador comercial.

Con esa información pueden simularse los ensayos realizados con el catalizador molido en el MR y analizar la capacidad de predicción de los parámetros obtenidos por Alves y col. (2013).

En función de esto, primeramente se plantean los balances necesarios para simular el MR. Luego se presentan y analizan los resultados obtenidos con los ensayos anteriormente presentados.

Para realizar los balances se despreció la cantidad de hidrocarburos en la fase vapor, ya que representa una fracción inferior al 2% del total. Por otro lado, el volumen de fase líquida extraído durante los ensayos representa un 10-20% de la cantidad inicial de moles, un valor no despreciable y que debe ser considerado. El reactor opera bajo composición y temperaturas uniformes, por lo que el balance de BY en el sistema se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{d(N_t X_{BY})}{dt} = -m_{cat} v_{act} r_{10} - qc_t X_{BY} \quad (4.2)$$

Donde N_t es el número total de moles en el sistema, m_{cat} la masa de catalizador en el sistema, v_{act} el volumen de capa activa por unidad de masa de catalizador, q el volumen de solución de trabajo extraída por muestra y c_t la densidad molar de la solución de trabajo.

La extracción representada por q será considerada como una función de pulso perfecto que será igual a cero para todos los tiempos distintos a los de extracción de las muestras para cada ensayo. El valor de q fue de 0,45 ml.

La concentración total de C4s se mantiene constante, además teniendo en cuenta que el sistema opera a temperatura constante y con alimentación continua de hidrógeno, el balance del número total de moles en el sistema queda expresado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dN_T}{dt} = -qc_t \quad (4.3)$$

Desarrollando el lado izquierdo de la Ecuación 4.2 y reemplazando con la Ecuación 4.3 se obtiene:

$$N_t \frac{d x_{BY}}{dt} = - m_{cat} v_{act} r_{10} \quad (4.4)$$

Por otro lado, el número de moles totales presentes en el sistema en función del tiempo, obtenido a partir de la Ecuación 4.3, resulta:

$$N_t = N_t^0 - k q c_T \quad (4.5)$$

Donde N_t^0 es el número de moles inicial y k el número de muestras tomadas hasta el momento de la evaluación de N_t .

Del modo hasta ahora planteado la Ecuación 4.4 podría integrarse entre intervalos de muestras sucesivas, en los que N_t permanece constante. Finalizado cada intervalo sería necesario recalculer el N_t a partir de la Ecuación 4.5 de modo de utilizar el nuevo valor y la composición final obtenida del intervalo anterior para resolver el siguiente intervalo.

Para mejorar la eficiencia en la resolución del sistema se reformuló el planteo de modo de poder realizar la integración en una sola etapa. Para esto se realiza un cambio de variables del siguiente modo:

$$N_t^0 \frac{d x_{BY}}{d\xi} = - m_{cat} v_{act} r_{10} \quad (4.6)$$

$$d\xi = \frac{N_t^0}{N_t} dt \quad (4.7)$$

Realizando este cambio de variables se puede evitar la necesidad de integrar entre tiempos de muestreo ya que la Ecuación 4.6 no depende de la variable discontinua N_t . Desarrollando la Ecuación 4.7, teniendo en cuenta la Ecuación 4.5 y considerando que $\Phi=0$ para $t=0$, permite calcular el conjunto de valores de ξ correspondientes a los diferentes tiempos de muestreo:

$$\xi_h = \xi_{h-1} + \frac{t_h - t_{h-1}}{1 - (k-1) \frac{q c_t}{N_t^0}} \quad (4.8)$$

donde h indica el orden de la muestra dentro de cada ensayo.

Por otro lado, como se explicó anteriormente el hidrógeno se alimenta de manera continua al sistema reactivo. Se despreció el efecto de la variación de la composición sobre la solubilidad, por lo que la concentración de hidrógeno se consideró constante durante cada ensayo.

La fracción molar de H_2 disuelta fue evaluada mediante el planteo del equilibrio líquido/vapor empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, con reglas de mezclado MHSV (Dahl y col. 1991) y parámetros UNIFAC modificados (Larsen y col. 1987).

Como se explicó anteriormente, el MR opera en ausencia de efectos difusionales apreciables, por lo que la fracción molar de las especies en la fase fluida en los sitios activos, χ_i , es igual a la del seno de la solución, x_i . Esto facilita en gran medida la realización de los balances, al no ser necesaria la resolución de las ecuaciones de reacción-difusión en el interior del catalizador para obtener el valor de r_{10} a incorporar en la Ecuación 4.6. La velocidad de reacción presentada en el Capítulo 2, y que se repite en la Ecuación 4.9, puede emplearse directamente en los balances para obtener los valores de concentraciones predichos por el modelo.

$$r_{10} = \frac{k_{10}(K_{BY} / K_{BE})x_{BY}x_{H_2}}{DEN_{HC}} \quad (4.9)$$

Debido a que en el intervalo de simulación no se encuentran presentes ni cBE ni tBE el término de inhibición en este caso se reduce a:

$$DEN_{HC} = v + x_{BE} + K_{BY}y_{BY} + K_{BY}K_{\eta}x_{BY}^2 \quad (4.10)$$

En la Figura 4.13 se vuelven a presentar los datos de la evolución de x_{BY} correspondientes a los ensayos en la Figura 4.4 junto con los resultados de la simulación empleando la cinética propuesta por Alves y col. (2013).

Puede observarse que la capacidad de ajuste del modelo es satisfactoria a presiones moderadas y altas, con errores relativos promedio, definidos como

$(x_{BY}^{obs} - x_{BY}^{calc}) / x_{BY}^{med}$, de 15,7% y 21,7% respectivamente, mientras que los valores predichos por el modelo se apartan significativamente de los experimentales a la presión más baja de hidrógeno ($P_{H_2}=1,2$ bar) con un error relativo promedio del 48,0%.

Esta variación de la capacidad de predicción con la presión de hidrógeno puede explicarse a partir de la simplificación realizada por Alves y col. (2013) de las expresiones cinéticas derivadas del mecanismo de reacción, en la sección 2.5, a fin de ajustar los valores de los parámetros, donde los valores de los términos de inhibición del H_2 , DEN_{H_2} y $DEN_{H_2}^0$, fueron considerados iguales a la unidad debido a la imposibilidad de obtener valores significativos para los parámetros K_{H_2} y ϕ .

Esta suposición genera que la cinética presente un orden igual a la unidad respecto al hidrógeno, lo que no permite representar totalmente el comportamiento experimental en el MR.

Por esta razón al realizar el ajuste de los datos experimentales del MR obtenidos, en la siguiente sección se considerará una funcionalidad diferente respecto al H_2 .

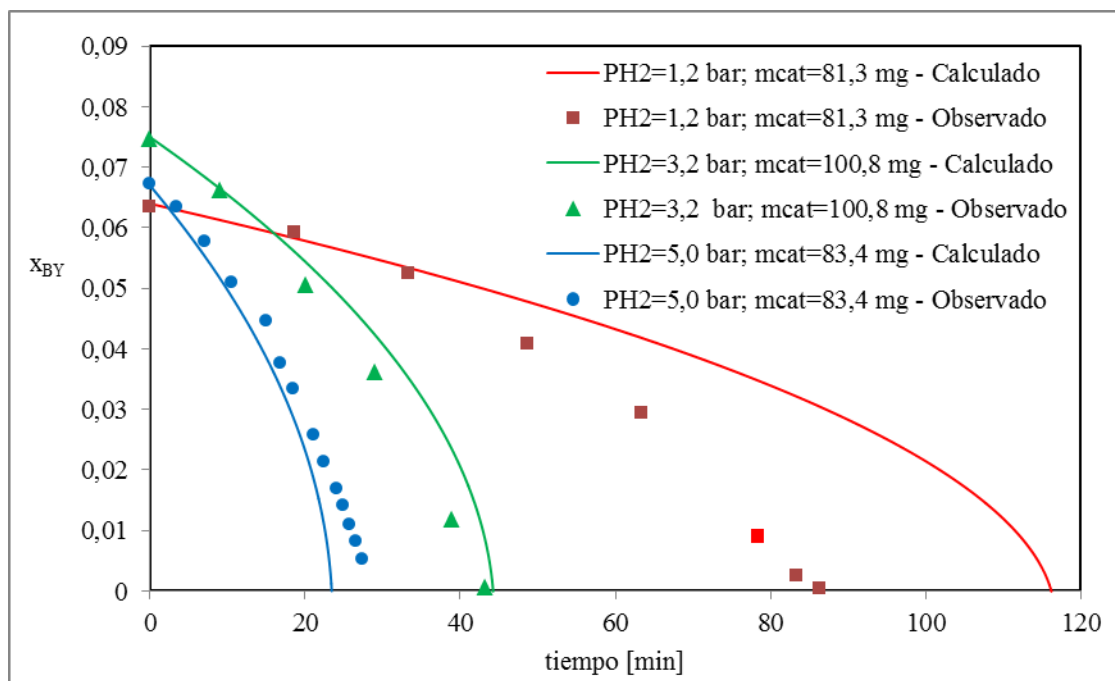


Figura 4.13 - Comparación de los valores de fracción molar de BY predichos utilizando la expresión y parámetros cinéticos de Alves y col. (2013) con los valores experimentales obtenidos en el MR (datos de la Figura 4.4) a 44°C

4.6 RESULTADOS DEL AJUSTE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL MR

El conjunto de datos experimentales, obtenido en ausencia de resistencias a la transferencia de materia internas, permite ajustar los parámetros de la reacción de hidrogenación de BY con alta sensibilidad (Froment y col., 2011).

El objetivo planteado para la regresión es obtener el conjunto de parámetros que permitan minimizar una dada función objetivo, definida como la desviación entre los valores predichos por el modelo y los valores obtenidos experimentalmente.

En general para cada ensayo se dispone de un conjunto de valores de concentración de BY, x_{BY}^{obs} , en función de los tiempos de muestreo, t_h . El ajuste de los parámetros cinéticos definidos anteriormente se realizó a partir de la resolución de los balances del sistema reactivo y la comparación de los valores de concentración predichos a partir del modelo cinético con los obtenidos experimentalmente. El procedimiento utilizado es equivalente al explicado en la sección anterior para resolver los balances en el MR.

Para el caso específico en estudio, la regresión se realiza sobre parámetros de una sola reacción, siendo la función objetivo a minimizar:

$$FO = \sum_{E,h} \left[x_{BY,E}^{obs}(t_h) - x_{BY,E}(t_h, \bar{P}) \right]^2 \quad (4.11)$$

Donde el índice E indica el número de ensayo y el vector \bar{P} está compuesto por los diferentes parámetros a ajustar.

Además de definir los valores del vector \bar{P} que minimicen la FO, es importante determinar el grado de confianza que el ajuste de los mismos arroja. Para esto se determinaron los límites de confianza de cada parámetro ajustado. Los mismos surgen de establecer una distribución estadística para los valores de los parámetros, considerando que son una variable aleatoria. Los límites de confianza aquí reportados surgen de ajustar la distribución de los parámetros a una distribución gaussiana asignando para los mismos un 95% de probabilidad.

El ajuste de los parámetros fue realizado a partir del paquete de subrutinas GREGG (Steward y col., 1992). El mismo permite encontrar, a partir de un método de búsqueda basado en programación cuadrática (Edgar y Himmelblau, 1988), los parámetros que generan el mínimo de la función objetivo planteada. El paquete también permite obtener los límites de confianza de los parámetros ajustados.

Como se indicó en la sección anterior, los valores x_{BY} , necesarios para la evaluación de la función objetivo son calculados a partir de la integración de la Ecuación 4.6, la cual es realizada por medio de un paquete, llamado DDASAC, que ejecuta el procedimiento de integración numérica de esta ecuación. Para este fin, adicionalmente, se requiere de otro bloque, denominado VEL, que cumple la función de calcular la velocidad de reacción a partir de la composición de la mezcla a cada instante y los parámetros cinéticos del vector \bar{P} estimados por GREGG.

El bloque VEL permite incorporar los efectos difusionales dentro de la pastilla de catalizador. Esta posibilidad permitirá determinar si incluir o no los efectos difusionales en las partículas de catalizador en el MR lleva a resultados diferentes.

El mecanismo de la hidrogenación, ya fue explicado en el Capítulo 2. En la Ecuación 4.12 se repite la expresión cinética obtenida:

$$r_{10} = \frac{k_{10}K_{BY}x_{BY}x_{H_2}}{DEN_{HC}DEN_{H_2}DEN_{H_2}^{\phi}} \quad (4.12)$$

donde:

$$DEN_{HC} = 1 + \sum_{i=BD, BE, cBE, tBE, BY} K_i x_i + K_{BY} K_{\eta} x_{BY}^2 \quad (4.13)$$

$$DEN_{H_2} = 1 + \sqrt{K_{H_2} x_{H_2}} \quad (4.14)$$

$$DEN_{H_2}^{\phi} = 1 + \phi \sqrt{x_{H_2}} \quad (4.15)$$

Como de las observaciones experimentales se desprende que hasta altas conversiones de BY el resto de las reacciones se encuentran inhibidas y no tienen un peso significativo en la variación observada en las composiciones, se puede llevar a cabo el ajuste de los parámetros de la reacción de hidrogenación del BY independientemente del resto de las reacciones (ver esquema de la Figura 3.11) hasta altas conversiones de BY.

Por otro lado, como el BY cubre totalmente la superficie y desplaza al resto de los hidrocarburos, no es posible ajustar el valor de la constante de adsorción de los mismos. Por esta razón el término de inhibición DEN_{HC} , presentado en la Ecuación 4.13, se simplifica a la siguiente expresión:

$$DEN_{HC} = K_{BY}y_{BY} + K_{BY}K_{\eta}y_{BY}^2 \quad (4.16)$$

Reemplazando la Ecuación 4.16 en la Ecuación 4.12 se llega a la siguiente expresión:

$$r_{10} = \frac{k_{10} x_{H_2}}{(1+K_{\eta}x_{BY})(1+\phi\sqrt{K_{H_2}x_{H_2}})(1+\sqrt{K_{H_2}x_{H_2}})} \quad (4.17)$$

Donde x_i son las fracciones molares de BY e H_2 , según se indica en el subíndice, K_{η} la constante de adsorción del complejo $x(BY)_2$, ϕ un parámetro a determinar, K_{H_2} la constante de adsorción del hidrógeno y k_{10} la constante cinética para la reacción de hidrogenación del BY.

Un análisis de regresión preliminar indicó que, en el rango experimental estudiado, $1 < P_{H_2} [\text{bar}] < 5$ el nivel de saturación de hidrógeno de la superficie no es lo suficientemente alto como para poner de manifiesto los parámetros ϕ y K_{H_2} por separado, por esta razón la Ecuación 4.17 se simplifica a la siguiente forma:

$$r_{10} = \frac{k_{10}}{1+K_{\eta}x_{BY}} \frac{x_{H_2}}{1+\delta x_{H_2}^{0.5}} \quad (4.18)$$

la cual fue finalmente utilizada durante el ajuste. De esta forma, el vector \bar{P} (Ecuación 4.11) incluye tres parámetros a ajustar, que son k_{10} , K_{η} y δ .

Como se explicó anteriormente, la funcionalidad de la cinética propuesta respecto al H_2 difiere, para el ajuste, de la planteada por Alves y col. (2013), ya que en este caso se consideraron ambos términos de inhibición del hidrógeno igual a uno para la regresión.

Para el ajuste de los parámetros del modelo se considera un conjunto de siete ensayos realizados a 44°C y tres niveles de P_{H_2} : 1,2; 3,2 y 5,0 bar, con distintas muestras de catalizador (m_{cat}) y volúmenes de mezcla reactiva (V_1). También se incluye una corrida con dos niveles de presión durante la misma experiencia. Cabe mencionar que para incorporar este ensayo se consideró la variación de la concentración de hidrógeno debido al cambio en P_{H_2} durante el mismo. En la Tabla 4.1 se resumen las condiciones experimentales de estos ensayos:

Tabla 4.1 - Condiciones experimentales para los ensayos utilizados en la regresión de los parámetros cinéticos del catalizador en el MR

Ensayo #	P _{H2} [bar]	T [°C]	x _{BY} [%]	m _{cat} [mg]	V ₁ [ml]
1	3,2	44	7,5	100,8	111,0
2	3,3	44	8,9	100,8	111,0
3	1,2	44	6,8	76,0	111,0
4	5,0	44	6,7	83,4	111,0
5	5,0	44	6,4	79,0	113,0
6	1,3	44	6,4	81,3	111,0
7	1,2; 5,0	44	8,3	80,0	114,5

En la Tabla 4.2 se indican los parámetros obtenidos, indicando también sus intervalos de confianza, que resultaron entre el 19% y 27% de los valores ajustados.

Tabla 4.2 - Valores de los parámetros cinéticos a T = 44°C ajustados para el modelo cinético

Parámetro	Valor numérico (MR)
k ₁₀ [mol s ⁻¹ kg _{Pd} ⁻¹]	(6,087 ± 0,138) 10 ⁵
K _η	175 ± 34
δ	21,9 ± 5,9

En la Figura 4.14 se grafican los valores experimentales y predichos por el modelo, en tres niveles de presión diferentes, para ensayos en el MR. Puede observarse que el modelo predice satisfactoriamente los valores experimentales.

En la Figura 4.15 se presenta el *parity plot* de las concentraciones experimentales versus las predichas por el modelo para el MR. El promedio de los errores relativos definidos como $(x_{BY}^{obs} - x_{BY}^{calc}) / x_{BY}^{med}$ obtenido fue del 7,3%.

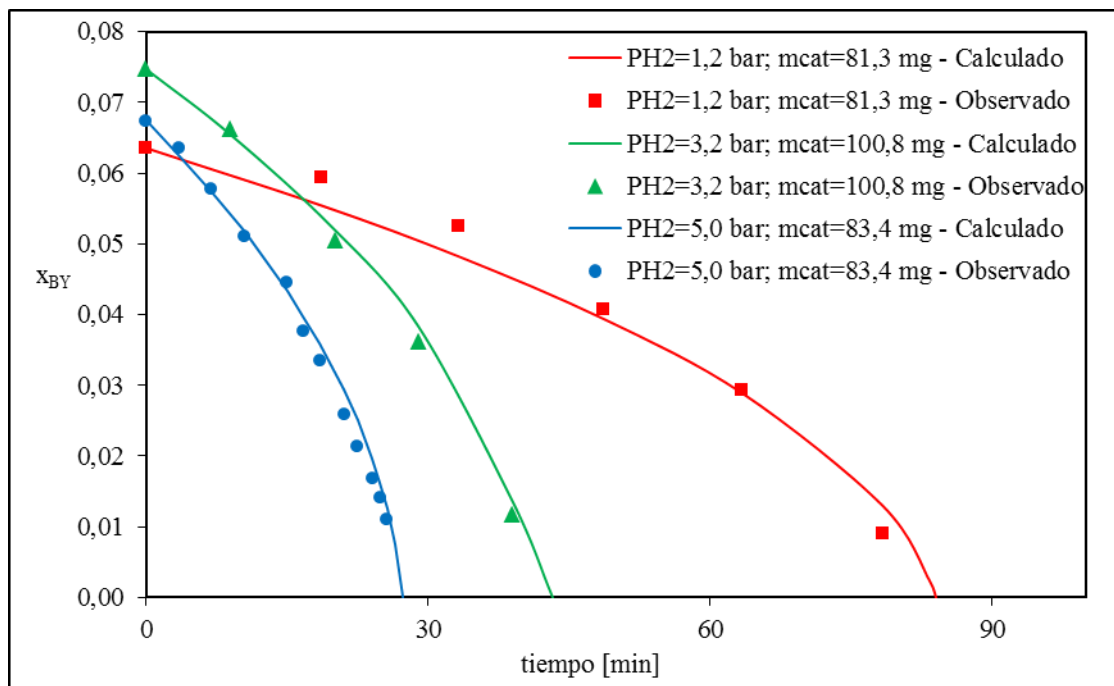


Figura 4.14 - Comparación de la fracciones molares de BY experimentales con las predichas por el modelo para tres ensayos a diferentes PH_2 (MR a 44°C)

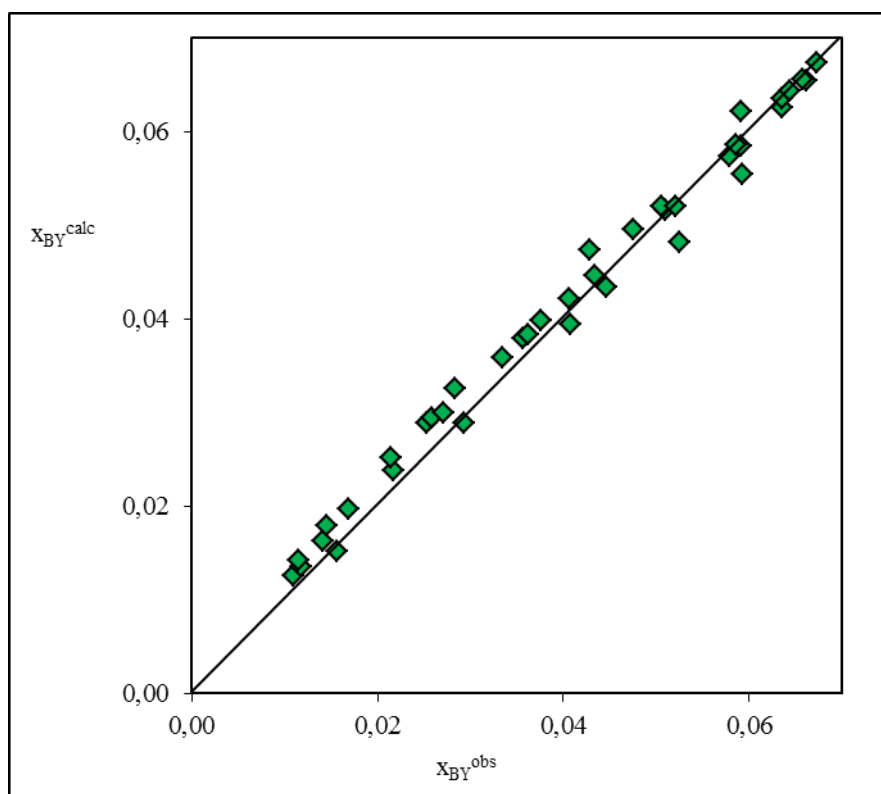


Figura 4.15 - Fracción molar de BY predichas versus los valores experimentales para los ensayos en el MR

El buen ajuste obtenido, al comparar los resultados del modelo con los experimentales, confirma que el mecanismo de reacción propuesto representa satisfactoriamente la reacción de hidrogenación del BY para el material estudiado.

Por otro lado, los parámetros ajustados incorporando los posibles efectos difusionales en para el cálculo de r_{10} en la Ecuación 4.6, con el paquete VEL de acuerdo a lo informado por Alves y col. (2013), no resultaron diferentes a los aquí obtenidos. Esto indica que el MR es una herramienta válida para obtener datos experimentales en régimen cinético de un catalizador. Esta característica facilita el procedimiento de regresión ya que la velocidad de reacción no varía dentro del catalizador y la expresión de los parámetros no se ve enmascarada por los efectos difusionales.

4.7 VERIFICACIÓN DE LA CONSISTENCIA ENTRE LAS MEDIDAS REALIZADAS EN EL MR Y EL RLF

Como se explicó anteriormente, Alves y col. (2013) realizaron ensayos en un RLF con pastillas de catalizador donde las resistencias a la transferencia de materia eran significativas.

La ausencia de estas resistencias en el MR permite esperar una mayor sensibilidad para ajustar los parámetros del modelo, en particular los relacionados con la dependencia de la cinética con x_{H_2} . Por esta razón, y a efectos de corroborar la validez de la información cinética obtenida, se comparó la predicción del modelo y parámetros obtenidos en el MR con los datos experimentales obtenidos por Alves y col. (2013) a 44°C y tres P_{H_2} diferentes: 1,6 bar, 3,0 bar y 5,0 bar.

Los valores simulados fueron estimados utilizando la Ecuación 4.6, incorporando los parámetros de transporte interno, difusividades efectivas, para el cálculo de los perfiles de concentración dentro del catalizador a través de la resolución de las ecuaciones de difusión-reacción utilizando la subrutina VEL y, de esta forma, evaluar las velocidades de reacción.

Cuando existen problemas de transporte interno no es posible despreciar automáticamente las reacciones de hidrogenación e isomerización de los butenos, cuando el H_2 se encuentra en exceso respecto del BY dentro de las pastillas de catalizador (Alves, 2009). Debido a que no se cuenta con los parámetros cinéticos ajustados para el sistema completo, se simuló las experiencias con un valor de x_{BY} lo suficientemente alto como para inhibir las reacciones de los butenos. Como se explicó en la sección 4.4 este valor depende de P_{H_2} .

En la Figura 4.16 se grafican los datos experimentales para tres ensayos del RFL junto con las curvas de la evolución predicha por el modelo. Puede observarse que, a partir de los parámetros ajustados en el MR, puede predecirse satisfactoriamente el comportamiento del RLF para los tres ensayos. El error promedio entre los valores observados y predichos fue de 4,2%.

Es importante aclarar que las corridas realizadas por Alves (2009) fueron hechas a 44°C con diferentes masas de catalizador comercial (900 mg para la corrida a 1,6 bar, 500 mg para la corrida a 3,0 bar y 250 mg para la corrida a 5,0 bar) con el objetivo de tener tiempos de reacción similares.

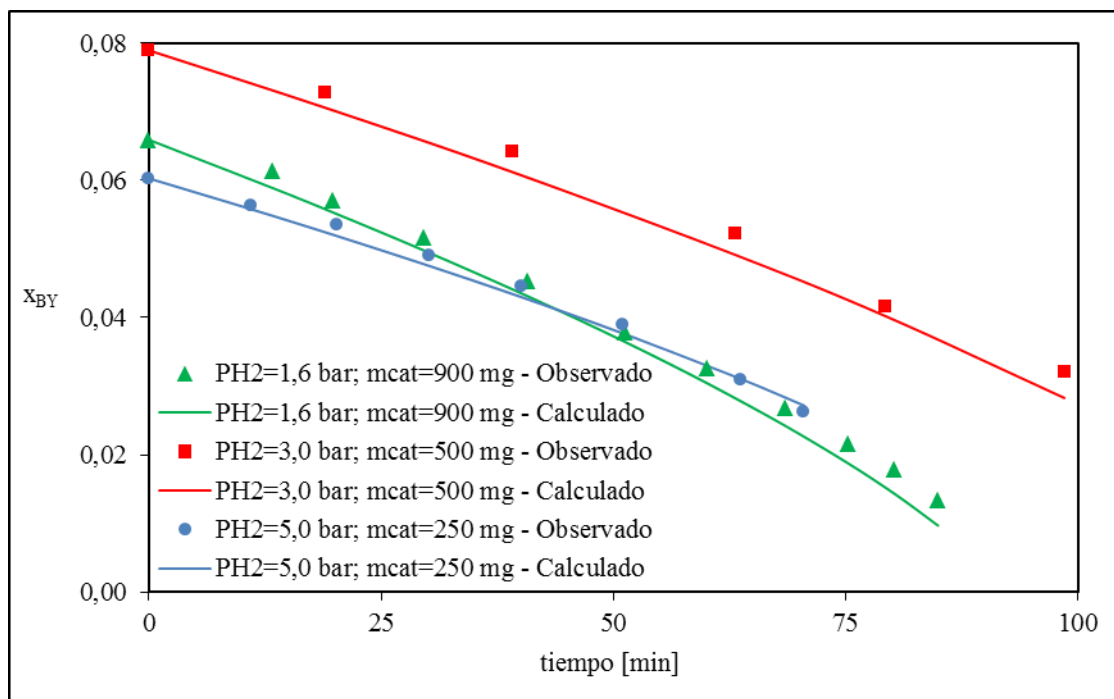


Figura 4.16 - Comparación de fracciones molares experimentales de BY en el RLF con las calculadas a partir del modelo ajustado en el MR a 44°C

Otra alternativa que permite analizar la calidad de la información obtenida en el MR y la consistencia de la misma con resultados previos, la proporcionan dos ensayos realizados en el MR a temperaturas de 35°C y 60°C. En la expresión cinética dada por la Ecuación 4.18, el efecto de la temperatura debe incorporarse sobre el coeficiente cinético k_{10} y la constante de adsorción K_{η} .

Dado que el número de ensayos y los niveles de temperatura no resultaron suficientes para ajustar la dependencia de los parámetros con la temperatura, se compararon los resultados experimentales con las predicciones obtenidas empleando los valores de energía de activación E_a (para k_{10}) y el calor de adsorción ΔH (para K_{η}) estimados por Alves y col. (2013) a partir de los ensayos en el RLF. Estos valores son $E_a = (32 \pm 3) 10^3 \text{ J/mol}$ y $\Delta H = (34 \pm 3) 10^3 \text{ J/mol}$. Debido a la ausencia de valores para actualizar el valor de δ se consideró que permanece constante con la temperatura, siendo esta una aproximación, ya que K_{H_2} , la constante de adsorción del H_2 , y el parámetro ϕ son funciones de la temperatura.

Los resultados experimentales en el MR se presentan en la Figura 4.17, junto con las estimaciones obtenidas a partir de la Ecuación 4.6 con los valores de k_{10} y K_{η} evaluados a cada temperatura. La desviación promedio entre valores medidos y estimados es de 3,2%, valor que permite confirmar que las estimaciones de la energía de activación y la entalpía de adsorción alcanzadas a partir de ensayos realizados con pastillas de catalizador enteras en el RLF son capaces de representar satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos en el MR a 35 y 60°C.

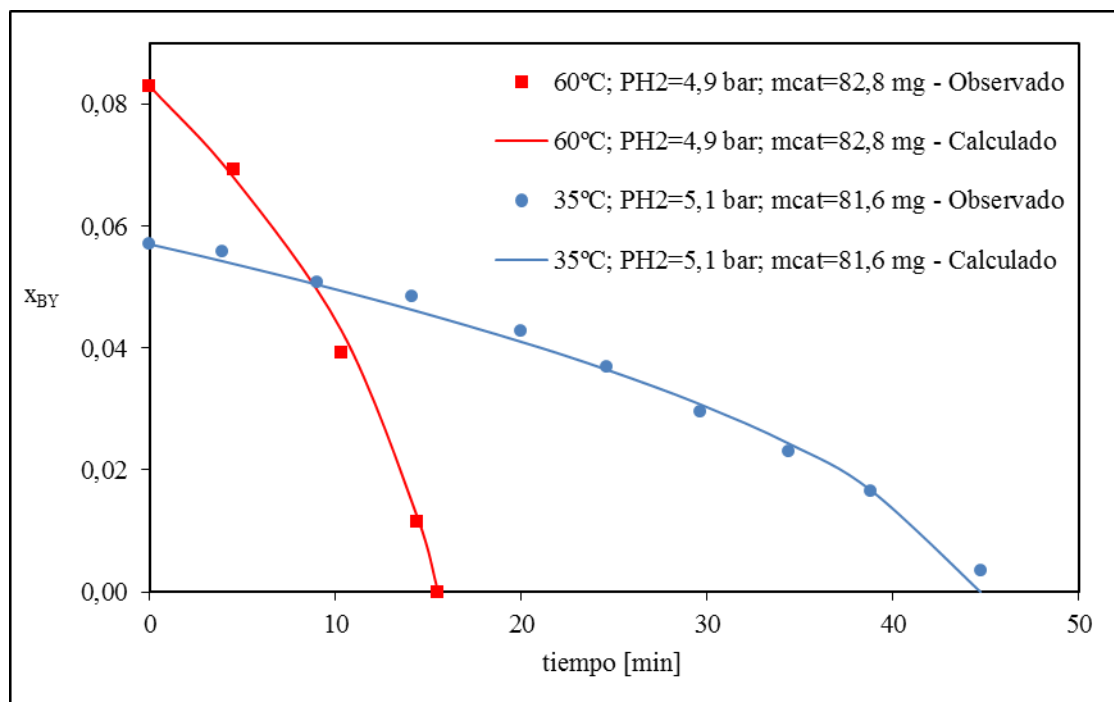


Figura 4.17 - El análisis llevado a cabo en esta sección permite confirmar que los resultados obtenidos con el polvo catalítico en el MR corresponden a la cinética intrínseca y, paralelamente, comprobar la validez de los valores E_a y ΔH así como de los parámetros de transporte empleados Alves y col. (2013) para regresionar los datos experimentales obtenidos con el RLF.

4.8 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentaron los resultados de los ensayos realizados sobre el polvo catalítico en el MR y una comparación con el comportamiento de las pastillas de catalizador en el RLF para la hidrogenación de BY.

Se determinó que el número de lechos en los cuales se distribuye el polvo catalítico tiene influencia en el comportamiento del sistema, resultando un arreglo de cuatro lechos, como mínimo, adecuado para alcanzar resultados idénticos al empleo de mayor número de lechos. Este sistema permitió alcanzar una mayor actividad (aproximadamente 12,5 veces) y selectividad que el RLF, en base a la eliminación de los problemas internos a la transferencia de materia, ya que se trata en ambos casos del mismo material catalítico. Asimismo, con las características señaladas, el MR se revela como una herramienta adecuada para el estudio cinético de catalizadores, ya que la ausencia de resistencias internas aumenta la capacidad de una determinación eficiente de los parámetros cinéticos intrínsecos del sistema.

La simulación de los ensayos experimentales con el polvo catalítico utilizando los parámetros cinéticos obtenidos por Alves y col. (2013) mostraron un buen grado de predicción del comportamiento del sistema a P_{H_2} medianas y altas (3,2 bar y 5,0 bar).

A partir de los datos experimentales pudieron obtenerse los parámetros cinéticos a 44°C para la cinética propuesta para la hidrogenación del BY, la cual difiere parcialmente, en

la funcionalidad del hidrógeno de la ajustada por Alves y col. (2013). La calidad de los datos obtenidos en el MR permitió alcanzar un mejor ajuste de la funcionalidad de la expresión cinética con el H_2 , obteniendo una expresión más abarcativa, que incluye a la alcanzada por Alves y col. (2013). A partir de los parámetros cinéticos obtenidos, teniendo en cuenta las resistencias dentro de las pastillas, fue posible estimar con un error relativo promedio del 4,2% los datos experimentales obtenidos por Alves y col. (2013) a tres valores distintos de P_{H_2} . Los resultados obtenidos confirman la existencia de perfiles de concentración dentro de la capa de catalizador que deterioran la actividad y la selectividad.

Finalmente se pudieron simular los ensayos en el MR a temperaturas diferentes a 44°C , específicamente a dos niveles de temperatura, 35°C y 60°C , empleando los valores de E_a y ΔH_η ajustados por Alves y col. (2013) a fin de calcular estas temperaturas los parámetros k_{10} y K_η . La comparación entre datos experimentales y predichos resultó altamente satisfactoria, con un error promedio del 3,2%.

5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS CATALÍTICAS, PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL REACTOR DE MEMBRANA CATALÍTICA

5.1 INTRODUCCIÓN

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de caracterización realizados sobre las membranas catalíticas preparadas de acuerdo al procedimiento explicado en el Capítulo 3. Los ensayos estuvieron orientados a obtener las características principales de las membranas catalíticas como la geometría y tamaño de los poros, tamaño de la partícula catalítica y masa de catalizador depositada. Se describen brevemente las técnicas empleadas para la obtención de cada propiedad.

Por otra parte, y a efectos de contrastar con los resultados de los ensayos realizados, se emplea información de las membranas utilizadas como soporte provista por el proveedor de las mismas y encontrada en bibliografía (Palacio Martínez, 1999; Westermann, 2009).

Seguidamente, se presentan los resultados de los ensayos experimentales y el ajuste de los parámetros de la reacción de hidrogenación del BY realizados en el RMC. Para esta presentación se sigue un esquema similar al utilizado en el capítulo anterior.

Luego se realiza una comparación cualitativa entre el comportamiento del RMC, el MR y el RLF. De la misma manera que en el capítulo anterior se focalizará en particular en las diferencias en la actividad y selectividad. Por otro lado, debido a que el ajuste en el MR y el RMC se realiza utilizando la misma expresión cinética, puede realizarse una comparación cuantitativa de los valores de los parámetros cinéticos para analizar el comportamiento del sistema experimental.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El método de DRX se basa en hacer incidir sobre una muestra un haz de rayos X a diferentes ángulos. Si la muestra es cristalina se producen interacciones constructivas y destructivas que dependen de la longitud de onda y las distancias entre los distintos planos de la estructura cristalográfica del material. Como estas distancias son propias de cada material, el difractograma que se obtiene también lo es, por lo que el método puede ser utilizado para identificar materiales.

El análisis de la membrana sin impregnar fue realizado en un Difractómetro Phillips PW 1740. Las condiciones de uso fueron radiación $\text{CuK}\alpha$ ($1,5417^\circ \text{ \AA}$), un filtro de Ni,

20mA, 40kV en el suministro de alto-voltaje, ángulos de barrido (2θ) de 5° a 60° y barriendo a una velocidad de 2° por minuto.

En la Figura 5.1 puede observarse que el material del soporte es amorfo o no cristalino. Esta observación se corresponde con lo expuesto por Thompson y Woods (1972).

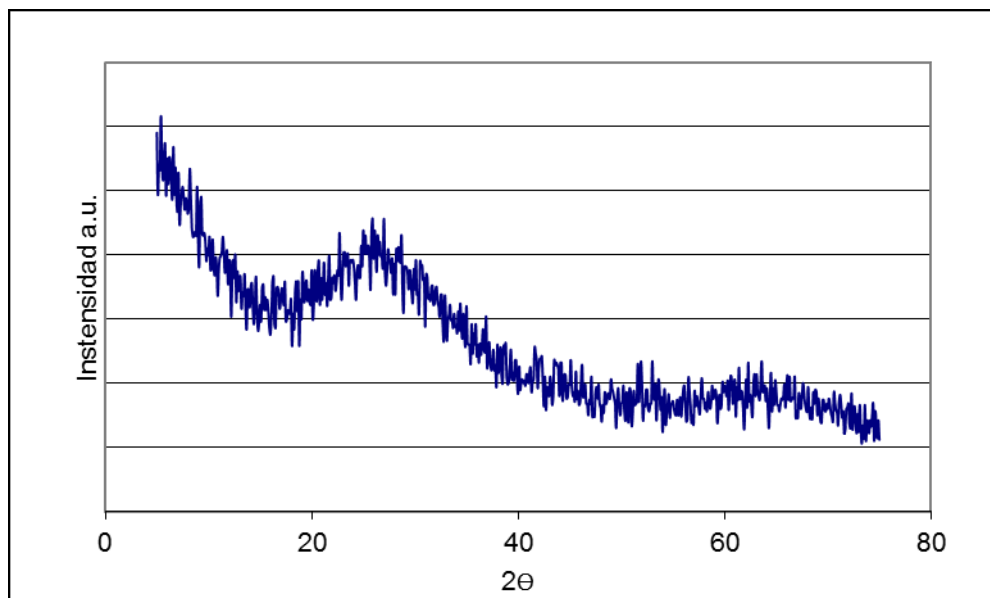


Figura 5.1 - Diffractograma de Rayos X de la membrana

5.2.2 ANÁLISIS BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

El método de BET se basa en la fisisorción de N_2 para determinar el área poral de un material. Midiendo la cantidad de N_2 adsorbido sobre una muestra, en función de la presión de N_2 , puede construirse la isoterma de adsorción del material. Por lo general el rango medido va de presiones muy bajas hasta presión atmosférica.

A partir del modelo de BET y la isoterma de adsorción experimental puede determinarse la cantidad de N_2 necesaria para formar una capa que cubra toda la superficie interna del material. Conociendo el área que ocupa una molécula de N_2 puede entonces determinarse la superficie del material.

La determinación de área por BET se realizó con un equipo Micromeritics Accursorb 2100E. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200°C en alto vacío durante dos horas. El ensayo se realizó a -196°C . A partir de los resultados experimentales se calculó un valor de $9,3 \text{ m}^2/\text{g}$ de área específica de la membrana.

A partir de los valores de porosidad y el diámetro medio informados por el proveedor de la membrana considerando poros cilíndricos, se obtiene un área específica correspondiente de $9,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor, similar al obtenido en la medición, indica que el soporte no posee un área microporosa significativa.

5.2.3 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El funcionamiento del SEM se basa en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra y utilizar la interacción que se produce para generar una imagen de la zona irradiada.

Se analizó la membrana impregnada a alto vacío con un microscopio electrónico modelo FEI ESEM Quanta 200. Las muestras fueron previamente metalizadas con oro para evitar que se carguen electrostáticamente.

En la Figura 5.2 puede observarse una imagen de la superficie de la membrana, donde puede notarse la relativa uniformidad en la distribución espacial y de diámetros de poro, mientras que en la Figura 5.3 puede observarse que los mismos son aproximadamente rectos.

Las mediciones arrojaron un espesor de membrana de 60 μm y un diámetro de poro medio de 0,23 μm . Ambos valores son coincidentes con los informados por el proveedor de las membranas, por Palacio Martínez (1999) y Westermann (2009) quienes utilizaron las mismas membranas en sus trabajos.

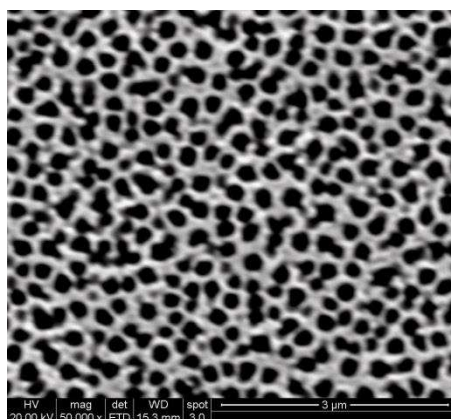


Figura 5.2 - Imagen de la cara superior de la membrana

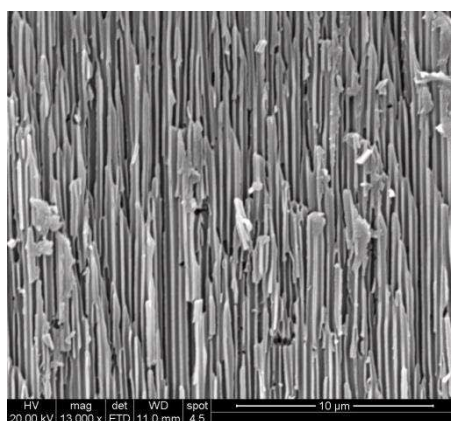


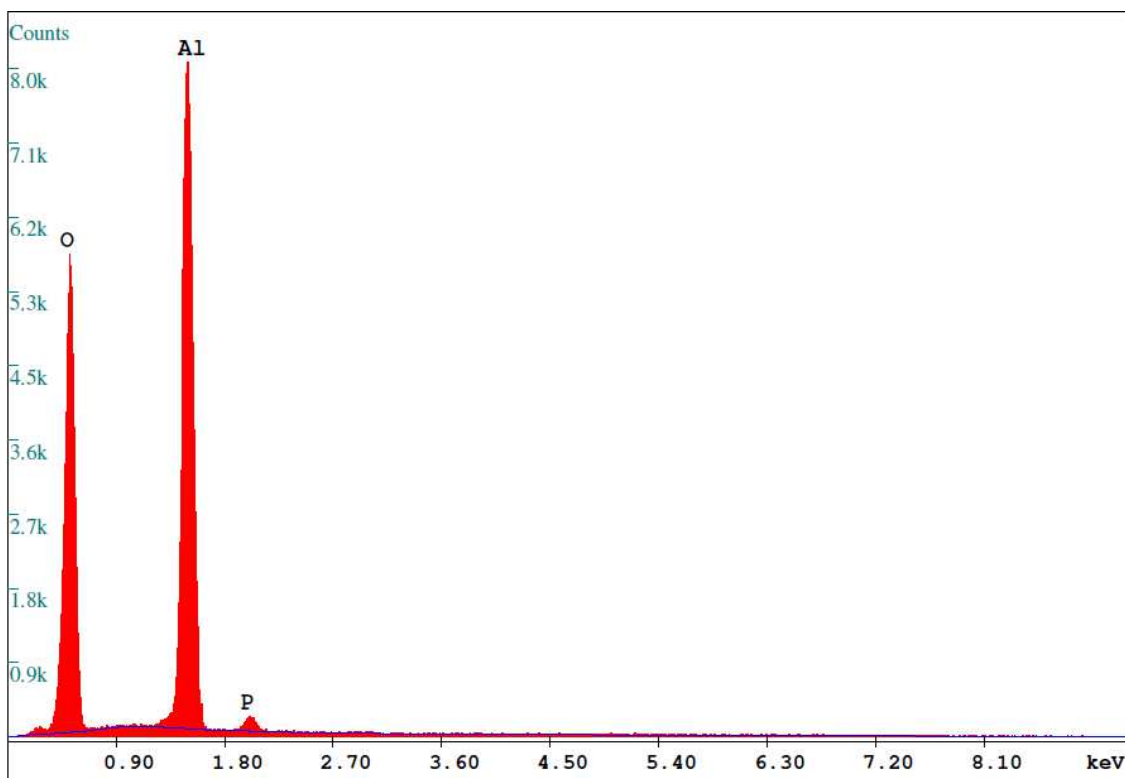
Figura 5.3 - Imagen de un corte lateral de la membrana.

5.2.4 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSION DE RAYOS X (EDS)

La técnica EDS se basa en el análisis del espectro de Rayos X emitida por una muestra. En este caso en particular, la generación de Rayos X se debe a las interacciones que genera un haz de electrones incidente sobre la muestra con los electrones externos de los átomos que forman parte de la misma.

Las transiciones electrónicas son propias de cada átomo por lo que las líneas características del espectro permiten determinar los elementos que componen la muestra. Puede utilizarse para realizar determinaciones semi-cuantitativas.

La composición del soporte fue analizada con un equipo EDAX SDD Apollo 40. Los resultados que se observan en la Figura 5.4 muestran la presencia de aluminio y oxígeno en una proporción similar a la de la alúmina. También se detectó fósforo, cuya presencia puede explicarse a partir de la incorporación del mismo desde el electrolito durante la producción de la membrana por anodizado de un film de aluminio metálico (Diggle et al., 1969; Garcia-Vergara y col., 2010; Garcia-Vergara y col., 2011; Jeng-Kuei, 1987; Zhou, 2010).



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default
 Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	44.46	57.55	0.3254	1.0464	0.6990	1.0006
AlK	53.74	41.25	0.4826	0.9597	0.9355	1.0003
P K	1.79	1.20	0.0147	0.9502	0.8617	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	806.05	8.76	0.51	92.05
AlK	1334.37	20.18	0.40	66.11
P K	30.68	15.75	3.70	1.95

Figura 5.4 - Composición de la membrana obtenida por EDS

5.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM)

La técnica de análisis por TEM se basa en detectar los electrones que atraviesan una muestra muy delgada sin ser desviados para formar una imagen. Esta técnica posee mayor resolución que la técnica de SEM y puede detectar partículas del tamaño del orden de los nanómetros.

Para realizar el ensayo sobre una muestra preparada a partir de una membrana catalítica se utilizó un TEM modelo JEOL 100 CX II.

En la Figura 5.5 puede observarse una de las imágenes obtenidas donde se observan las partículas de catalizador.

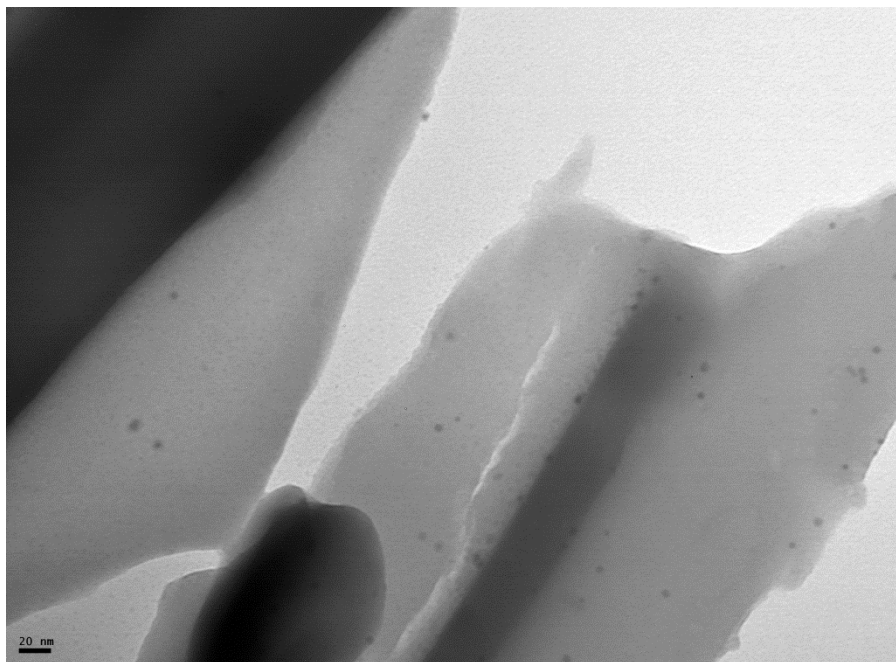


Figura 5.5 - Imagen de la membrana catalítica obtenida por TEM

El análisis de las imágenes obtenidas arrojó valores de diámetro de partícula en un rango entre 4 y 8 nm con un valor promedio de 5,2 nm, Estos valores son comparables con los reportados por Schmidt y col. (2008), quienes señalan un rango de 5 a 15 nm con un valor promedio de 8,5 nm. En la Figura 5.6 puede verse la distribución de tamaños obtenida.

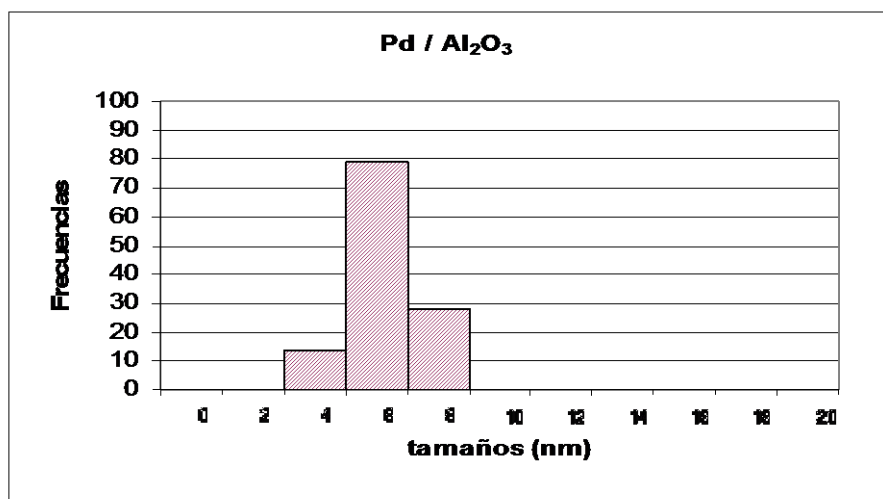


Figura 5.6 - Frecuencias para los diferentes tamaños de partículas obtenidos por TEM

5.2.6 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

La técnica de AA es un método analítico cuantitativo basado en la absorción de luz de una determinada longitud de onda de la muestra a analizar, la cual debe ser previamente atomizada.

Esta técnica se utilizó para determinar la cantidad de Paladio depositada en la membrana.

Para esto las muestras fueron digeridas en agua regia y diluidas con una solución de LaO_3 (0,5 % p/v de La) para eliminar posibles interferencias, luego fueron filtradas y analizadas con un Espectrofotómetro VARIAN AA240.

La concentración metálica obtenida fue de 0,18 % p/p. Este valor es consistente con el valor esperado de acuerdo al volumen de solución de PdCl_2 incorporado, como se explicó anteriormente en la sección 3.3.2.2.

5.3 ENSAYOS EN EL RMC

De manera similar a lo hecho para el MR en el capítulo anterior, en este ítem se presentarán los ensayos realizados en el RMC, así como los resultados experimentales y las conclusiones cualitativas que se desprenden de ellos.

Una vez finalizado el procedimiento de impregnación de las membranas y realizado el ensamblado del RMC se realizaron diferentes ensayos para estudiar el comportamiento catalítico de las membranas. Se analizó la actividad y selectividad del sistema a diferentes presiones parciales de hidrógeno y temperaturas en las condiciones mencionadas en el Capítulo 3.

En la Figura 5.7 puede observarse la evolución del sistema en el tiempo, para una temperatura de 44°C y 3,2 bar de P_{H_2} . De manera similar a lo analizado para el MR se observa una gran selectividad del sistema hacia el BE, ya que es el único producto de reacción, hasta casi el consumo total del BY. También de manera similar al MR, se observa un orden negativo en la reacción de BY.

Es llamativo que el BA, cBE y tBE se producen en cantidades similares hasta una conversión alta del BE. Esto parece indicar que el catalizador no favorece ninguna de las reacciones participantes en particular. Este comportamiento muestra una diferencia con lo observado en el MR, atribuible a diferencias en las características del material catalítico.

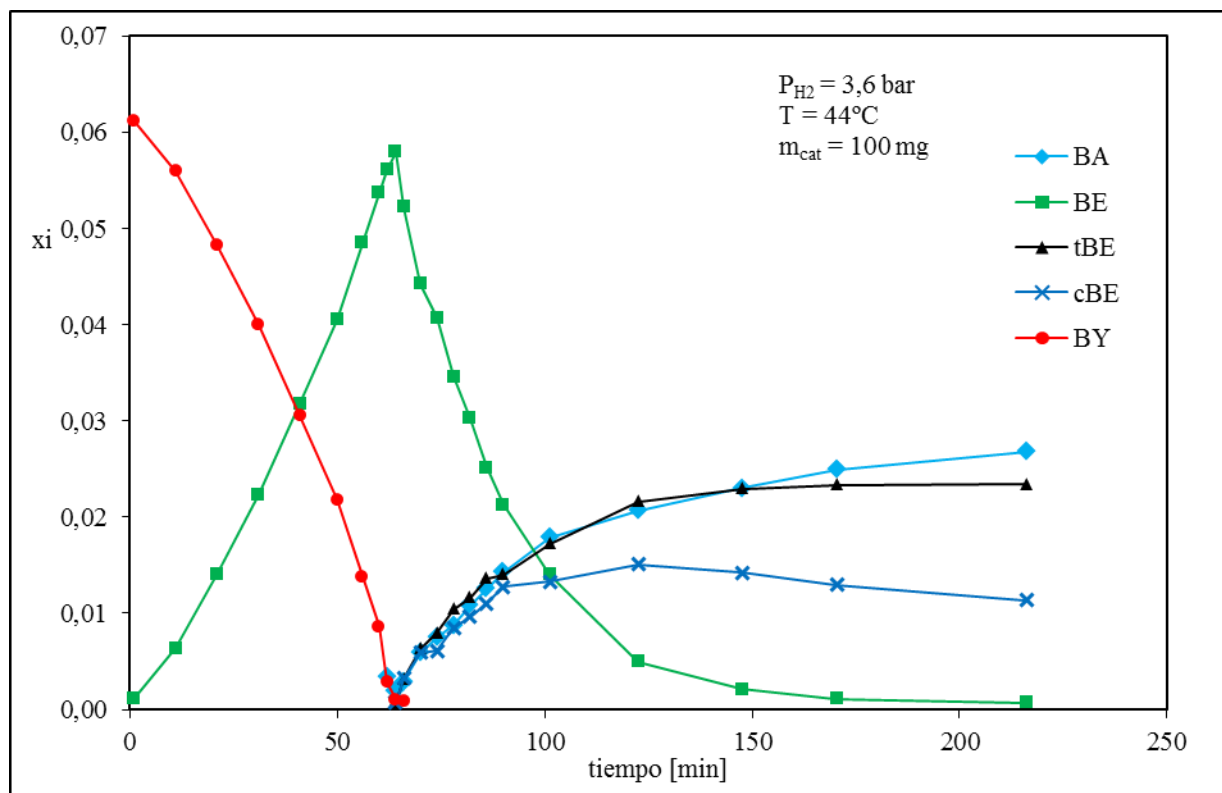


Figura 5.7 - Variación de las fracciones molares de BY, BE, tBE, cBE y BA en función del tiempo para el RMC

En la Figura 5.8 se grafica la selectividad S, definida en la Ecuación 5.1, para un ensayo a 44°C y 3.2 bar de P_{H2}.

$$S = \frac{x_{BE} - x_{BE^0}}{x_{BY^0} - x_{BY}} \tag{5.1}$$

Se presenta este ensayo debido a que contiene datos a bajas concentraciones de BY, donde resulta de mayor interés analizar la selectividad del sistema.

Puede observarse que el sistema posee una selectividad superior al 99% para concentraciones por encima de las 1000 ppm de BY, mientras que la misma es del 85% para la concentración mínima medida, 870 ppm. Este valor indica una excelente selectividad del sistema hacia BE.

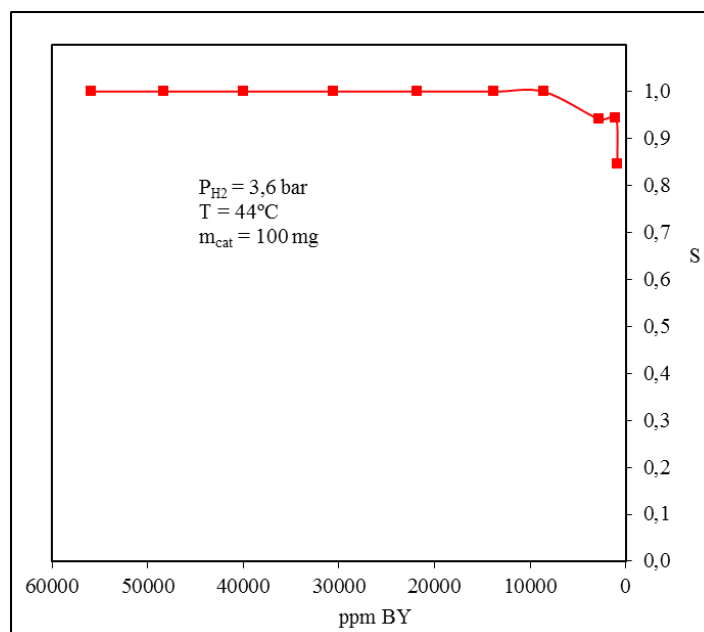


Figura 5.8 - Selectividad en función de las ppm remanentes de BY

5.3.1 EFECTO DE LA PRESION

Para estudiar los efectos de la presión sobre el sistema se realizaron ensayos a 44°C y tres P_{H_2} diferentes: 1,0; 3,7 y 5,0 bar de P_{H_2} .

En la Figura 5.9 puede observarse la evolución del sistema a las presiones antes mencionadas. Nuevamente no se grafica la evolución de los 2-butenos y se agregan líneas de tendencia para facilitar la visualización. Cualitativamente puede observarse que, de forma consistente a lo observado anteriormente para el MR, la velocidad de hidrogenación del BY aumenta con P_{H_2} .

Respecto a la selectividad, representada en la Figura 5.10, no se detecta ningún efecto de la P_{H_2} , lo que sugiere que no existen resistencias internas a la transferencia de materia dentro de la membrana. Este comportamiento fue analizado con mayor profundidad en la sección 4.4.

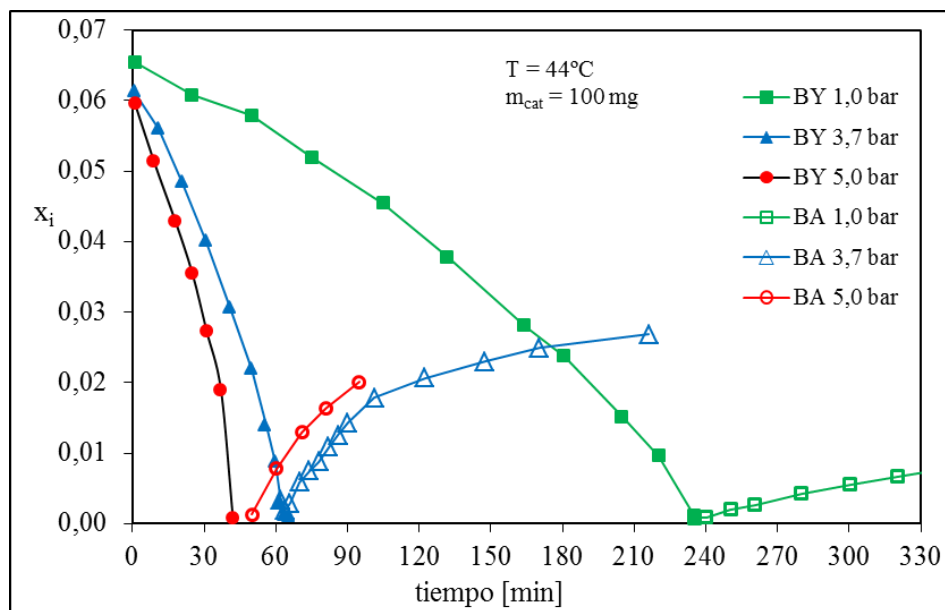


Figura 5.9 - Variación de las fracciones molares de BY y BA en función del tiempo a diferentes P_{H_2}

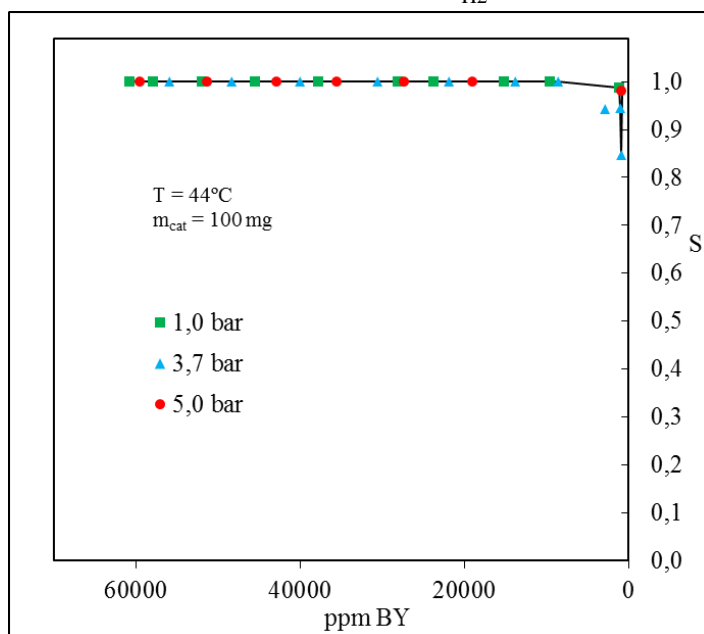


Figura 5.10 - Selectividad en función de las ppm de BY a diferentes P_{H_2}

5.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En este punto se analiza el comportamiento catalítico en el RMC frente a cambios en la temperatura. Se realizaron ensayos a 35°C , 44°C , 55°C y 60°C .

En la Figura 5.11 puede observarse el comportamiento del sistema a las cuatro temperaturas mencionadas. Solo se siguieron las reacciones hasta la detección de BA, lo cual se debe a que no se planeó realizar un análisis de la influencia de la temperatura sobre el resto del sistema. Las líneas de tendencia se agregan para facilitar la lectura. De manera similar a lo visto para el MR puede observarse que cualitativamente la velocidad de consumo del BY aumenta con el aumento de la temperatura.

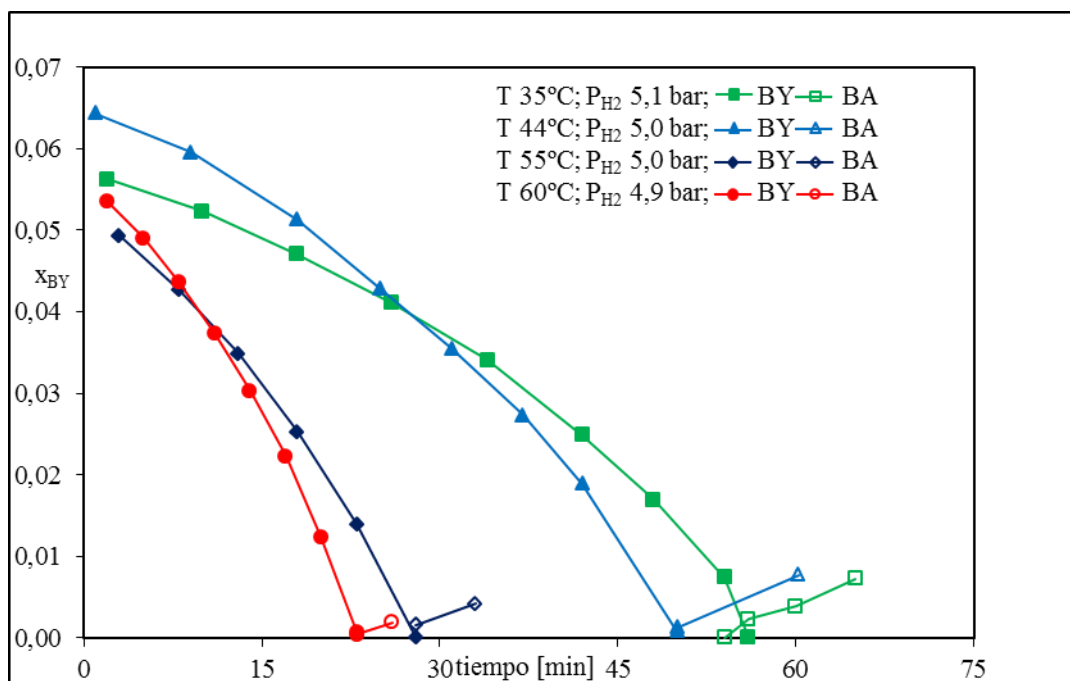


Figura 5.11 - Influencia de la temperatura sobre la variación de la fracción molar de BY en función del tiempo

Finalmente, en la Figura 5.12 se observa la influencia de la temperatura sobre la selectividad del sistema, tal como se definió en la Ecuación 5.1. Nuevamente el comportamiento es análogo al observado en el MR, ya que no se presentan diferencias apreciables en la selectividad del sistema en los ensayos a diferentes temperaturas.

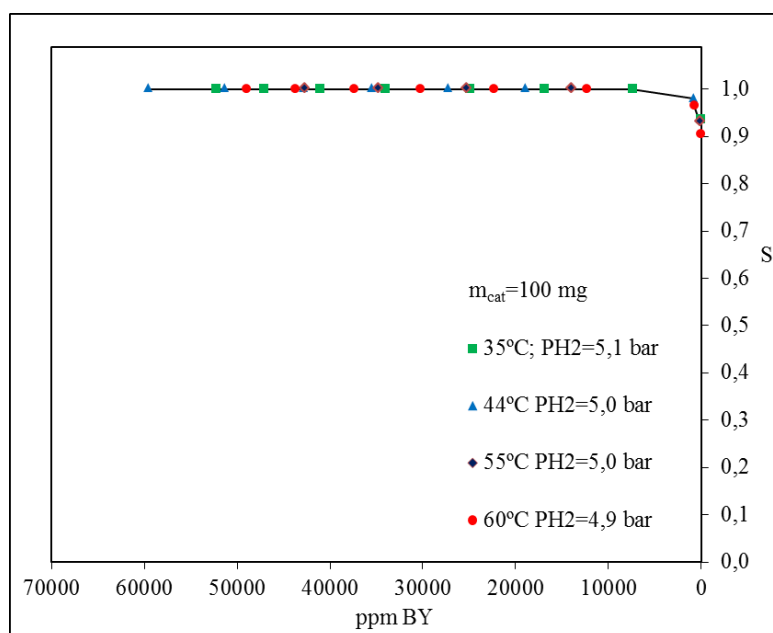


Figura 5.12 - Selectividad en función de las ppm de BY a diferentes temperaturas

5.4 AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN EL RMC

Para el ajuste de los parámetros del modelo se considera un conjunto de seis ensayos realizados a 44°C con niveles de P_{H_2} entre 1,2 y 5,0 bar. Para cada ensayo se preparó una membrana catalítica de acuerdo al procedimiento explicado en la sección 3.3.2.2. Nuevamente se incluye una corrida con dos niveles de presión durante la misma experiencia. En la Tabla 5.1 se resumen las condiciones experimentales de estos ensayos.

Tabla 5.1 - Condiciones experimentales para los ensayos utilizados la regresión de los parámetros cinéticos del catalizador en el MR

Ensayo #	P_{H_2} [bar]	T [°C]	x_{BY} [%]	m_{cat} [mg]	V_1 [ml]
1	5,0	44	6,4	100,0	115,0
2	5,0	44	6,4	100,0	109,0
3	3,5	44	6,0	100,0	123,0
4	3,7	44	6,1	100,0	116,0
5	1,2	44	6,5	100,0	123,0
6	1,2; 4,7	44	6,5	100,0	113,0

Teniendo en cuenta el sistema experimental utilizado y el análisis cualitativo de los resultados obtenidos, es factible emplear el mismo conjunto de ecuaciones y procedimiento de regresión seguidos para el ajuste de los datos experimentales obtenidos en el MR (secciones 4.5 y 4.6). Asimismo, se utilizará la misma expresión cinética que se empleó en el ajuste del polvo catalítico, la cual es:

$$r_{10} = \frac{k_{10} x_{H_2}}{1 + K_{\eta} x_{BY} + 1 + \delta x_{H_2}^{0.5}} \quad (5.2)$$

En la Tabla 5.2 se presentan los parámetros obtenidos, indicando también su intervalo de confianza, que se encuentra entre 1% y 6% para los valores ajustados.

Tabla 5.2 - Valores de los parámetros cinéticos ajustados para el modelo cinético

k_{10} [mol s ⁻¹ kg _{Pd}]	(2,447 ± 0,017) 10 ⁵
K_{η}	191 ± 12
δ	10,04 ± 0,19

En la Figura 5.13 se grafican los valores experimentales y los valores predichos por el modelo en tres niveles de presión diferentes para ensayos en el RMC. Puede observarse que el modelo predice satisfactoriamente los valores experimentales. Para demostrar la reproducibilidad obtenida se grafican en simultáneo los datos obtenidos en los dos ensayos a 5,0 bar (condensados con un único símbolo), ya que poseen la misma concentración inicial.

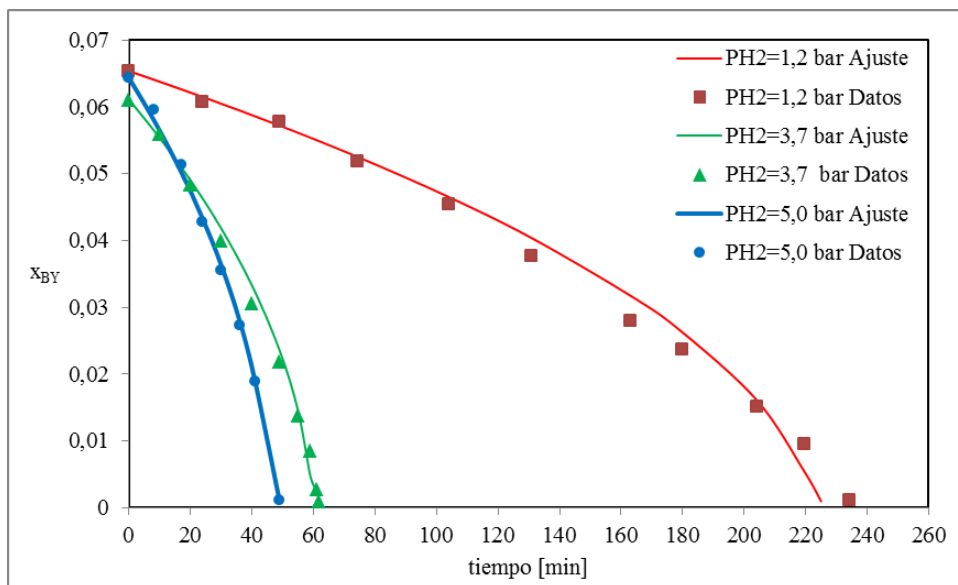


Figura 5.13 - Comparación de las fracciones molares de BY experimentales con las predichas por el modelo para el RMC (mcat=100 mg)

En la Figura 5.14 se presenta un *parity plot*, de concentraciones experimentales versus predichas por el modelo para el MR para todas las condiciones estudiadas. El promedio de los errores relativos definidos como $(x_{BY}^{exp} - x_{BY}^{model}) / x_{BY}^{med}$ fue del 2,3%.

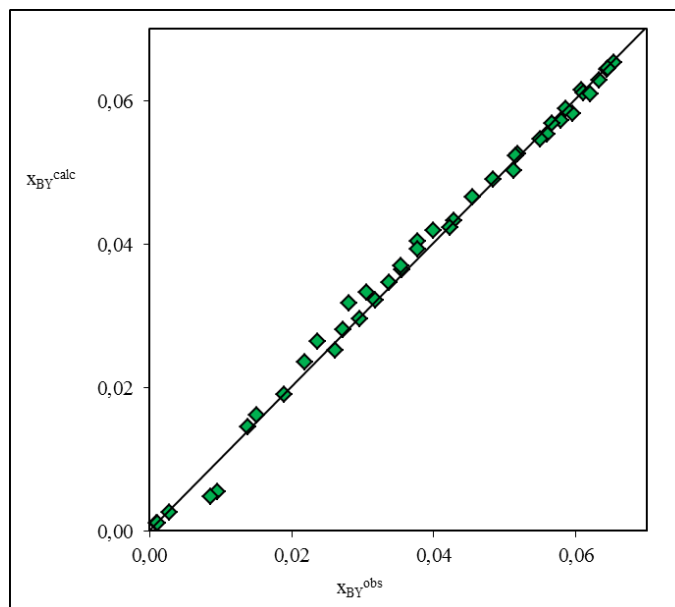


Figura 5.14 - Parity plot de las fracciones molares experimentales y calculadas de BY para los ensayos en el RMC

El buen ajuste obtenido del modelo sobre los resultados experimentales confirma que el mecanismo de reacción propuesto previamente para el MR representa satisfactoriamente la reacción de hidrogenación del BY en el RMC.

5.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL RMC CON EL MR Y EL RLF

Las evoluciones de las fracciones molares con el tiempo en los tres reactores estudiados, RLF, MR y RMC, se presenta en las Figura 5.15 (BY y BA) y 5.16 (BE) para las mismas condiciones de presión parcial de H_2 y temperatura.

Realizando una comparación cualitativa entre el comportamiento de los materiales catalíticos utilizados en el MR y el RMC, el catalizador molido y la membrana catalítica, puede observarse, a partir de los datos presentados en la Figura 5.15, que la evolución del BY en ambos sistemas presenta una tendencia similar. También comparando las Figuras 5.9 y 5.11 con las Figuras 4.4 y 4.6 del Capítulo anterior se observa un comportamiento similar frente a cambios en la presión y la temperatura.

El catalizador molido presenta una mayor actividad tanto para la hidrogenación del BY como para las reacciones del BE. En la Figura 5.15 puede observarse que, partiendo de concentraciones similares de BY, el tiempo para que el BY se consuma totalmente es de 30 minutos cuando se utiliza el catalizador molido y de 50 minutos para las membranas catalíticas. Teniendo en cuenta que las masas de catalizador utilizadas en los ensayos son 83,4 y 100 mg y que la concentración de Pd en ambos catalizadores es equivalente, puede estimarse que la velocidad global observada en el polvo es aproximadamente el doble que en la membrana.

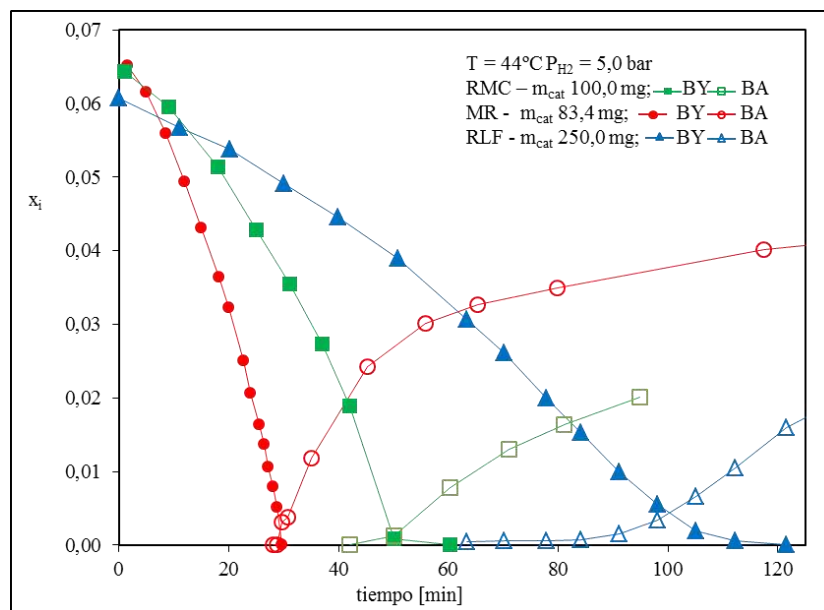


Figura 5.15 - Variación de las fracciones molares de BY y BA con el tiempo en los tres reactores estudiados RLF, MR y RMC

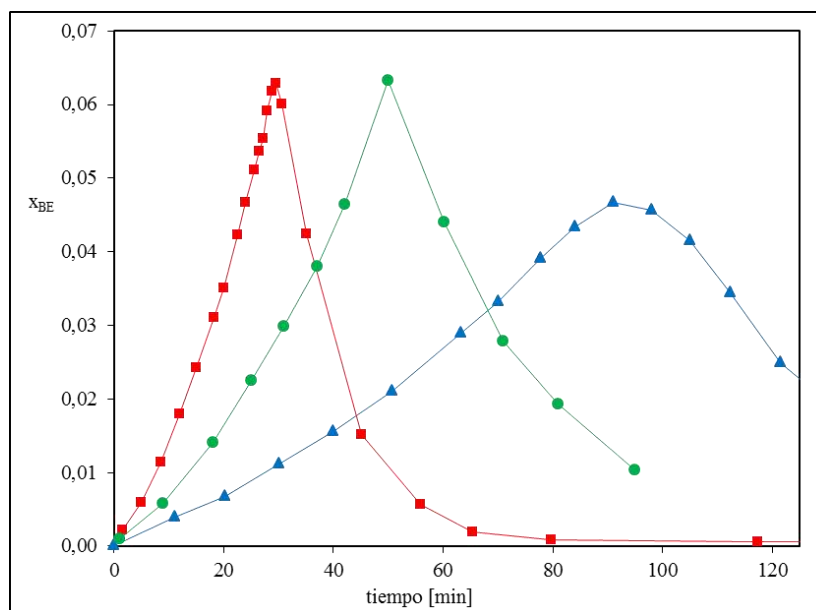


Figura 5.16 - Variación de las fracciones molares de BY y BA con el tiempo en los tres reactores estudiados RLF, MR y RMC.

Como en ambos sistemas no se presentan restricciones difusionales, la diferencia en la actividad observada se debe exclusivamente a propiedades intrínsecas de los catalizadores de cada sistema. La explicación puede hallarse en el menor diámetro de partícula catalítica informado en la Tabla 3.1 en el catalizador comercial, 3,6 nm, respecto al determinado por TEM en la sección 5.2.5 en la membrana catalítica, 5,2 nm. Un menor diámetro de partícula para la misma concentración metálica implica un mayor área metálica disponible para reaccionar y, en caso de que las propiedades catalíticas no se vean modificadas, una mayor actividad.

En la Figura 5.17 se presenta la variación de la concentración de 2 butenos, cBE más tBE, y BA, para los tres reactores estudiados. Las tres sustancias son producto de la reacción del 1 buteno, ya sea por isomerización o hidrogenación (ver esquema de reacciones, Figura 3.11). Puede observarse que las membranas catalíticas poseen una menor selectividad hacia la producción de BA respecto al catalizador molido. Esta diferencia en el comportamiento de ambos materiales podría explicarse por la presencia de un segundo metal, presumiblemente plata en el catalizador comercial (Bressa, 2001). La selectividad hacia los isómeros o el BA puede tener cierta importancia, dependiendo del objetivo del proceso, cuando la resistencia a la transferencia de materia en el interior de la pastilla deteriora la selectividad, pero es de menor importancia para un nivel de selectividad tan alta como el que muestra el RMC. La caída en la fracción molar de 2 butenos en el MR se debe a que comienzan a hidrogenarse a BA. No se aprecia en el RMC ni en el RLF por los tiempos de reacción estudiados.

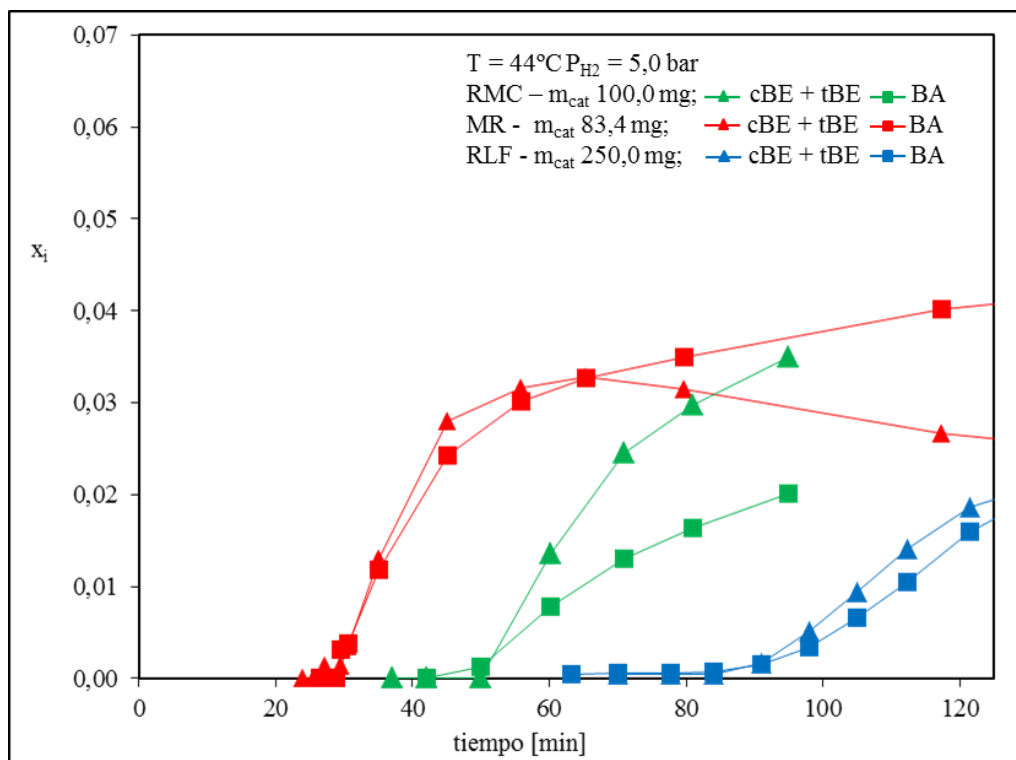


Figura 5.17 - Variación de las fracciones molares de 2BE (por isomerización) y BA (por hidrogenación) en los tres reactores estudiados RLF, MR y RMC.

Comparando los parámetros obtenidos del ajuste en el MR, Tabla 4.2 y en el RMC, Tabla 5.2, puede observarse que a pesar de la diferencia en el material de los catalizadores los resultados de los parámetros cinéticos resultan claramente comparables, en especial el valor de K_{η} .

Por otro lado, comparando el comportamiento entre las membranas catalíticas y las pastillas de catalizador en la Figura 5.15 se observa, de manera similar a la comparación realizada en el capítulo anterior con el catalizador molido, que las membranas poseen una mayor actividad catalítica global que las pastillas de catalizador. Siguiendo el criterio anteriormente utilizado, esto puede cuantificarse aproximadamente analizando el tiempo para el que el BY se consume totalmente en cada sistema, 50 y 120 minutos respectivamente. Teniendo en cuenta las masas empleadas, puede estimarse que la actividad global en el RMC es aproximadamente 6 veces mayor a la del RLF. Dado que las propiedades intrínsecas del material catalítico en el RLF son las mismas que en el MR y, como se explicó previamente, las de este sistema son similares a las del RMC, la diferencia en la actividad observada entre RLF y RMC puede explicarse por las elevadas resistencias difusionales en el interior de las pastillas enteras de catalizador utilizadas en el RLF.

Por la misma razón, el RMC tiene un mejor desempeño en la selectividad. En la Figura 5.15 puede observarse que la aparición de BA en el ensayo del RMC prácticamente coincide con el consumo total de BY, mientras que en el ensayo del RLF, el BA ya se encuentra presente a una concentración de BY mayor. A partir de las Figura 5.15 y

Figura 5.16 puede observarse que la relación entre la concentración máxima de BE medida y la concentración inicial de BY es 0,98 para el RMC, mientras que es de 0,77 para el RLF.

Finalmente en la Figura 5.18 se grafica la selectividad observada en los distintos ensayos realizados para el MR, el RMC y el RLF. Cabe aclarar que para facilitar la lectura del gráfico no se diferenciaron entre distintas condiciones operativas en los ensayos del MR y RMC debido a que, como se explicó anteriormente, no se encontraron diferencias significativas en las selectividades entre los ensayos a distintas presiones y temperaturas. Puede observarse que tanto el MR como el RMC presentan selectividades similares a bajas concentraciones de BY. Ambos presentan una mayor selectividad respecto al RLF. Adicionalmente puede observarse que, como ya fue analizado en el capítulo anterior, la selectividad en el RLF, a diferencia de lo observado en el MR y el RMC, se deteriora con un aumento en la presión parcial de hidrógeno.

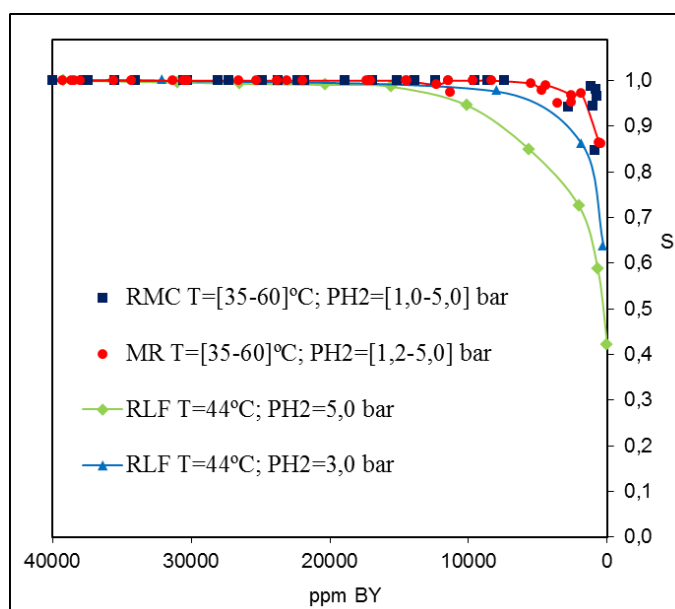


Figura 5.18 - Comparación de la selectividad en el RMC, RLF y MR.

Resumiendo, el RMC desarrollado y evaluado experimentalmente presenta una actividad global similar y una selectividad equivalente a los valores intrínsecos del catalizador comercial utilizado en todo el rango de P_{H_2} estudiado. Estos resultados permiten suponer que el RMC puede mejorar la performance de la tecnología comercial actualmente utilizada para la purificación por hidrogenación selectiva en un RLF.

5.6 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentaron y analizaron los resultados de los ensayos realizados con el RMC desarrollado. Esto incluyó los ensayos de caracterización de las membranas preparadas, el estudio del comportamiento cinético al llevar a cabo la hidrogenación de BY, el ajuste de los parámetros cinéticos asociados a esta reacción y una comparación

con el comportamiento del MR y el RLF, los cuales operan con un catalizador comercial.

La caracterización de las membranas indica que las mismas no poseen una estructura cristalina definida y que los poros de la misma tienen un diámetro medio de 0,23 μm y forma cilíndrica. La concentración metálica obtenida fue de 0,18 %p/p. El diámetro medio de partícula obtenido fue de 5,2 nm, del mismo orden que el reportado en bibliografía.

Las experiencias realizadas sobre el sistema desarrollado arrojaron selectividades equivalentes a las intrínsecas del catalizador comercial, observadas en el MR, y una velocidad de hidrogenación del BY aproximadamente un 50% menor.

El ajuste de una expresión cinética para la hidrogenación de BY, basada en el mecanismo de reacción utilizado previamente para el MR, permitió obtener los parámetros cinéticos con un error relativo del 2,3%.

Estos resultados demuestran que el comportamiento observado en el RMC y en el MR es similar. En función de esto puede considerarse que los parámetros cinéticos intrínsecos obtenidos por Alves y col. (2013) pueden ser utilizados para simular aproximadamente un sistema con membranas catalíticas.

Comparando los resultados obtenidos entre el RMC y el RLF se observa que el primero posee una actividad y selectividad superior a la del segundo.

La mayor actividad global observada en la membrana vuelve interesante esta opción desde un punto de vista tecnológico, ya que permitiría reducir la cantidad de catalizador requerida para realizar la purificación de una corriente eliminando el BY por hidrogenación selectiva.

Además la independencia de la selectividad observada en el RMC con respecto a la P_{H_2} permite considerar la posibilidad de operar a mayores presiones parciales de H_2 , incrementando de esta forma la velocidad de reacción en la hidrogenación de impurezas, sin que se deteriore la selectividad del sistema, como se observó que sucede en el RLF.

6 MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE MEMBRANA *FLOW-THROUGH*

6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realizará la derivación de las expresiones que modelan el comportamiento de un reactor de membrana tipo *flow-through* y se analizará la influencia que tienen las distintas variables principales sobre su desempeño.

En la primera sección del capítulo se revisan los trabajos encontrados en bibliografía sobre modelado de reactores tipo *flow-through*.

Para el modelado del reactor se considerarán membranas con diámetro de poro cilíndrico y recto.

Para esto, primeramente, se obtendrán las expresiones para el flujo de las distintas especies en los poros de la membrana. Posteriormente, se plantearán los balances de energía y materia por componente que permitan representar el comportamiento del sistema.

Por otro lado, resulta necesario definir un modelo termodinámico que represente el comportamiento del sistema, en particular es importante predecir correctamente la concentración de saturación de hidrógeno en el mismo. También se deberán estimar las distintas propiedades de transporte de la mezcla.

Una vez definido lo anterior, se describirá el procedimiento de cálculo de modo de obtener los distintos parámetros que definen al sistema: número de etapas de hidrogenación en serie (M), volumen de membrana (V_m), área de membrana (A_m) y espesor de membrana (L).

Es importante definir el régimen operativo que maximice los beneficios del sistema modelado (Lopez y col., 2013). Por otro lado, el diámetro de poro de la membrana puede seleccionarse dentro de un rango de varios órdenes de magnitud (Westermann y Melin, 2009).

Por esta razón, finalmente se analizará la performance del sistema frente a la variación de las condiciones operativas (P , T , pérdida de carga (ΔP) y composición de la mezcla), de la actividad del catalizador (a) y del diámetro de poro de la membrana (d_p). Además de estudiar la funcionalidad del sistema con las variables anteriormente mencionadas, se tiene como objetivo encontrar valores de las mismas que minimicen V_m o A_m .

6.2 REVISIÓN DE MODELOS DE FTCMR

A diferencia de los trabajos experimentales descritos en el Capítulo 1, no se ha encontrado bibliografía abundante sobre simulación de reactores de membrana tipo FTCMR. Además, la mayoría de los trabajos se encuentran orientados a la simulación

de equipos experimentales con el objetivo de reproducir ensayos realizados por los autores.

En general, los modelos propuestos son extrapolados de los utilizados normalmente en reactores, asimilando los poros de la membrana a un reactor tubular. Más allá de esto, no se cuenta con un método establecido para abordar la simulación de este tipo de sistemas.

En la Tabla 6.1 se presenta un resumen de los trabajos revisados:

Tabla 6.1 - Revisión bibliográfica de simulaciones de reactores de membrana operando en modo flow-through

Autores	Balance de Cantidad de Movimiento	Balance por Componente	Balance de Energía
Rahman Garayhi y col. (1998)	X	Dispersión Axial	X
Vicent y Gonzalez (2002)	X	Dispersión Axial	X
Keil y Flügge, 2005	X	Dispersión Axial	X
Schmidt (2007)	X	Flujo Pistón	X
Urbanczyk y col. (2008)	X	Flujo Pistón	Poros Adiabático
Westermann y col. (2009)	X	Flujo Pistón	Conducción + Intercambio pared-poro
Westermann y col. (2010)	Hagen-Poiseulle	Dispersión Axial	X
Lopes y col. (2013)	Darcy	Dispersión Axial	X

X indica que el balance no fue considerado en el modelado

Respecto al balance de cantidad de movimiento en la membrana Lopes y col. (2013) utilizan la Ley de Darcy para flujo en medios porosos. Por otro lado, Westerman y col. (2010) utilizan la Ley de Hagen-Poiseulle considerando que trabajan con membranas de alúmina anodizada y puede considerarse que tienen poros rectos y cilíndricos.

Para los balances por componente ningún trabajo considera la posibilidad de existencia de perfiles de concentración entre la pared y el seno de los poros por lo que, si bien la reacción catalítica se produce sobre la pared del poro, la misma se evalúa con las concentraciones del seno del fluido en el poro. Para los balances en la coordenada del sentido de flujo hay trabajos que consideran flujo pistón (Schmidt, 2007; Westermann y col., 2009; Urbanczyk y col., 2010), mientras que otros utilizan el modelo de dispersión axial (Rahman Garayhi y col., 1998; Vincent y Gonzalez, 2002; Keil y Flügge, 2005; Westermann y col., 2010; Lopes y col., 2013).

El balance de energía planteado por Urbanczyk y col. (2010) no considera la transferencia de calor entre la fase sólida y fluida resultando equivalente al de un reactor tubular adiabático. El planteo de Westermann y col. (2009) resulta más adecuado al considerar la transferencia entre las fases y los términos de conducción en la fase fluida y sólida. A partir de este planteo obtiene como resultado que producto de los elevados coeficientes de transferencia y la conducción en el sólido el reactor opera de manera isotérmica.

6.3 MODELO PARA EL REACTOR DE MEMBRANA

6.3.1 DERIVACIÓN DE LAS EXPRESIONES PARA LOS FLUJOS EN LOS POROS

Para la simulación del reactor de membrana se seguirá la formulación de Kerkhof (1996), quien plantea balances de cantidad de movimiento para las especies individuales dentro de una matriz porosa, por lo que se obtendrán n ecuaciones de momento para las n especies presentes en la mezcla.

Dado que la membrana es macroporosa, la sección de los poros puede considerarse suficientemente elevada como para que las paredes interactúen con las diferentes especies ejerciendo una fricción, pero sin afectar las propiedades termodinámicas ni de transporte de la mezcla. Estas se consideran iguales a la de la solución en el exterior de la membrana.

Con estas consideraciones, y no teniendo en cuenta el término de potencial eléctrico, ya que no hay especies cargadas ni potenciales aplicados, Kerkhof (1996) propone el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para las n especies de la mezcla aplicado sobre valores de composición y flujos promediados sobre la sección transversal de un poro:

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i + \frac{c_i \bar{V}_i}{c_t RT} \nabla P = \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k - x_k N_i}{c_t D_{ik}} - \alpha_m \kappa_i \bar{V}_i N_i \quad (6.1)$$

donde las variables x_i y x_k representan la fracción molar de la especie i y k respectivamente, μ_i es el potencial químico de la especie i , R es la constante general de los gases ideales, T la temperatura, c_i y c_t son las concentraciones molares de la especie i y la total, respectivamente, \bar{V}_i es el volumen molar parcial de la especie i en la mezcla, P es la presión, N_i y N_k representan los flujos molares por unidad de sección transversal de poro de las especies i y k respectivamente, D_{ik} es el coeficiente de difusión de la especie i respecto de la k , el término α_m depende solamente de la estructura porosa de la membrana y cuantifica los efectos de la fricción viscosa entre esta y las especies presentes en la mezcla, finalmente κ_i se refiere a la viscosidad parcial del componente i en la mezcla.

Debido a que el camino medio libre de las moléculas es mucho menor al diámetro del poro, la Ecuación 6.1 desprecia el aporte de la difusión Knudsen.

El último término de la Ecuación 6.1 representa la fricción entre las moléculas de la especie i y la membrana. Esta fricción depende de la geometría y la estructura de la membrana, de la concentración y velocidad de la especie i así como de sus propiedades. Estas dependencias se encuentran representadas respectivamente por los términos α_m , N_i y el producto $\kappa_i \bar{V}_i$.

En particular, el término κ_i se refiere a la viscosidad parcial del componente i en la mezcla y representa la fricción de las moléculas de la misma especie entre sí. Las viscosidades parciales pueden estimarse a partir de la siguiente ecuación (Barreto, 2015):

$$\kappa_i = \frac{\eta}{c_t \bar{V}_i} \frac{m_i^{1/2}}{\sum_{k=1}^n x_k m_k^{1/2}} \quad (6.2)$$

donde η representa la viscosidad de la mezcla y los términos m_i y m_k el peso molecular de la especie i y k respectivamente.

Como se explicó anteriormente, al ser una membrana macroporosa, la viscosidad de la mezcla dentro de los poros no variará respecto a la viscosidad libre de la misma.

Realizando la suma de la Ecuación 6.1 para las n especies de la mezcla se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{c_t RT} \nabla P = -\alpha_m \sum_{i=1}^n \kappa_i \bar{V}_i N_i \quad (6.3)$$

Para realizar una estimación del parámetro α_m se supone la situación en que todas las especies tienen la misma velocidad, con lo que $N_i = x_i N_t$ en la Ecuación 6.3. Reemplazando la Ecuación 6.2 en 6.3 resulta:

$$\frac{1}{c_t RT} \nabla P = -\alpha_m \eta N_t / c_t \quad (6.4)$$

Realizando una comparación con la ecuación de Hagen-Poiseuille, considerando poros cilíndricos y rectos:

$$\nabla P = -\frac{32 \eta N_t}{d_p^2 c_t} \quad (6.5)$$

$$\alpha_m = \frac{32}{d_p^2 RT c_t} \quad (6.6)$$

donde d_p es el diámetro de poro.

Asímismo, a partir de las Ecuaciones 6.3 y 6.4 se llega a la siguiente relación entre κ_i y η :

$$\eta = \sum_{i=1}^n \kappa_i \Phi_i \quad (6.7)$$

donde Φ_i es la fracción volumétrica de la especie i .

Continuando con el análisis, la mezcla puede suponerse ideal y dado que se consideran poros rectos, surge para el primer término de la Ecuación 6.1:

$$\nabla_{T,P}\mu_i = RT \frac{d(\ln x_i)}{dz} \quad (6.8)$$

Aplicando este planteo al sistema estudiado se puede suponer, sin perder precisión, que el comportamiento de las distintas especies de C4s es similar. Esto permite considerar a todos los hidrocarburos como un único componente, además del hidrógeno. El coeficiente de difusión binario entre las especies C4s se indica como D_{HC} y entre cada especie y el hidrógeno D_{H_2} . El volumen molar de las especies C4s es \bar{V}_{HC} y su viscosidad parcial κ_{HC} .

Con estas simplificaciones, y usando las Ecuaciones $\frac{1}{c_t RT} \nabla P = -\alpha_m \sum_{i=1}^n \kappa_i \bar{V}_i N_i$ (6.3), 6.6 y 6.8 en la Ecuación 6.1, resulta:

$$c_t D_{H_2} \frac{dx_{H_2}}{dz} + x_{HC} N_{H_2} \left(1 + \frac{32c_t D_{H_2} \bar{V}_{H_2} \bar{V}_{HC} \kappa_{H_2}}{d_p^2 RT} \right) = x_{H_2} N_{HC} \left(1 + \frac{32c_t D_{H_2} \bar{V}_{H_2} \bar{V}_{HC} \kappa_{HC}}{d_p^2 RT} \right) \quad (6.9)$$

$$c_t D_{HC} \frac{dx_i}{dz} + x_{HC} N_i \left(\frac{x_{H_2} D_{HC}}{x_{HC} D_{H_2}} + 1 + \frac{32D_{HC} \bar{V}_{HC} \kappa_{HC}}{d_p^2 RT} \right) = x_i N_{HC} \left(1 + \frac{32c_t D_{HC} \bar{V}_{HC}^2 \kappa_{HC}}{d_p^2 RT} \right) + x_i \frac{D_{HC}}{D_{H_2}} N_{H_2} \left(1 + \frac{32c_t D_{H_2} \bar{V}_{HC} \bar{V}_{H_2} \kappa_{H_2}}{d_p^2 RT} \right) \quad (6.10)$$

$i=BY, BD, BE, tBE, cBE, BA$

donde x_{HC} y N_{HC} son las sumas de fracciones molares y flujos, respectivamente, de las especies C4s.

En las Ecuaciones 6.9 y 6.10 los términos proporcionales a las viscosidades parciales relacionan las resistencias viscosas al flujo convectivo con las resistencias al flujo difusivo. Los mismos establecen la diferencia entre la simple aditividad de flujos difusivos y flujos convectivos, y son propios de medios porosos. Sin embargo, para macroporos del tamaño analizado en este trabajo ($d_p > 0,25 \mu m$), se ha comprobado que son lo suficientemente grandes como para que tales términos resulten muy inferiores a la unidad. Ello permite reducir las Ecuaciones 6.9 y 6.10 en la forma:

$$c_t D_{H_2} \frac{dx_{H_2}}{dz} + N_{H_2} = x_{H_2} N_t \quad (6.11)$$

$$c_t D_{HC} \frac{dx_i}{dz} + N_i = x_i N_t + (x_i N_{H_2} - x_{H_2} N_i) \left(\frac{D_{HC}}{D_{H_2}} - 1 \right) \quad (6.12)$$

$i=BY, BD, BE, tBE, cBE, BA$

En las condiciones del presente estudio la fracción molar de H_2 , x_{H_2} , es usualmente inferior al 1%. Por la misma razón y dado que se considera un reactor de membrana tipo *flow-through*, también es de esperar que se verifique $N_{H_2}/N_t < 0,01$. Por lo tanto, el segundo sumando en el segundo miembro la Ecuación 6.12 puede despreciarse. Las expresiones finales para los flujos de cada componente son, a partir de las 6.11 y 6.12.

$$N_{H_2} = x_{H_2} N_t - c_t D_{H_2} \frac{dx_{H_2}}{dz} \quad (6.13)$$

$$N_i = x_i N_t - c_t D_{HC} \frac{dx_i}{dz} \quad i=BY, BD, BE, tBE, cBE, BA \quad (6.14)$$

Se puede apreciar que los flujos de acuerdo a las Ecuaciones 6.13 y 6.14 resultan expresados de manera convencional adicionando un aporte convectivo y el difusivo en la forma de la ley de Fick. La equivalencia es alcanzada mediante las simplificaciones realizadas sobre la formulación de Kerkhof (1996), en consideración de los relativamente grandes valores de d_p en una membrana macroporosa con flujo convectivo, del hecho que el H_2 se encuentra diluido y asumiendo una única difusividad entre las especies C4s.

La relación entre los flujos N_i y el gradiente de presión está definida en la Ecuación 6.5 con α_m dado por la Ecuación 6.6. Sin embargo, en consideración a que N_{HC} será considerablemente superior a N_{H_2} , es razonable emplear directamente la Ecuación 6.7 con $\nabla P = dP/dz$:

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{32 \eta}{d_p^2} \frac{N_{HC}}{c_t} \quad (6.15)$$

6.3.2 BALANCES DE MATERIA POR COMPONENTE EN LOS POROS

Los balances de materia en estado estacionario entre dos secciones transversales de la membrana separadas por dz resultan:

$$\frac{dN_i}{dz} = - \frac{4}{d_p} r_i \quad (6.16)$$

donde r_i es la velocidad catalítica de consumo de la especie i por unidad de superficie de poros y $4/d_p$ es la relación entre la superficie de los poros y el volumen de los mismos. Si se considera la posibilidad de que se desarrolle un perfil de concentración de cada especie en la sección del poro, especialmente para d_p grandes, se introduce para cada especie la fracción molar χ_i sobre la pared. Estableciendo un balance sobre la interfase pared-líquido puede escribirse:

$$r_i = k_{mi} c_t (x_i - \chi_i) \quad (6.17)$$

donde k_{mi} es el coeficiente de transferencia de materia para la especie i a través de la sección del poro.

Diferenciando las Ecuaciones 6.13 y 6.14, considerando constantes N_t y c_t , usando las Ecuaciones 6.16 y 6.17 e introduciendo la velocidad lineal promedio en los poros $u=N_t/c_t$ se obtiene:

$$-\frac{4}{d_p} k_{mH_2} (x_{H_2} - \chi_{H_2}) = u \frac{dx_{H_2}}{dz} - D_{H_2} \frac{d^2 x_{H_2}}{dz^2} \quad (6.18)$$

$$-\frac{4}{d_p} k_{mHC} (x_i - \chi_i) = u \frac{dx_i}{dz} - D_{HC} \frac{d^2 x_i}{dz^2} \quad i=BY, BD, BE, tBE, cBE, BA \quad (6.19)$$

Los valores de los coeficientes de transferencia de materia pueden ser calculados a partir del número de Sherwood para flujo constante (lo cual es adecuado en la medida que las fracciones molares promedio en el poro (x_i) y sobre la pared (χ_i) no se diferencien demasiado, esperable en este caso dado el orden del diámetro de poro medio utilizado en reactores de membrana tipo *flow-through*):

$$Sh_i^\infty = \frac{k_{mi} d_p}{D_i} = 4,364 \quad (6.20)$$

Una condición suficiente para que sea adecuado ignorar los efectos de entrada es que se satisfaga la siguiente relación en términos del número de Graetz, $Gz_i = d_p^2 u / (L D_i)$:

$$Gz_i = d_p^2 u / (L D_i) < 1 \quad (6.21)$$

Si bien la desigualdad de la Ecuación 6.21 se debe verificar en cada situación particular, se puede adelantar que para el rango de condiciones de operación y parámetros geométricos simulados no resulta condicionante. Esta afirmación se puede realizar a partir del análisis de una situación desfavorable para el cumplimiento de esta condición, donde la relación L/d_p sea de 100 y la pérdida de carga de 100 kPa, ambos valores altos que generan, como puede verse en la Ecuación 6.15 teniendo en cuenta que $u=N_t/c_t$, mayores valores de u . Considerando valores típicos para la viscosidad, los coeficientes de difusión para una mezcla de C4s y un d_p del orden del micrón se obtiene un valor del Gz de 0,28, el cual cumple la desigualdad de la Ecuación 6.21.

Las ecuaciones diferenciales 6.18 y 6.19 son de segundo orden y requieren condiciones de borde en la entrada y salida de los poros, para lo cual se emplean usualmente las llamadas condiciones de Danckwerts. De esta manera, al emplear una técnica resolutiva numérica, discretizando la variable axial, resultan acoplados todos los valores nodales. Sin embargo, por tratarse de un reactor de membrana tipo *flow-through* es de esperar que el aporte convectivo sea dominante frente al difusivo. En tales condiciones es posible eliminar los términos difusivos en las Ecuaciones 6.18 y 6.19 a expensas de introducir coeficientes de transferencia modificados k_{mi}^* , de acuerdo al desarrollo de Balakotaiah (2004):

$$\frac{1}{Sh_i^*} = \frac{1}{Sh_i^\infty} + f \frac{4}{Pe_i^2} \quad (6.22)$$

donde $Sh_i^* = k_{mi}^* d_p / D_i$ y $Pe_i = u d_p / D_i$ es el número de Peclet para la especie i . La expresión 6.22 con $f = 1$ es la original dada por Balakotaiah (2004). A efectos de extender la aplicación de la aproximación 6.22 es posible incorporar un valor $f \neq 1$, cuyo valor se comentará posteriormente. Explicitando los coeficientes de transferencia involucrados en la 6.22:

$$\frac{1}{k_{mi}^*} = \frac{1}{k_{mi}} + f \frac{1}{k_{mi}^{corr}}; \quad k_{mi}^{corr} = \frac{u^2 d_p}{4D_i} \quad (6.23)$$

Las Ecuaciones 6.18 y 6.19 se reducen a:

$$-\frac{4}{d_p} k_{mH_2}^* (x_{H_2} - \chi_{H_2}) = \frac{dx_{H_2}}{d\theta} \quad (6.24)$$

$$-\frac{4}{d_p} k_{mHC}^* (x_i - \chi_i) = \frac{dx_i}{d\theta} \quad i=BY, BD, BE, tBE, cBE, BA \quad (6.25)$$

donde $\theta = z/u$ es el tiempo de residencia a una distancia z .

A su vez, con la corrección en la Ecuación 6.22, las Ecuaciones 6.17 se reescriben:

$$r_i^* = k_{mi}^* c_t (x_i - \chi_i) \quad (6.26)$$

De esta forma las ecuaciones de balance resultan ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden que requieren fijar la composición y temperatura de la corriente de entrada a los poros de la membrana y pueden resolverse con rutinas estándar muy eficientes.

La validez de la aproximación de las Ecuaciones 6.22 y 6.23 puede evaluarse a partir a partir de la siguiente relación adimensional para una especie que se consume (reactivo):

$$N_i^{corr} = \frac{k_{mi}^{corr}}{r_i^* / (x_i c_t)} \quad (6.27)$$

Para una cinética lineal isotérmica $r_i^* / (x_i c_t)$ es constante y la aproximación de las Ecuaciones 6.22 y 6.23 es válida bajo la condición:

$$N_i^{corr} > 2 \quad (6.28)$$

suponiendo que se adopta $f=0,75$. Este criterio expresa que el coeficiente de corrección k_{mi}^{corr} debe ser suficientemente elevado respecto a la capacidad de consumo de la especie i , a fin que (6.22 - 6.23) permita correctamente simular el efecto de la difusión axial. Sin embargo, el criterio puede también aplicarse para cinéticas no-lineales, si se identifica a lo largo de la membrana el mínimo valor que toma N_i^{corr} . Puesto que de esta manera el criterio resultará conservativo, es factible que la aproximación pueda aún ser correcta en el caso que la desigualdad de la Ecuación 6.28 no se cumpla. Tal situación puede comprobarse comparando los resultados con $f=1$ y con el valor sugerido $f=0,75$. Si los

mismos no difieren significativamente entre sí, la aproximación seguirá siendo aceptable.

6.3.3 VELOCIDADES CATALÍTICAS DE CONSUMO

Las velocidades de consumo de las especies r_i se evalúan a partir de las expresiones presentadas en el Capítulo 2 para el esquema de 10 reacciones identificadas cinéticamente sobre pastillas de catalizadores comerciales. A tal efecto, se supone que las partículas metálicas depositadas sobre dicho catalizador serán equivalentes a las depositadas sobre los poros de la membrana, aunque se concibe que la densidad superficial de las mismas puede variar. La equivalencia se expresa en la forma:

$$\frac{4}{d_p} \varepsilon r_i = f_{Pd} a \sum_{j=1}^{10} \alpha_{ji} r_j \quad (6.29)$$

donde r_j corresponden a las expresiones del Capítulo 2 (se recuerda que están dadas por unidad de volumen de capa activa del catalizador comercial), α_{ji} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , a es la actividad del catalizador ($a = 1$ si el catalizador se encuentra fresco) y f_{Pd} es la relación de la carga de Pd por unidad de volumen de membrana respecto a la del catalizador comercial, por otro lado ε representa la porosidad de la membrana. De no mediar indicación en contrario se asumirá que $a = f_{Pd} = 1$. Para la membrana las fracciones molares y temperatura de las que dependen los r_j serán los valores χ_i y T^w , la temperatura de la membrana, que se discute en la próxima sección.

6.3.4 BALANCES DE ENERGÍA EN LOS POROS Y EN LA MATRIZ DE LA MEMBRANA

Las reacciones del sistema son exotérmicas y como ocurren sobre la superficie del catalizador la temperatura del mismo diferirá de la del fluido que atraviesa la membrana. Para el modelado de la transferencia de calor se considera además que la conductividad de la alúmina es lo suficientemente alta como para que la temperatura T^w de la membrana sea uniforme, suposición que se encuentra en línea con los resultados obtenidos por Westermann y col. (2009). Con estas consideraciones se puede plantear el siguiente balance de calor para la corriente, por similitud con las Ecuaciones 6.18 y 6.19:

$$-\frac{4}{d_p} h(T - T^w) = u C_p \frac{dT}{dz} - k_f \frac{d^2 T}{dz^2} \quad (6.30)$$

El coeficiente de transferencia de calor se expresa a través del Nusselt para temperatura de pared constante, ignorando los efectos de entrada.

$$Nu^\infty = \frac{h d_p}{k_f} = 3,656 \quad (6.31)$$

También en forma análoga a lo realizado para los balances de materia, el aporte conductivo en la Ecuación 6.30 puede eliminarse corrigiendo el coeficiente de transferencia de calor en la forma:

$$\frac{1}{Nu^*} = \frac{1}{Nu^\infty} + f \frac{4}{Pe_c^2} \quad (6.32)$$

donde el número de Peclet para transferencia de calor, Pe_c , y Nu^* se definen:

$$Pe_c = \frac{u C_p d_p}{k_f}, \quad Nu^* = \frac{h^* d_p}{k_f} \quad (6.33)$$

Como para el caso de transferencia de materia, se adopta $f=0,75$ en la Ecuación 6.32. De esta manera la Ecuación 6.30 se reescribe como:

$$-\frac{4}{d_p} h^* (T - T^w) = C_p \frac{dT}{d\theta} \quad (6.34)$$

Con respecto a la validez de la aproximación la Ecuación 6.32, debe adelantarse que la capacidad de transferencia de calor entre la mezcla reactiva y la pared de los poros resulta muy elevada y la temperatura de la corriente alcanza la temperatura de la pared muy cerca de la entrada. Por esta razón los resultados son virtualmente independientes de la corrección introducida en la Ecuación 6.32.

Resta plantear un balance de calor en la membrana para determinar T^w . Como se explicó anteriormente las reacciones químicas ocurren en las partículas de catalizador sobre la superficie de los poros. Asociado a estas reacciones se encuentra el calor generado por reacciones químicas (q_r). En estado estacionario el calor generado debe eliminarse por el intercambio con la corriente de fluido (q_I) y por el intercambio con el fluido que se encuentra en el exterior, sobre ambas caras de la membrana. Sin embargo, esta última contribución será despreciable frente a q_I dado que la superficie de la caras será despreciable frente a la superficie interna de los poros, por lo que $q_r = q_I$. A su vez, el calor recibido por la corriente en los poros debe ser igual a la cantidad transportada convectivamente fuera de la misma (q_c) que se relaciona directamente con el salto térmico del fluido entre la entrada y la salida de la membrana. Por lo explicado anteriormente $q_r = q_I = q_c$. Tales calores se expresan:

$$q_r = u c_t \sum_{g=1}^{LI} (x_g^e - x_g^s) \Delta H_g \quad (6.35)$$

$$q_c = u C_p (T^s - T^e) \quad (6.36)$$

$$q_I = \frac{4}{d_p} u \theta^s h^* \frac{T^s - T^e}{\ln \left[\frac{T^w - T^e}{T^w - T^s} \right]} \quad (6.37)$$

En las expresiones (6.35 - 6.37) "e" se refiere a la condición de entrada a los poros y "s" a la de salida. Para la Ecuación 6.35 fue considerado un sistema de reacciones

linealmente independientes (LI) que represente a las 10 reacciones planteadas en el Capítulo 2. Dado que son 5 las reacciones linealmente independientes, el sistema adoptado se compone por las cinco reacciones de hidrogenación a BA de las especies insaturadas BY, BD, BE, cBE y tBE. La Ecuación 6.37 surge de resolver la Ecuación de balance 6.34 e integrar el calor intercambiado a lo largo de la membrana. Combinando las Ecuaciones (6.35 - 6.37) mediante $q_r = q_l = q_c$, surge para T^w y para T^s :

$$T^w = T^e + \left(\frac{c_t}{C_p} \right) \frac{\sum_{g=1}^{LI} (x_g^e - x_g^s) \Delta H_g}{1 - e^{-4\theta^s h^* / (d_p C_p)}} \quad (6.38)$$

$$T^s = T^e + \left(\frac{c_t}{C_p} \right) \sum_{g=1}^{LI} (x_g^e - x_g^s) \Delta H_g \quad (6.39)$$

Definida las propiedades de la corriente a la entrada de los poros y fijado un criterio sobre las condiciones de salida, se requiere un procedimiento iterativo para evaluar θ y T^w , puesto que los r_i definidos en la Ecuación 6.26 son necesarios para resolver las ecuaciones de los balances 6.24 y 6.25 dependen de T^w y ésta de los valores x_g^s a la salida de los poros. La elevación de temperatura ($T^s - T^e$) en el sistema analizado es de unos pocos grados, por lo que iniciando el procedimiento con la suposición $T^w = T^e$ y actualizando sucesivamente el valor T^w mediante la Ecuación 6.38, luego de resolver las Ecuaciones 6.24 y 6.25), permite una rápida convergencia.

Por otro lado, en la práctica el factor $4\theta^s h^* / (d_p C_p)$, en el argumento del exponencial en la Ecuación 6.38, es muy elevado. Ello conduce a que la temperatura de la corriente en los poros rápidamente alcance el valor T^w , como fuera previamente comentado, mientras que a la salida virtualmente se verifica que $T^s = T^w$.

6.4 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ETAPAS EN SERIE, VOLUMEN DE MEMBRANAS, SUPERFICIE TRANSVERSAL Y ESPESOR DE LAS MISMAS.

La cantidad de hidrógeno disuelta en la corriente líquida está definida por la presión de operación. En caso de no utilizarse una presión suficientemente alta como para generar una concentración de hidrógeno que alcance a hidrogenar el BY y BD hasta la tolerancia admitida para el producto final (10 ppm de poli-insaturados), se debe prever la posibilidad de un cierto número de etapas en serie con redisolución intermedia de hidrógeno. Para esto, el procedimiento de cálculo se inicia con una primera etapa alimentada con la corriente de proceso con la composición, presión y temperatura de ingreso, pudiendo calcularse la fracción molar de hidrógeno a partir de esas condiciones. El tiempo de residencia en la primera etapa se limita hasta alcanzar la tolerancia de impurezas o que la fracción molar de H_2 disminuya hasta un 5% del valor de entrada, siendo este valor un grado de libertad a especificar para la simulación. Si ocurre lo primero el procedimiento se detiene y se requerirá una sola etapa. Bajo la

segunda alternativa, la corriente de salida recibirá una nueva inyección de H_2 para ingresar a una segunda etapa. El procedimiento se repite hasta que se alcance la tolerancia, lo cual determinará el número de etapas M . Los valores de los tiempos de residencia θ_m de cada etapa m permiten evaluar el volumen de membrana de cada etapa, considerando el caudal molar total de la corriente de proceso.

Sin embargo, el procedimiento no puede aplicarse sin especificar las velocidades u_m de las membranas, $m=1, \dots, M$, dado que las Ecuaciones 6.24 y 6.25 del balance de materia y la 6.38 para T^w dependen de la velocidad en los poros a través de los números Pe_i y Pe_c que corrigen los coeficientes de transferencia de materia y energía, Ecuaciones 6.22 y 6.32. Los valores u_m podrán especificarse fijando la caída de presión total (ΔP) para todo el sistema.

Aplicando la Ecuación 6.15 para evaluar la caída de presión en cada etapa, con $u=N_t/c_t$, integrando y sumando sobre todas las etapas:

$$\Delta P = 32\eta \sum_{m=1}^M (u_m L_m / d_{pm}^2) \quad (6.40)$$

Desde el punto de vista práctico el espesor de las membranas y sus características, en particular el diámetro de poro, deben ser los mismos, L y d_p . Luego,

$$u_m = L / \theta_m, \quad m=1, \dots, M \quad (6.41)$$

de la Ecuación 6.40,

$$\Delta P = \frac{32\eta}{d_p^2} L^2 \sum_{m=1}^M (1/\theta_m) \quad (6.42)$$

Como procedimiento iterativo para determinar las variables M , L y θ_m no se considera en primera instancia el aporte del segundo término de las aproximaciones para el cálculo del Sh y del Nu corregido en las Ecuaciones 6.22 y 6.32, lo que permite estimar M y θ_m por resolución de los balances, como se explicara previamente. Con tales valores se calcula L de la Ecuación 6.42 y u_m de la Ecuación 6.41 y se vuelven a resolver los balances para obtener valores actualizados de θ_m y, eventualmente, de M . El procedimiento se repite hasta la convergencia, con lo que resultarán los valores definitivos de L , M , u_m y θ_m .

Si F_t es el caudal molar total alimentado, los valores finales u_m permiten evaluar las superficies A_m de las membranas, a partir de:

$$F_t = c_t \varepsilon_m u_m A_m \quad m=1, \dots, M \quad (6.43)$$

El volumen de membrana en cada etapa será

$$V_m = A_m L \quad (6.44)$$

Los caudales molares de las especies en cualquier punto del sistema podrán evaluarse a partir de

$$F_i = x_i F_t \quad (6.45)$$

6.5 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

6.5.1 DEFINICIÓN DEL CASO BASE

Para realizar el análisis de los resultados se define un Caso Base. Parte de las condiciones fueron tomadas de la tesis de Bressa (2001), quien informa datos de un reactor industrial con pastillas de catalizador en operación. Estas condiciones son: 1100 kPa y 44°C de presión y temperatura, un caudal de 4,3 kg/s con una concentración de impurezas de 0,30% de BY y 0,70% de BD para la condición base. Las fracciones molares del resto de los hidrocarburos en la mezcla pueden observarse en la Tabla 6.2. Como se mencionó anteriormente la cantidad tolerada de impurezas en la corriente de salida fue fijada en 10 ppm. La pérdida de carga se fijó en 70 kPa.

Tabla 6.2 - Composición de la corriente de HC para el Caso Base.

	BY	BD	BE	tBE	cBE	BA
x_i	0,003	0,007	0,210	0,360	0,130	0,290

Respecto a las propiedades de las membranas se consideró un d_p de 1 μm y una porosidad de 0,53, valor informado por el fabricante de las membranas anodizadas utilizadas en las experiencias, el cual coincide con el informado por Westermann (2009).

Luego del análisis del Caso Base anteriormente definido se estudiará el efecto de las distintas variables operativas y de diseño sobre el sistema, para esto se variarán una o varias de las mismas, manteniendo el resto como en el Caso Base.

Como se mencionó anteriormente, una vez fijadas la composición, presión y temperatura queda definida la concentración de saturación de hidrógeno. Para estimarla se empleó la ecuación de Soave-Redlich-Kwong EOS con reglas de mezclado MHSV (Dahl y col. 1991) y parámetros UNIFAC modificados (Larsen y col. 1987).

Para el valor de \bar{V}_{HC} y \bar{V}_{H_2} se consideró que la solución se comporta como ideal. De esta manera \bar{V}_{HC} fue estimado a partir del valor de los hidrocarburos puros y las fracciones molares en la entrada. La estimación del valor de \bar{V}_{H_2} se realizó a partir de la variación del valor de c_t en función de x_{H_2} utilizando el software de simulación UNISIM.

Los valores de c_t , k_f , C_p , η , D_{H_2} , D_{HC} y \bar{V}_{HC} fueron estimados a partir de las correlaciones presentadas por Reid y col. (1987).

Se supondrá que la concentración disuelta de H_2 a la entrada de cada etapa corresponde a la de saturación. Para las etapas siguientes a la primera, la temperatura de entrada a las mismas corresponde a la de salida de la etapa anterior.

Se verificó, en todos los casos analizados a continuación, que los términos despreciados en las Ecuaciones 6.9 y 6.10 para obtener las expresiones simplificadas de los flujos molares de las Ecuaciones 6.11 y 6.12 fueran efectivamente muy inferiores a la unidad.

En las Tabla 6.3, 6.4 y 6.5 se resumen las condiciones de entrada y parámetros para el Caso Base:

Tabla 6.3 - Condiciones en la entrada para el Caso Base

CONDICIONES DE ENTRADA			
Presión	1100 kPa	Temperatura	44°C
Caudal	4,3 kg/s	ΔP	70 kPa

Tabla 6.4 - Propiedades de entrada de la corriente para el Caso Base

PROPIEDADES CORRIENTE			
ρ	566,2 kg/m ³	C_p	1390,6 kJ/m ³ K
c_t	10050 mol/m ³	k_f	0,089 W/m K
η	0,1229 10 ⁻⁴ Pa.s	D_{H_2}	2,101 10 ⁻⁸ m ² /s
D_{HC}	9,161 10 ⁻⁹ m ² /s		

Tabla 6.5 - Propiedades de las membranas para el Caso Base

PROPIEDADES DE LA MEMBRANA			
d_p	1 μ m	ϵ_m	0,53
a	1,0	f_{pd}	1,0

6.5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para el análisis de los resultados se definen la selectividad a BE (S_{BE}), entendida como la relación entre el caudal molar de BE saliente respecto del entrante (Ecuación 6.46) y la selectividad de hidrógeno (S_{H_2}) entendida como la fracción de hidrógeno que reacciona con BY y BD respecto del total reaccionado (Ecuación 6.47).

$$S_{BE} = \frac{F_{BE}}{F_{BE,1}^c} \quad (6.46)$$

$$S_{H_2} = \frac{(F_{BY,1}^c + F_{BD,1}^c) - (F_{BY,M}^s + F_{BD,M}^s)}{\sum_{m=1}^M (F_{H_2,m}^c - F_{H_2,m}^s)} \quad (6.47)$$

La masa de Pd requerida (m_{Pd}) se calcula a partir de la concentración de Pd en el catalizador comercial w_{Pd} y el factor f_{Pd} :

$$m_{Pd} = \frac{\sum_{m=1}^M V_m}{\rho_{cat}} f_{Pd} \frac{w_{Pd}}{100} \quad (6.48)$$

6.5.3 ANÁLISIS DEL CASO BASE

Para el Caso Base la simulación arroja la necesidad de dos etapas de purificación con un volumen $V_1 = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ para la primer etapa y $V_2 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ para la segunda. Globalmente se obtiene un incremento de 1-buteno del 2,7% respecto al caudal entrante a la primera etapa y una selectividad S_{H_2} del 90,4%. A partir de la pérdida de carga fijada se determina un espesor de membrana $L=621 \text{ }\mu\text{m}$, las áreas de las membranas son $A_1 = 1,03 \text{ m}^2$ y $A_2 = 0,94 \text{ m}^2$.

En las Figuras 6.1 y 6.2 se observan los perfiles de BY y BD a lo largo de las dos etapas de hidrogenación requeridas para el Caso Base. Puede observarse que el BY se consume primero y mayoritariamente en la primera etapa. Debido a este comportamiento en la práctica la especificación de 10 ppm de insaturados en la salida equivale a una concentración de 10 ppm de BD.

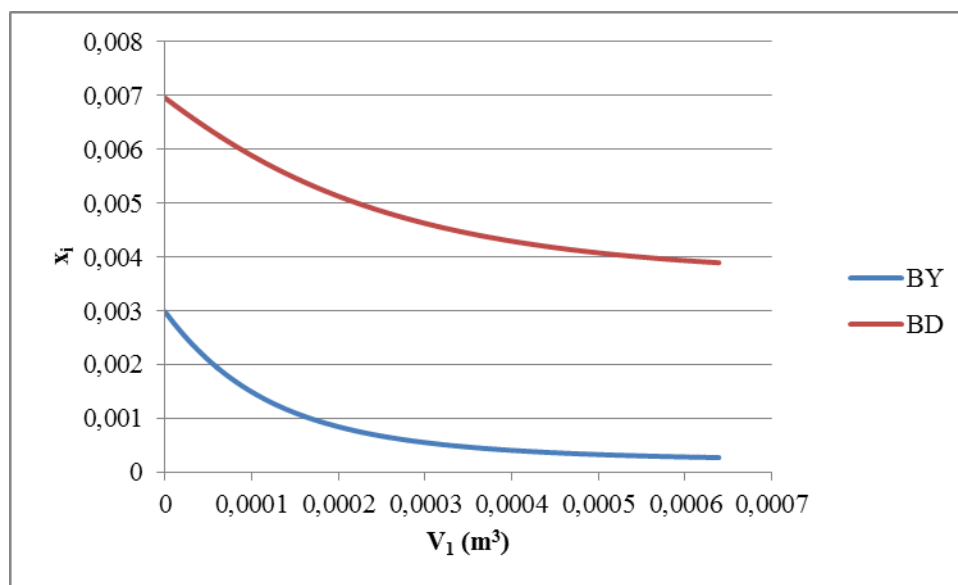


Figura 6.1 - Fracciones molares de BY y BD en la primera etapa para el Caso Base

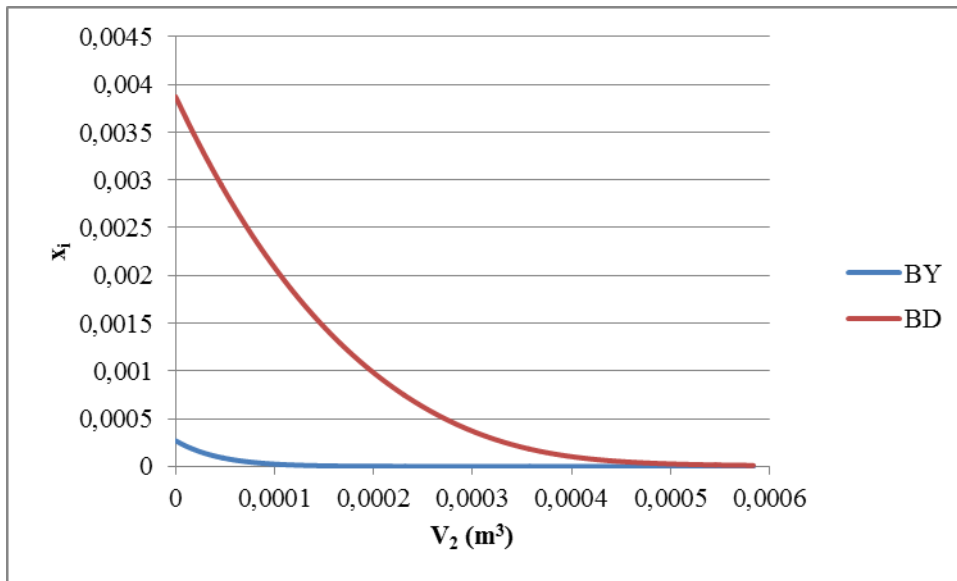


Figura 6.2 - Fracciones molares de BY y BD en la segunda etapa para el Caso Base

Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran el perfil de concentración de BE en cada etapa. Puede observarse que el BE recién empieza a consumirse de manera neta hacia el final de la segunda etapa, aunque la disminución observada es pequeña.

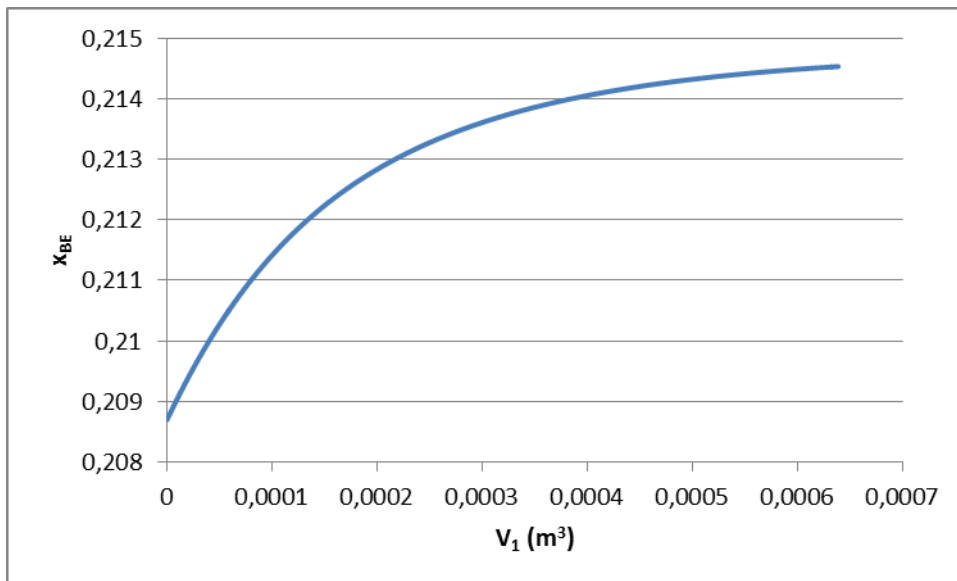


Figura 6.3 - Fracción molar de BE en la primera etapa para el Caso Base

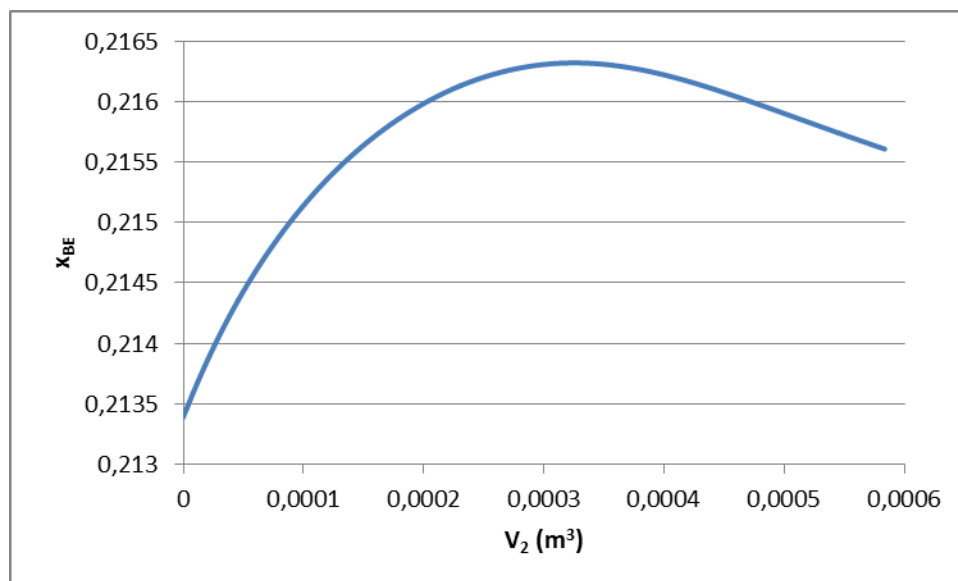


Figura 6.4 - Fracción molar de BE en la segunda etapa para el Caso Base

La selectividad S_{BE} se representa en la Figura 6.5 en función del contenido remanente de impurezas. Hasta alrededor de las 400 ppm de impurezas se aprecia la generación neta de 1-buteno. Pese a la disminución final, se concluye que el sistema se comporta de manera altamente selectiva.

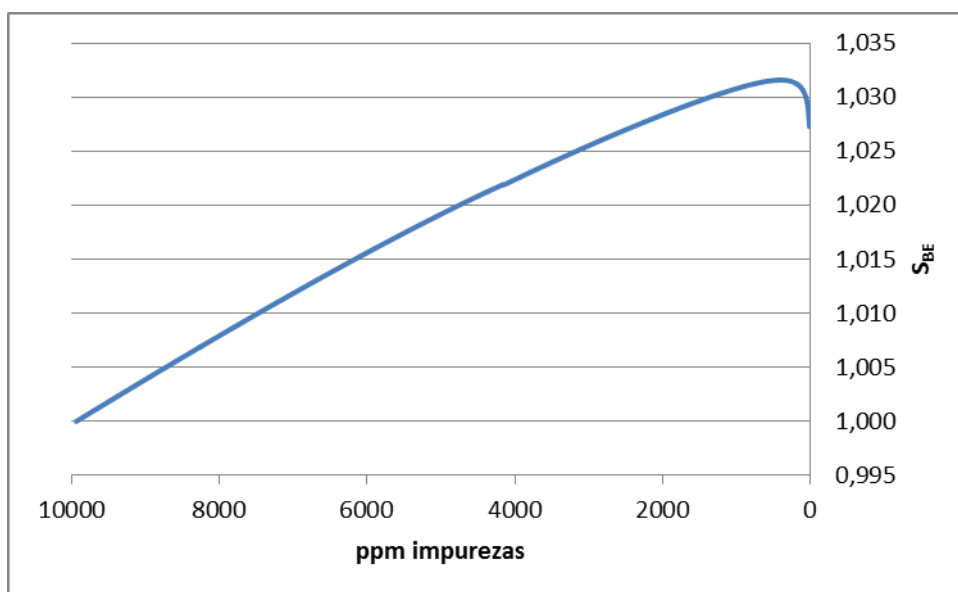


Figura 6.5 - Evolución de S_{BE} en función de la concentración de impurezas

En las Figuras 6.6 y 6.7 puede verse el peso porcentual de cada compuesto en el término de inhibición, que para mayor claridad se recuerda en la Ecuación 6.49. Puede verse cómo conforme disminuyen su concentración primero el BY y luego el BD, los mismos pierden capacidad de inhibición, permitiendo que los butenos comiencen a adsorberse y reaccionar en la segunda mitad de la segunda etapa.

$$DEN_{HC} = 10^{-3} + \chi_{BE} \sum_{i=BD,cBE,tBE,BY} K_i \chi_i + K_{BY} K_{\eta} y_{BY}^2 \quad (6.49)$$

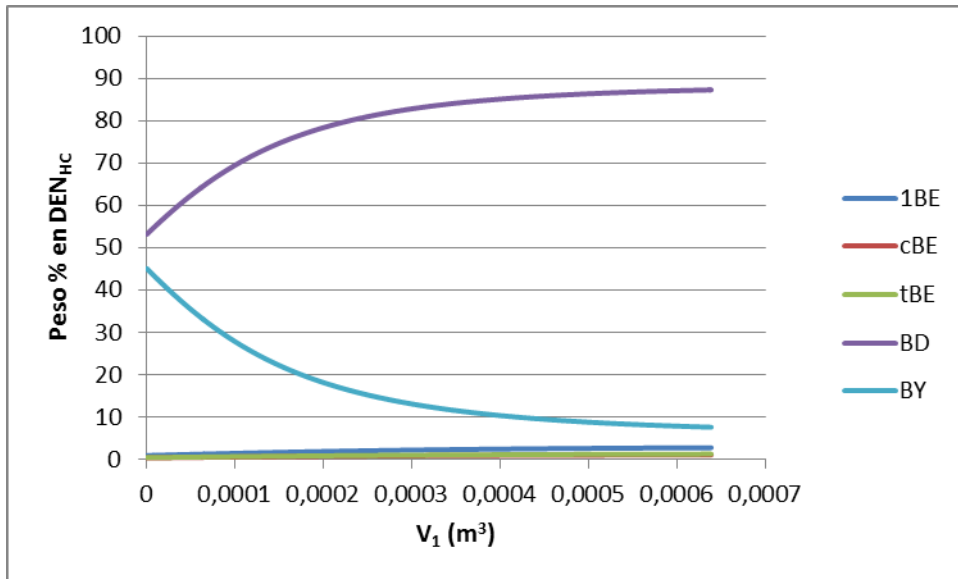


Figura 6.6 - Porcentaje de los diferentes compuestos en el término de inhibición en la primera etapa

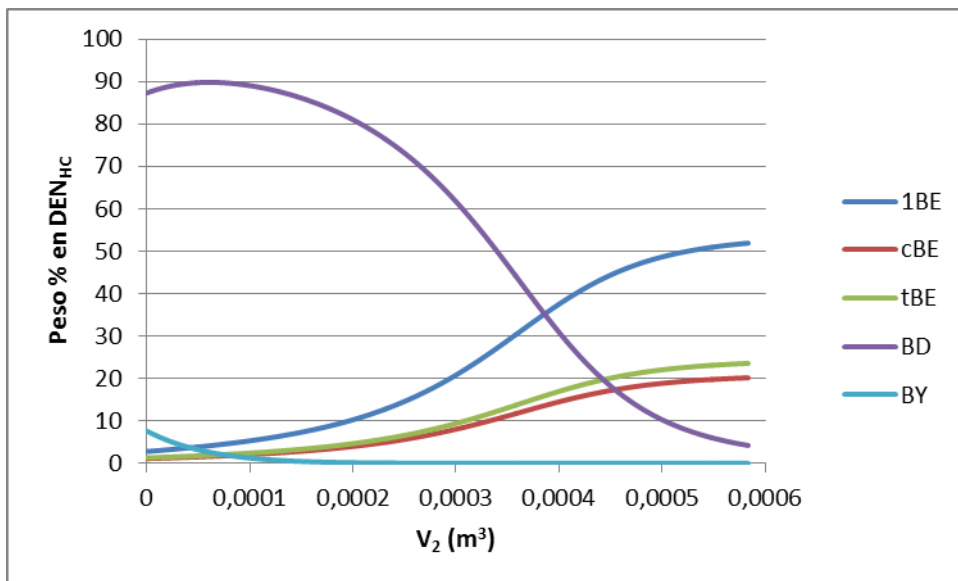


Figura 6.7 - Porcentaje de los diferentes compuestos en el término de inhibición en la segunda etapa

6.5.3.1 Resistencia a la Transferencia de Materia en las membranas

En las Figuras 6.8 y 6.9 se grafica la relación de las velocidades de consumo de BY, BD y BE evaluadas con las condiciones sobre la pared de los poros respecto a las condiciones en el seno de la solución. Dentro del esquema de la Figura 2.1 esta velocidad para el BY queda definida por la reacción r_{10} , para el BD por las r_1 , r_2 y r_3 mientras que el BE por las r_4 , r_7 y r_8 .

Puede observarse que en la primera etapa la relación se mantiene por encima de 0,99. Lo mismo puede observarse para las reacciones de consumo del BD y el BE en la segunda etapa. La relación en esta etapa para el consumo de BY alcanza valores algo menores, llegando a alrededor de 0,97.

Las pequeñas diferencias entre las velocidades de reacción evaluadas sobre la pared y el seno se explican debido a las bajas resistencias a la transferencia de materia dentro de los poros. Por esta razón la actividad y selectividad observadas dentro del reactor resultan equivalentes a las intrínsecas del catalizador.

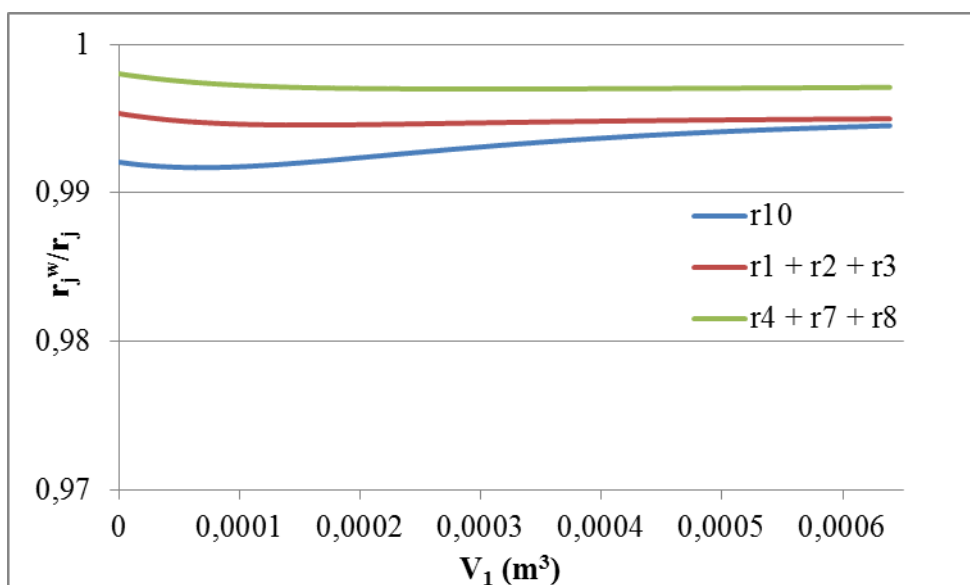


Figura 6.8 - Relación entre la velocidad evaluada para las concentraciones de la pared y el seno del fluido en la primera etapa

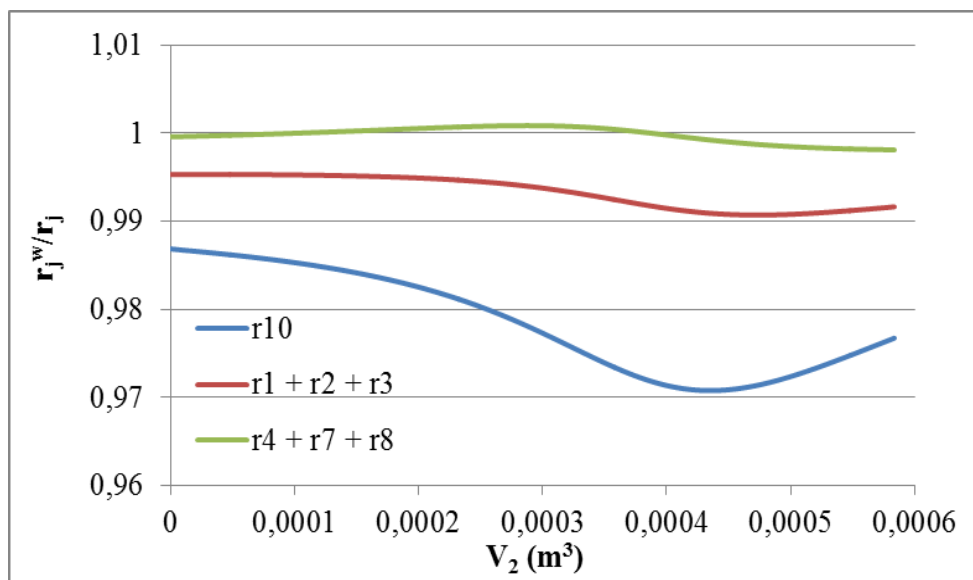


Figura 6.9 - Relación entre la velocidad evaluada para las concentraciones de la pared y el seno del fluido en la segunda etapa

6.5.3.2 Resistencia a la Transferencia de Energía en las membranas

Para el Caso Base el coeficiente de transferencia de calor h^* resulta elevado y la temperatura de la corriente rápidamente alcanza el valor T^w , como puede observarse en la Figura 6.10. Para apreciar la velocidad de cambio se grafica en el recuadro una fracción del volumen de cada etapa.

En la Figura 6.11 se presenta el perfil para una situación más exigente: por un lado se consideró un 2% de BY de entrada, esta situación corresponde a una concentración de impurezas que duplica la del Caso Base y adicionalmente considera la impureza que posee el mayor ΔH , por otro lado, se fijó una presión de operación de 2800 kPa, esta presión genera una concentración de hidrógeno en fase líquida lo suficientemente alta como para realizar la purificación en una sola etapa, estas condiciones generan un mayor salto térmico en el sistema. Puede verse aquí también que la fase fluida llega rápidamente a la temperatura de la fase sólida, por lo que en cualquier condición operativa de interés las resistencias a la transferencia de energía son lo suficientemente bajas como para igualar las temperaturas de pared T^w y la de salida. Este resultado es equivalente al obtenido por Westermann y col. (2009).

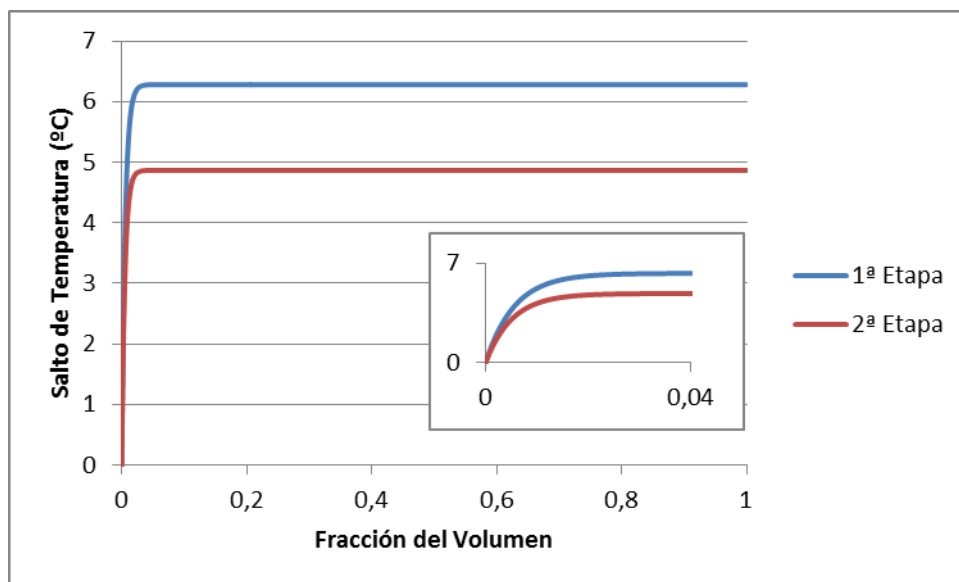


Figura 6.10 - Variación de la temperatura de la fase fluida en función de la fracción de volumen de la membrana

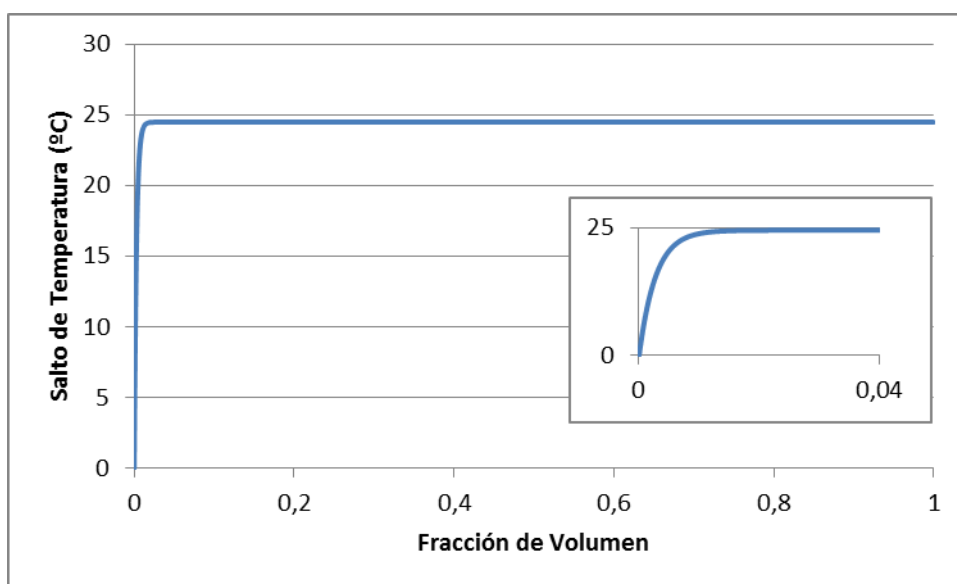


Figura 6.11 - Variación de la temperatura de la fase fluida en la entrada en función de la fracción de volumen de la membrana para 2% de BY, 44°C y 2800 kPa de presión total de operación

El rápido aumento de la temperatura dentro de los poros hasta la temperatura de pared genera cierta incertidumbre respecto a la posibilidad de que el H_2 pase a fase gaseosa generando burbujas dentro de los poros en la zona de entrada al reactor, donde la disminución en la solubilidad por el aumento de la temperatura produce una sobresaturación que no es compensada por el consumo de hidrógeno producto de las reacciones, como puede verse en la Figura 6.12. En particular puede observarse que para el caso de 2% de BY y 2800 kPa la zona donde es termodinámicamente posible la formación de burbujas es de aproximadamente el 2% del volumen del reactor, una fracción menor del mismo. Por otro lado, la máxima fracción volumétrica de la fase gaseosa que se podría formar corresponde a un 1,6% del caudal volumétrico total.

Si bien este análisis no es concluyente y podría generar estudios de mayor profundidad a futuro, en base a la baja fracción del volumen del reactor de membranas donde la mezcla se encuentra sobresaturada así como del caudal volumétrico de vapor que puede generarse, se considera que se puede despreciar este efecto sin disminuir la precisión del modelado.

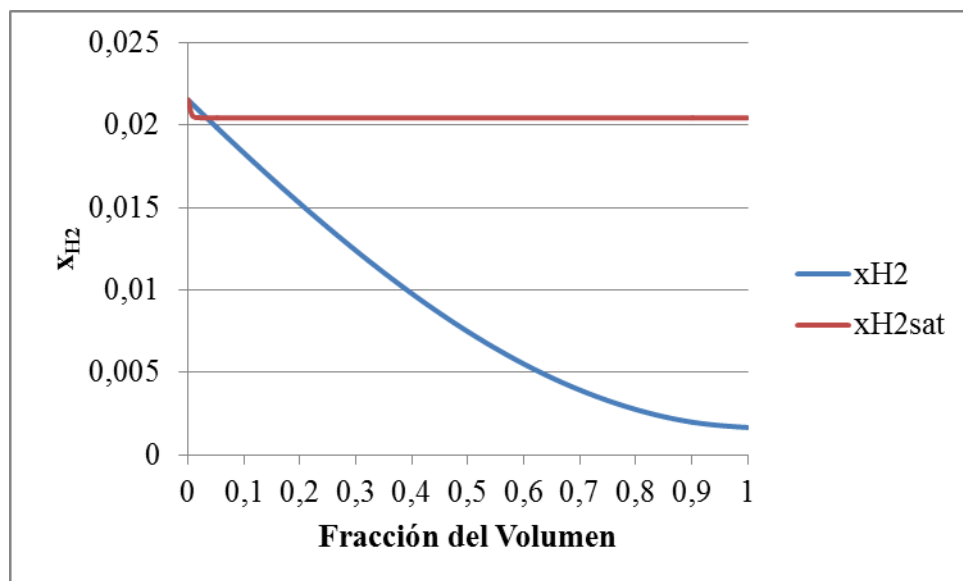


Figura 6.12 - Variación de la fracción de hidrógeno de la fase fluida en función de la fracción de volumen de la membrana a 44°C, 2800 kPa y 2% de impurezas

6.5.4 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES OPERATIVAS Y DE DISEÑO

En esta sección se analizará la influencia de las distintas variables sobre el desempeño del reactor.

En la primera parte de la sección se variará el diámetro de poro, la única propiedad geométrica de la membrana que puede seleccionarse.

Luego se analizará la influencia de las distintas variables operativas del proceso, presión, temperatura, pérdida de carga y la concentración de impurezas.

Finalmente se estudiará la influencia de la concentración de salida de hidrógeno. El valor de esta variable es un parámetro a definir que, como se explicó anteriormente, determina la finalización de todas las etapas de purificación menos la última.

En caso de no indicarse una modificación, el valor de cada variable coincide con el definido para el Caso Base.

6.5.4.1 Impacto del diámetro de poro

Dado que la temperatura T^w a la que se llevan a cabo las reacciones resulta esencialmente igual a la de salida de la corriente (T^s) y ésta depende solo del calor liberado hasta que una dada especie se extingue (Ecuación 6.39), el comportamiento térmico de la membrana no depende significativamente de d_p . Por inspección de la formulación planteada para los balances de materia (Ecuaciones 6.23-6.26, 6.29), surge que el efecto de d_p tiene lugar a través de la relación (d_p/k_{mi}^*) . Esta relación representa la resistencia efectiva al transporte de materia hacia la pared catalítica (alternativamente,

la *constante de tiempo* para dicho proceso). A su vez, k_{mi}^* (Ecuación 6.23) depende de d_p a partir de k_{mi}^{corr} y de $k_{mi} = Sh_i^\infty D_i/d_p$. Luego:

$$\frac{d_p}{k_{mi}^*} = \frac{d_p^2}{D_i Sh_i^\infty} + f \frac{4D_i}{u^2} \quad (6.50)$$

Fijando un valor de ΔP , considerando una sola etapa ($M=1$) a fin de simplificar el análisis, a partir de las Ecuaciones 6.41 y 6.42 se puede expresar $u^2 = d_p^2 \Delta P / (32 \eta \theta^s)$.

Reemplazando en la Ecuación 6.50:

$$\frac{d_p}{k_{mi}^*} = \left(\frac{1}{D_i Sh_i^\infty} \right) d_p^2 + \left(f \frac{128 \eta D_i \theta^s}{\Delta P} \right) \frac{1}{d_p^2} \quad (6.51)$$

Puesto que el valor de θ^s quedará principalmente determinado por la cinética de consumo de i (Ecuación 6.29) y es levemente dependiente de d_p , como una aproximación se lo puede considerar independiente de este parámetro. Bajo esta consideración a partir de la Ecuación 6.51 puede obtenerse un valor $d_{p,opt}$ para el cual la resistencia (d_p/k_{mi}^*) será mínima:

$$d_{p,opt} = \left(f Sh_i^\infty \frac{128 \eta D_i^2 \theta^s}{\Delta P} \right)^{1/4} \quad (6.52)$$

Valores de d_p mayores que $d_{p,opt}$ aumentarán la resistencia (d_p/k_{mi}^*) por disminución de k_{mi} , es decir por aumento en la longitud transversal de difusión. Valores menores lo aumentarán por el efecto de la dispersión axial. Valores de d_p cercanos a $d_{p,opt}$ permitirán garantizar mínimos valores de la masa de catalizador requerida.

Para realizar la determinación de $d_{p,opt}$ utilizando la Ecuación 6.52 se realiza una simulación a 1700 kPa para tener una sola etapa y $d_p = 2 \mu m$ como valor inicial. El valor de $d_{p,opt}$ obtenido es de 2,2 μm .

Por otro lado, se llevaron a cabo simulaciones modificando d_p y manteniendo el resto de las variables del Caso Base lo que genera la necesidad de utilizar al menos dos etapas para la purificación, los resultados se presentan en la Tabla 6.6. De manera coincidente con el resultado de la Ecuación 6.52 para una sola etapa, puede observarse un mínimo en la cantidad de catalizador requerida alrededor de 2 μm .

También debe destacarse el efecto de d_p sobre el área de membrana, recordando que un valor pequeño permitirá un número convenientemente bajo de unidades a instalar. Para los resultados de la Tabla 6.6 el área disminuye hasta $d_p=50 \mu m$. Esta observación indica, por un lado, que mayores valores de d_p no serán recomendables bajo ningún aspecto. Por otro lado, de ser posible valorizar el efecto de disminuir el número de unidades, posiblemente sean competitivos valores de d_p de hasta alrededor de 10 μm ya que a partir de este valor se produce un aumento significativo en la masa de catalizador requerida.

Tabla 6.6 - Impacto de la variación del diámetro de poro

d_p (um)	M	ΣA_i (m ²)	ΣV_i (m ³)	L (μm)	m_{pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
0,25	2	8,30	0,00136	164	3,13	1,026	0,898
0,50	2	3,97	0,00125	314	2,87	1,027	0,903
0,90	2	2,19	0,00122	560	2,82	1,027	0,904
1,00	2	1,97	0,001223	621	2,81	1,027	0,904
2,00	2	0,98	0,001219	1241	2,80	1,027	0,904
3,00	2	0,66	0,001221	1863	2,81	1,027	0,904
5,00	2	0,39	0,00123	3120	2,83	1,027	0,903
10,00	2	0,20	0,00129	6376	2,96	1,026	0,897
25,00	3	0,22	0,00157	7142	3,60	1,019	0,815
50,00	3	0,09	0,00274	31323	6,29	0,989	0,627
100,00	6	0,12	0,00803	64929	18,46	0,904	0,425

En la Figura 6.13 puede observarse el perfil de BD (la impureza que más tarda en eliminarse) en función del volumen de las membranas para $d_p=1 \mu\text{m}$ y $d_p=0,25 \mu\text{m}$. El retardo en el consumo BD, ocasionado por el efecto de la dispersión axial, genera un mayor requerimiento de volumen de membrana para $d_p=0,25 \mu\text{m}$ que para $d_p=1 \mu\text{m}$ para alcanzar la especificación de salida.

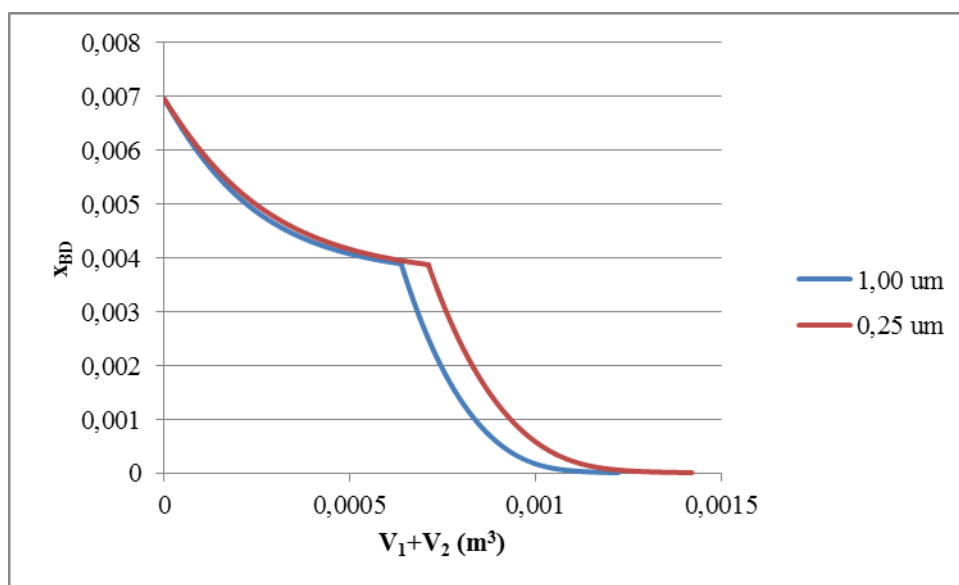


Figura 6.13 - Evolución de la fracción molar de BD para diferentes valores de d_p (1 μm y 0,25 μm)

A partir de la Ecuación 6.52 puede verse que, para otras condiciones, $d_{p,opt}$ variará con el valor fijado para ΔP y con las condiciones que modifiquen θ . Condiciones que aumenten θ impactarán de la misma forma sobre $d_{p,opt}$, como por ejemplo temperaturas bajas, bajas concentraciones de H_2 (por disminución de P) o desactivación del catalizador (disminución del factor actividad a , Ecuación 6.29). En el mismo sentido, respecto a $d_{p,opt}$, resultará una disminución del valor permitido de ΔP . No obstante, la Ecuación 6.52 indica que cualquier variación afectará levemente a $d_{p,opt}$, debido al exponente (1/4). En efecto, para un rango amplio de condiciones barridas $d_{p,opt}$ se

encontró en el rango 1-4 μm . A modo de ejemplo en la Tabla 6.7 se indican los valores obtenidos cuando se varía el factor de actividad en el rango $0,1 < a < 1$.

Tabla 6.7 - Diámetro óptimo en función del coeficiente de actividad a .

a	d_p (μm)
1,00	1,0
0,75	2,0
0,50	2,0
0,25	2,5
0,10	3,5

6.5.4.2 Influencia de la Presión Total de Operación

El aumento de la presión operativa genera un aumento de la concentración de hidrógeno en la fase líquida. Por lo tanto, es esperable que tenga influencia sobre el número de etapas de hidrogenación requeridas y en el volumen de membrana requerido, debido al aumento en las velocidades de reacción.

En la Tabla 6.8 se presentan los resultados obtenidos. En particular, en la Figura 6.14 se grafican los valores de las columnas M y m_{Pd} en función de la presión

Puede observarse que a medida que se incrementa la presión de operación, disminuye el número de etapas requeridas para llegar a la especificación de salida. Cuando la presión de operación alcanza un nivel tal que el hidrógeno deja de ser el reactivo limitante la purificación puede realizarse en una sola etapa. En particular para la concentración de insaturados del Caso Base esta presión es del orden de 1700 kPa.

Tabla 6.8 - Efecto de la variación de la presión total del sistema a 25°C

P (kPa)	M	ΣA_i (m ²)	ΣV_i (m ³)	L (μm)	R_v	m_{Pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
500	8	21,47	0,0078	363	0,51	17,93	1,025	0,886
600	5	11,61	0,0057	489	0,52	13,06	1,026	0,887
700	4	9,77	0,0045	464	0,23	10,43	1,027	0,888
800	3	5,84	0,0036	623	0,43	8,37	1,028	0,888
900	3	8,86	0,0034	383	0,10	7,80	1,028	0,889
1000	2	3,16	0,0027	863	0,68	6,27	1,027	0,889
1100	2	3,29	0,0023	699	0,33	5,29	1,029	0,890
1200	2	3,74	0,0022	579	0,19	4,99	1,029	0,891
1300	2	4,45	0,0021	474	0,12	4,86	1,029	0,892
1400	2	5,60	0,0021	374	0,07	4,82	1,029	0,892
1500	2	8,10	0,0022	269	0,03	5,01	1,028	0,890
1600	2	19,62	0,0034	173	0,01	7,80	1,024	0,869
1700	1	1,07	0,0013	1231	1,00	3,03	1,028	0,890
1800	1	0,94	0,0010	1076	1,00	2,32	1,028	0,891
1900	1	0,85	0,0008	980	1,00	1,93	1,029	0,891
2000	1	0,79	0,0007	909	1,00	1,66	1,029	0,892
2100	1	0,75	0,0006	855	1,00	1,47	1,029	0,892
2200	1	0,71	0,0006	810	1,00	1,32	1,030	0,893
2300	1	0,68	0,0005	772	1,00	1,20	1,030	0,893
2400	1	0,65	0,0005	740	1,00	1,10	1,030	0,894

Respecto a la masa de Pd requerida hay una tendencia general a que se reduzca la misma al aumentar la presión. Sin embargo, la tendencia no es monótona ya que como puede verse en la Figura 6.14 para 1500 kPa y 1600 kPa los resultados de las simulaciones arrojan un mayor requerimiento de catalizador que para 1400 kPa.

Esta desviación respecto al comportamiento esperado de m_{Pd} se debe a que a estas presiones el volumen de la última etapa es mucho menor que el de las previas. Esto puede verse a partir de la relación R_v , que se define como la relación del volumen de la última etapa respecto al de la primera, $R_v = V_M/V_1$. Como se explicó anteriormente, se adoptó el mismo espesor de membrana L en todas las etapas, por lo que el valor de la relación R_v también representa la relación entre las áreas de cada etapa. Esta diferencia en las áreas produce que para valores bajos de R_v la velocidad de flujo en la primera etapa sea mucho menor que en la segunda, lo que genera un mayor impacto negativo de la dispersión axial en la primera etapa del reactor, explicando de esta forma el mayor requerimiento de catalizador.

Limitando el análisis a presiones iguales o superiores a 1700 kPa se elimina la influencia de la relación R_v mencionada previamente. Puede observarse en la Tabla 6.8 y en la Figura 6.14 que en este intervalo de presiones el volumen de membranas catalíticas necesario disminuye monótonamente con el aumento de la presión comportándose de acuerdo a lo esperado.

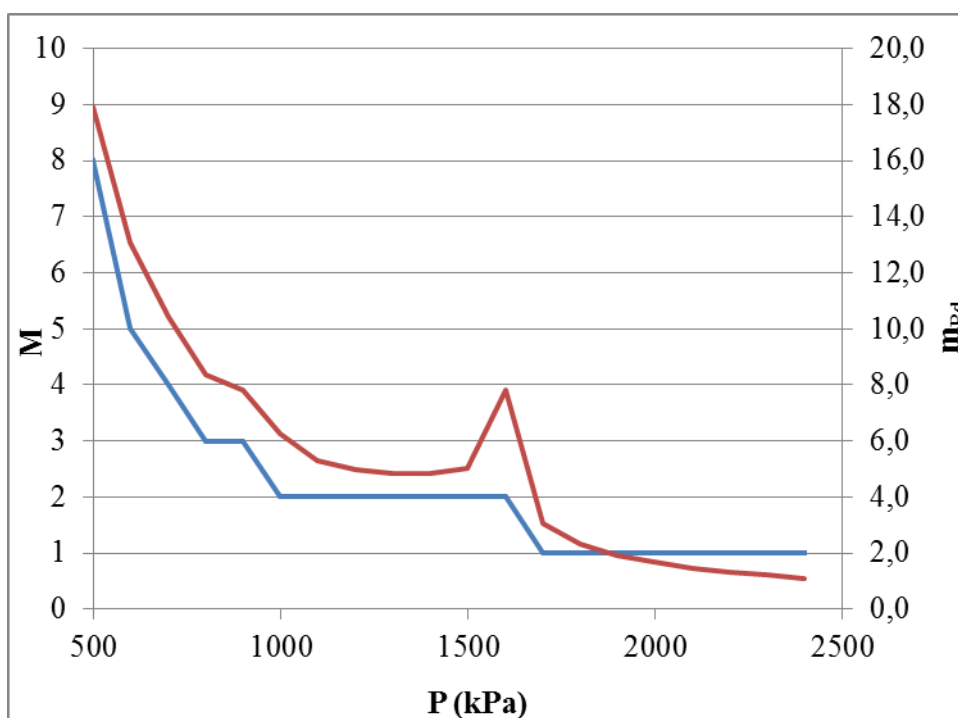


Figura 6.14 - Número de etapas y masa de catalizador requeridas en función de la presión de operación

6.5.4.3 Influencia de la Temperatura

La temperatura modifica los coeficientes específicos de velocidad de reacción, las constantes de adsorción, las propiedades termodinámicas (calor específico, calores de reacción, constantes de equilibrio de las reacciones de isomerización), las propiedades de transporte (coeficientes de difusión, conductividad térmica, viscosidad) y la solubilidad del hidrógeno. Estas propiedades fueron modificadas con la temperatura de una a la vez, imponiendo en forma arbitraria la constancia con la temperatura del resto de los parámetros o propiedades, para identificar su impacto específico sobre el comportamiento del sistema y el dimensionamiento de la membrana. Como era de esperar, el incremento de los coeficientes específicos de velocidad de reacción con la temperatura tiene el mayor impacto, aunque la disminución de la solubilidad del hidrógeno, en especial a los niveles más elevados de temperatura, también resulta significativa. Respecto a las restantes propiedades, solo la viscosidad tiene cierto efecto, aunque secundario, sobre las áreas de las membranas, pero no sobre el volumen de las mismas.

En las Tablas 6.9 y 6.10 se presentan los resultados para los efectos individuales de los coeficientes específicos de las reacciones y de la solubilidad del hidrógeno, respectivamente.

En la Tabla 6.9 se aprecia, en particular, la disminución en la masa de catalizador requerida con el aumento de los coeficientes cinéticos.

Tabla 6.9 - Efecto de la variación de los coeficientes cinéticos por variación de la temperatura

T (°C)	A ₁ +A ₂ (m ²)	V ₁ +V ₂ (m ³)	m _{Pd} (gr)	L (μm)	S _{BE} ^s	S _{H2}
25	3,02	0,00271	6,23	896	1,027	0,889
30	2,65	0,00208	4,80	786	1,028	0,895
35	2,34	0,00162	3,73	692	1,028	0,900
40	2,08	0,00127	2,93	613	1,028	0,903
44	1,90	0,00106	2,43	558	1,028	0,906
50	1,66	0,00081	1,86	488	1,028	0,908
55	1,49	0,00065	1,50	437	1,028	0,909
60	1,34	0,00053	1,21	394	1,028	0,908

Por otro lado, la Tabla 6.10 permite apreciar el aumento en la masa de catalizador requerido por el efecto aislado de la disminución de solubilidad del hidrógeno. Aquí puede observarse que, como fue explicado anteriormente, los valores a 50°C y 60°C que poseen valores bajos de R_v se apartan de la tendencia respecto al valor de área de flujo total. La disminución de la concentración de hidrógeno también influye sobre el número de etapas requeridas para la purificación ya que en las condiciones simuladas el hidrógeno es el reactivo limitante.

Tabla 6.10 - Efecto de la variación de la solubilidad del hidrógeno por variación de la temperatura

T (°C)	M	ΣA _i (m ²)	ΣV _i (m ³)	L (μm)	R _v	m _{Pd} (gr)	S _{BE} ^s	S _{H2}
25	2	1,66	0,00096	579	0,40	2,20	1,029	0,900
30	2	2,27	0,00137	602	0,45	3,15	1,029	0,900
35	2	2,25	0,00143	637	0,56	3,29	1,029	0,899
40	2	2,28	0,00157	690	0,77	3,62	1,028	0,898
44	2	2,49	0,00189	760	1,21	4,34	1,027	0,897
50	3	5,92	0,00201	339	0,14	4,62	1,028	0,899
55	3	4,25	0,00207	488	0,47	4,77	1,028	0,898
60	4	7,97	0,00262	329	0,18	6,02	1,027	0,897

Finalmente, en la Tabla 6.11 se informan los resultados netos del efecto de la temperatura considerando la variación simultánea de todas las propiedades. El efecto cinético prevalece hasta alrededor de 50°C con una reducción sostenida del volumen de membrana, pero debido a la disminución de la solubilidad del hidrogeno a mayores valores de temperatura, el volumen requerido se estabiliza, pudiendo detectarse un mínimo a 55°C.

También merece mencionarse que el área de membrana presenta un mínimo alrededor de los 44°C. Ello implica que podrán emplearse membranas con mayor espesor, reduciendo simultáneamente el número de unidades a instalar en paralelo para cada etapa, aspecto que es de prever reduzca los costos de manufactura de las mismas. Sin embargo, probablemente el volumen requerido sea el factor más relevante a considerar, puesto que con el mismo aumenta la masa requerida de Pd, con un costo específico relevante.

Se concluye que, al menos cuando el catalizador está fresco (recordar que fue considerado $a=1$), resultará beneficioso operar en el rango de 40-60°C.

Tabla 6.11 - Efecto de la variación de la temperatura

T (°C)	M	ΣA_i (m ²)	ΣV_i (m ³)	L (μm)	R_v	m_{Pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
25	2	3,36	0,00230	685	0,33	5,29	1,029	0,890
30	2	2,78	0,00182	655	0,37	4,19	1,029	0,896
35	2	2,36	0,00148	628	0,45	3,41	1,029	0,901
40	2	2,04	0,00127	620	0,61	2,91	1,028	0,903
44	2	1,97	0,00122	621	0,91	2,81	1,027	0,904
50	3	4,31	0,00105	243	0,10	2,41	1,029	0,909
55	3	2,65	0,00088	332	0,34	2,02	1,028	0,910
60	4	4,62	0,00091	196	0,12	2,08	1,027	0,907
65	5	4,01	0,00092	229	0,46	2,11	1,026	0,904

Por otro lado, la Tabla 6.11 revela que en el rango estudiado de temperatura las selectividades resultan esencialmente inalteradas, al menos con el tamaño de poro fijado en 1 μm para el Caso Base.

6.5.4.4 Influencia de la Pérdida de Carga en la membrana

La influencia de la pérdida de carga permitida (ΔP) se analizó en el rango [25-150 kPa]. En la Tabla 6.12 se observa que, como es esperable, esta variable influye fuertemente en el área de flujo y el espesor de la membrana, no teniendo un efecto significativo sobre el resto de los resultados obtenidos. Esto se debe a la influencia del ΔP para el cálculo del espesor (Ecuación 6.40), ya que mayores pérdidas de carga permiten mayores espesores de membrana.

Tabla 6.12 - Efecto de la variación del ΔP

ΔP (kPa)	A_1+A_2 (m ²)	V_1+V_2 (m ³)	L (μm)	m_{Pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
25	3,24	0,00124	382	2,84	1,027	0,904
50	2,28	0,00123	538	2,82	1,027	0,904
70	1,97	0,00122	621	2,81	1,027	0,904
100	1,61	0,00122	759	2,81	1,027	0,904
125	1,44	0,00122	848	2,80	1,027	0,904
150	1,31	0,00122	929	2,80	1,027	0,904

Por otro lado, una variación en el ΔP podría generar una variación en el volumen de membrana requerido y en la selectividad del sistema en condiciones donde la corrección sobre el coeficiente en la 6.23 fuera importante, algo que no ocurre en las condiciones estudiadas.

En la Tabla 6.13 se presentan los resultados de la variación del ΔP para $d_p=0,25$ μm. Puede observarse que para estas condiciones la corrección de la 6.23 es significativa ya que, además de la variación en A y L, también hay cambios considerables en el volumen de membrana y la masa de Pd con la variación del ΔP .

Esto puede explicarse considerando el incremento de los efectos de dispersión axial en los poros de diámetro pequeño. Bajo la simplificación realizada los valores k_{mHC}^* resultan muy inferiores a k_{mHC} para $d_p = 0,25 \mu\text{m}$ debido al bajo valor del término correctivo k_{mHC}^{corr} . Por ejemplo, para $\Delta P = 25 \text{ kPa}$ los valores de estos coeficientes son: $k_{mHC} = 0,4 \text{ m/s}$ y $k_{mHC}^* = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

Comparando los datos informados en la Tabla 6.13 puede observarse que un cambio en el ΔP de 25 kPa a 150 kPa disminuye el requerimiento de Pd de 4,02 gr a 2,93 gr.

Por otro lado, en la Tabla 6.13 se observa una mejoría, aunque leve, en las selectividades S_{BE} y S_{H_2} con el aumento de ΔP . Esto es debido a que el aumento del ΔP genera un aumento en el flujo en los poros de la membrana, lo que a su vez produce un mayor flujo convectivo que reduce los efectos de la difusión. Gracias a esta mejora la selectividad observada se acerca a la intrínseca del catalizador. Este efecto también sucede para $d_p = 1 \mu\text{m}$, pero es prácticamente despreciable.

Tabla 6.13 - Efecto de la variación del ΔP para $d_p = 0.25 \mu\text{m}$

ΔP (kPa)	$A_1 + A_2$ (m ²)	$V_1 + V_2$ (m ³)	L (μm)	m_{Pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
25	15,46	0,00175	113	4,02	1,024	0,885
50	9,81	0,00142	145	3,27	1,026	0,895
70	8,08	0,00135	164	3,11	1,026	0,898
100	6,65	0,00131	197	3,01	1,027	0,900
125	5,90	0,00129	218	2,96	1,027	0,901
150	5,36	0,00127	238	2,93	1,027	0,902

6.5.4.5 Efecto de la Concentración de Impurezas y de la Distribución de Butino y Butadieno

Para el Caso Base se seleccionó una concentración de impurezas de 1%, con una distribución de 30% de BY y 70% de BD. En esta sección se analizará el efecto sobre el sistema de la variación en la proporción de BY y BD presente en la mezcla sin variar la concentración total de las impurezas y el de un aumento en la concentración total de las mismas, considerando que el BD, la impureza más difícil de eliminar, es la única presente.

En la Tabla 6.14 puede advertirse que, como es de esperar, un aumento en la concentración total de impurezas produce un aumento en el requerimiento total de masa de catalizador. Por otro lado, en la Tabla 6.15 puede verse que un aumento de la cantidad relativa de BD también produce un aumento en la cantidad de catalizador requerido, debido a que reacciona más lentamente que el BY. Adicionalmente, la menor capacidad de adsorción del BD y la consecuente menor capacidad de inhibición para las reacciones del BE, comparadas con la del BY, produce una leve disminución en las selectividades.

Tabla 6.14 - Efecto de la variación de la concentración de impurezas considerando 100% de BD

x_{BD}	M	ΣA_m (m ²)	ΣV_m (m ³)	L (μm)	m_{Pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
0,0050	2	8,52	0,00120	141	2,77	1,006	0,812
0,0100	2	2,19	0,00148	673	3,39	1,022	0,900
0,0150	3	3,88	0,00211	542	4,84	1,036	0,927
0,0200	5	12,76	0,00267	209	6,14	1,053	0,944

Tabla 6.15 - Efecto de la variación de la relación entre x_{BD} y x_{BY} para 1% de impurezas

x_{BD}	x_{BY}	A_1+A_2 (m ²)	V_1+V_2 (m ³)	m_{Pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
0,0100	0,0000	2,19	0,00148	3,39	1,022	0,900
0,0075	0,0025	2,01	0,00127	2,92	1,026	0,903
0,0050	0,0050	1,82	0,00105	2,42	1,031	0,909
0,0025	0,0075	1,67	0,00088	2,03	1,036	0,918
0,0000	0,0100	1,61	0,00061	1,41	1,045	0,972

Finalmente en la Tabla 6.16 se indican las presiones a partir de las cuales puede realizarse la purificación en una sola etapa en función de la concentración total de insaturados.

Tabla 6.16 - Presión mínima por encima de la cual se requiere una única etapa.

$x_{BY} + x_{BD}$	P (kPa)
0,5	1200
1,0	1700
1,5	2200
2,0	2800

6.5.4.6 Efecto de la concentración de salida de hidrógeno

Como se mencionó anteriormente una concentración de hidrógeno del 5% del valor de la alimentación fue la condición para finalizar una etapa de hidrogenación para el Caso Base. En la práctica esta condición aplica solo para la primera etapa, ya que en la segunda la condición de 10 ppm de impurezas se cumple antes de llegar a esa condición.

Para analizar la influencia de esta variable se analizaron diferentes concentraciones mínimas de hidrógeno de salida. Se limitó el análisis a valores que permitieran realizar la purificación en dos etapas.

En la Tabla 6.17 se presenta la concentración de salida de hidrógeno en ambas etapas para distintos valores de x_{H_2} de salida en la primer etapa, se observa que cuando la concentración de hidrógeno de salida en ambas etapas se vuelve similar la masa de catalizador requerida disminuye, siendo mínima cuando ambas coinciden.

Estos resultados son consistentes con las cinéticas donde las reacciones de hidrogenación tienen un orden lineal con el hidrógeno, por lo tanto, diferencias en las

concentraciones de salida de hidrógeno entre los diferentes pasos generan zonas de mayor y menor velocidad de reacción que no se compensan entre sí cuando se realiza la integración de las ecuaciones diferenciales.

Tabla 6.17 - Efecto de la variación de la concentración mínima de H₂ de salida

$x_{H_2}^s$ 1	$x_{H_2}^s$ 2	A_1+A_2 (m ²)	V_1+V_2 (m ³)	L (μm)	m_{pd} (gr)	S_{BE}^s	S_{H_2}
0,00003	0,00080	2,52	0,00167	664	3,85	1,028	0,905
0,00006	0,00077	2,32	0,00151	652	3,48	1,028	0,905
0,00009	0,00074	2,21	0,00143	645	3,28	1,028	0,905
0,00012	0,00071	2,14	0,00137	639	3,14	1,028	0,905
0,00015	0,00068	2,09	0,00132	635	3,05	1,028	0,905
0,00019	0,00066	2,05	0,00129	631	2,97	1,027	0,905
0,00022	0,00063	2,02	0,00127	628	2,92	1,027	0,905
0,00025	0,00060	2,00	0,00125	626	2,87	1,027	0,904
0,00028	0,00057	1,98	0,00123	623	2,84	1,027	0,904
0,00031	0,00054	1,97	0,00122	621	2,81	1,027	0,904
0,00034	0,00051	1,96	0,00121	620	2,79	1,027	0,904
0,00037	0,00049	1,96	0,00121	618	2,78	1,027	0,904
0,00043	0,00043	1,96	0,00121	616	2,78	1,027	0,904

6.6 VALIDEZ DEL MODELO

Para confirmar la validez del modelo se verifica la desigualdad dada por las Ecuaciones 6.27 y 6.28 dentro del rango de condiciones simuladas.

De acuerdo a lo esperado, cuando las condiciones generan bajos flujos dentro de los poros (como bajo ΔP y d_p pequeño) los valores de N_1^{corr} se acercan al mínimo dado por la Ecuación 6.28.

Independientemente del resto de las variables esto también sucede para pequeños valores de R_v . La explicación a este comportamiento se encuentra en que la gran diferencia entre las áreas de flujo entre etapas genera que el ΔP del sistema se concentre mayoritariamente en la etapa con menor área, lo que produce una situación equivalente a una simulación de bajo ΔP para la otra etapa. En particular para la condición de 1600 kPa y 25°C en la Tabla 6.8, el valor mínimo de $N_{H_2}^{corr}$ observado se encuentra por debajo de 2 durante toda la primer etapa, en esta simulación la segunda etapa tiene más del 99% del ΔP del sistema.

Para finalizar el análisis vale la pena mencionar que la condición de una concentración de hidrógeno de salida similar en todas las etapas que, como se observó anteriormente, conduce a menores volúmenes de membrana, restringe la posibilidad de generar situaciones con R_v muy distintos a la unidad. Por otro lado, el rango de d_p donde se encuentra el $d_{p,opt}$ se encuentra alejado de los valores pequeños del rango simulado. En base a estas observaciones es posible concluir que el modelo desarrollado resulta válido dentro la zona de interés para la simulación.

6.7 CONCLUSIONES

El desarrollo realizado a partir de la formulación de Kerkhof (1996) demostró que en las condiciones que se realiza la simulación, resulta equivalente al enfoque tradicional que considera el aporte de un flujo convectivo y uno difusivo. Adicionalmente, la aproximación introducida por Balakotaiah (2004) resulta válida dentro de las condiciones de interés.

Por otro lado, del análisis de la influencia de la temperatura, la concentración de salida de hidrógeno y el diámetro de poro de la membrana se desprende la posibilidad de puntos operativos donde la cantidad necesaria de catalizador resulte mínima.

Para los casos analizados a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de insaturados se verificó que existe un diámetro de poro óptimo que normalmente se encuentra en el rango entre 1 y 4 μm .

La temperatura de ingreso a las etapas conduce a elevadas velocidades de reacción, pero a la vez disminuye la concentración de saturación de H_2 . Los efectos contrapuestos originan que el rango 40-60 °C sea adecuado para alcanzar mínimos requerimientos en los volúmenes de membrana.

La concentración de hidrógeno de salida debe fijarse de modo tal que sea similar en todas las etapas. Esto puede lograrse ajustando sucesivamente la concentración de salida entre las etapas de modo de ir convergiendo a esta condición.

7 DIMENSIONAMIENTO DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE MEMBRANAS CATALÍTICAS PARA LA PURIFICACIÓN DE UN CORTE DE C4S POR HIDROGENACIÓN SELECTIVA

7.1 INTRODUCCIÓN

Luego del análisis realizado en el capítulo anterior se encarará el diseño de un reactor de membrana industrial que logre purificar una corriente con una mezcla de butenos y butano contaminada con butadieno y butino mediante hidrogenación selectiva.

Se seleccionará el tipo de membrana y arreglo que permita un diseño compacto y provean un mejor sellado para así evitar problemas de fugas.

Luego, teniendo en cuenta los resultados obtenidos del análisis de variables hecho en el Capítulo 6, se determinarán las condiciones operativas y las dimensiones principales del reactor.

7.2 DETERMINACIÓN DEL TIPO DE MEMBRANAS

Uno de los resultados obtenidos en el Capítulo 6 es que para la mayoría de los casos analizados para un rango diámetro de poro de entre 1 y 3,5 μm la cantidad de catalizador requerida es mínima.

Este tamaño de poro es demasiado grande para membranas de alúmina anodizada, las cuales fueron utilizadas durante las experiencias, ya que el máximo diámetro de poro reportado para una membrana de este tipo en condiciones de laboratorio es de 0,98 μm (Chu y col., 2006), mientras que existen membranas comerciales de este tipo disponibles con un diámetro máximo de 0,40 μm .

Como se mencionó en el Capítulo 1, existe otro tipo de membranas de alúmina producidas a partir de sinterizado de partículas de alúmina (Hsieh, 1991) las cuales pueden obtenerse en el rango requerido de diámetros. Estas membranas presentan diferencias con respecto a las membranas utilizadas en la parte experimental. Tienen una porosidad menor, los poros son tortuosos y pueden encontrarse interconectados de manera similar a los huecos de un lecho fijo. Para tener en cuenta este cambio debe incorporarse un factor de tortuosidad en la Ecuación 6.5 para el cálculo de la pérdida de carga.

7.3 RESISTENCIA MECÁNICA DE LAS MEMBRANAS

Al momento de considerar la aplicación de un reactor de membranas catalíticas industrial surge necesariamente la necesidad de considerar la resistencia mecánica de las mismas, ya que deben tener una cierta tolerancia a la flexión y a la compresión de modo de poder ser manipuladas, instaladas y selladas para evitar fugas, sin comprometer su integridad.

No se ha encontrado abundante información disponible en la literatura acerca de las propiedades mecánicas de membranas inorgánicas. Adicionalmente, no se cuenta con ensayos estandarizados específicamente para testearlas, por lo que, en general, se utilizan normas desarrolladas para materiales no porosos, lo que dificulta la comparación entre los distintos valores informados en la literatura (Bhave, 1991).

Además, la resistencia mecánica de las membranas depende fuertemente del protocolo de procesamiento utilizado para la obtención de la misma. El empaquetamiento inicial de las partículas puede diferir ampliamente del empaquetamiento compacto al azar máximo dando origen a estructuras no homogéneas que se mantienen durante las siguientes etapas.

Otra de las variables que determina fuertemente las propiedades mecánicas de las membranas es la temperatura de sinterizado. Un aumento en esta temperatura genera un aumento en la tensión de flexión máxima de la membrana conforme disminuye la porosidad de la misma (Li y col., 2008), por otro lado, fomenta el crecimiento de los granos, lo que produce un descenso en la tensión de flexión máxima. Debido a estos dos efectos contrapuestos existe una temperatura dada a partir de la cual la tensión de flexión máxima comienza a disminuir generando un máximo, debido a que el efecto del aumento del tamaño de grano predomina por sobre el de la disminución de la porosidad, la cual ya ha alcanzado valores mínimos a dicha temperatura (Basile y Gallucci, 2011).

En base a lo anteriormente mencionado se recurrió a la bibliografía para encontrar membranas que hayan sido sintetizadas y testeadas para descartar problemas de fragilidad en las mismas. A continuación se mencionan brevemente los ejemplos encontrados, luego en la Tabla 7.1 se resumen las principales propiedades de las membranas caracterizadas en los mismos.

Quin y col. (2014) informan haber obtenido membranas de alúmina en forma disco de 3 mm de espesor antes del sinterizado con una porosidad del 53%, un diámetro de poro medio de 5,1 μm y una resistencia a la flexión máxima de 35,5 MPa.

Shqau y col. (2006) sintetizaron soportes de alúmina en forma de disco de 2 mm de espesor con distribuciones de poros entre los 50 y los 100 nm y una porosidad del 30%. Informan una resistencia a la flexión máxima entre 100 a 300 MPa medido con el método de flexión en tres puntos.

Almandoz y col. (2015) produjeron a partir de fuentes naturales membranas tubulares de aluminosilicatos con un espesor de 0,75 mm, un diámetro interno de 0,01 m y una longitud de 0,3 m. Para una temperatura de sinterizado de 1200°C considerada por ellos óptima obtuvieron una distribución de poros entre 15 y 23 μm y una porosidad entre el 47 y el 52%. Informan una resistencia a la flexión máxima de entre 13,3 y 20 MPa medida con el método de flexión entre tres puntos.

Por otro lado, Schmidt (2007) utilizó membranas tubulares de un 0,5 mm de espesor, 2 mm de diámetro interno, 0,25 m de longitud, una porosidad de 0,30 y con diámetros de poro entre los 0,6 y los 3 μm .

Como parte de los trabajos experimentales realizados para esta tesis se realizó una estadía de investigación en la Technische Universität Berlin en el grupo del Profesor Schomäcker. Durante esta estadía se trabajó con las membranas utilizadas por Schmidt (2007) y no se observaron problemas de fragilidad ni de sellado con dichas membranas.

Tabla 7.1 - Propiedades de membranas obtenidas por sinterizado

Trabajo	Espesor (mm)	Diámetro de poro (μm)	Porosidad	Tensión de Flexión (MPa)
Quin et al. (2014)	3,00	5,1	0,53	35,5
Shqau et al. (2006)	2,00	0,05-0,1	0,30	100-300
Almandoz et al. (2015)	0,75	15-23	0,47-0,52	13,3-20,0
Schmidt (2007)	0,50	0,6-3,0	0,30	No informa

Adicionalmente cabe señalar que comercialmente se encuentran disponibles membranas tubulares con espesores entre 0,3 y 6 mm. Con una tensión de compresión máxima de 1 MPa.

Como modo de conclusión de este análisis se define que el espesor de las membranas catalíticas calculado para el reactor de membranas más adelante deberá encontrarse en el rango de los informados en la Tabla 7.1, ya que entonces se puede considerar que serán lo suficientemente robustas para no presentar problemas de fragilidad si son manejadas correctamente. En caso que el resultado arroje membranas de un espesor menor se deberá incorporar una capa soporte de un material de mayor porosidad que les confiera una mayor resistencia a las mismas.

7.4 CONDICIONES ADOPTADAS

Los datos de las condiciones de entrada seleccionados fueron obtenidos de datos de una planta actualmente operativa (Bressa, 2001).

La presión de operación del sistema es de 1100 kPa, valor típico de una planta industrial para la purificación de una corriente de butenos por hidrogenación selectiva. El caudal de la corriente entrante es de 4,3 kg/s con 1% de concentración de las impurezas en la entrada como la condición más desfavorable para el diseño del sistema.

La composición de la corriente de hidrocarburos a purificar puede observarse en la Tabla 7.2. Esta corriente debe ser purificada hasta que la concentración total de las impurezas (BY y BD) sea de 10 ppm.

Tabla 7.2 - Composición de entrada de la corriente de hidrocarburos a purificar

BY	BD	BE	cBE	tBE	BA
0,3%	0,7%	21%	13%	36%	29%

Como se analizó en el Capítulo 6, para valores de diámetro de poro del rango donde se encuentra el óptimo, la pérdida de carga dentro del medio poroso no influye

significativamente sobre la selectividad del sistema, por lo que la misma se fija en 50 kPa, un valor típico para unidades de proceso.

Se asumirá que el catalizador es Pd, siendo la fracción del mismo en la membrana de 0,2% p/p. Esta concentración es similar a la de los catalizadores comerciales tipo *egg-shell*, actualmente utilizados en la industria, y a la obtenida en las membranas preparadas en laboratorio.

En la operación industrial, en reactores de lecho fijo, los catalizadores empleados actualmente pierden progresivamente su actividad. Dado que es esperable que un efecto similar se produzca en las membranas catalíticas, para el diseño se considera una condición, que se denomina de fin de ciclo, donde la actividad del catalizador ha caído al 10% de la actividad inicial. Una vez alcanzado este nivel de desactivación se deben regenerar las membranas catalíticas o instalar otras nuevas.

7.5 DIMENSIONAMIENTO DEL SISTEMA

Tomando las condiciones mencionadas en la sección anterior, primeramente, resta definir las variables que se encontraron optimizables en el Capítulo 6: temperatura de entrada, concentración de hidrógeno de salida límite en cada etapa y diámetro de poro.

Para la selección de la temperatura se barrió un rango de temperaturas de 25°C hasta 60°C, ajustando para cada corrida la concentración de salida de hidrógeno de modo tal que cumpla con la condición de ser similar en todos los pasos.

Como resultado se obtuvo un óptimo a 40°C con dos etapas con una fracción molar de salida de hidrógeno de $7,5 \cdot 10^{-4}$.

Por otro lado el diámetro de poro óptimo obtenido fue de 4 μm . Este valor relativamente alto, respecto a los obtenidos en el capítulo anterior, se explica debido a la menor velocidad de reacción superficial producto de la actividad residual del 10% en la condición de diseño y a la menor temperatura respecto del Caso Base analizado en el capítulo anterior, que genera menores perfiles de concentración, permitiendo aumentar el diámetro para reducir los efectos negativos de la difusión en sentido axial.

Teniendo en cuenta los valores definidos anteriormente, pueden determinarse las dimensiones principales del reactor: volumen de membrana catalítica requerido, área de flujo y espesor de las membranas. Estas dimensiones resumen en la Tabla 7.3 para cada una de las etapas:

Tabla 7.3 - Dimensiones principales obtenidas

m	1	2
$V_m \text{ (m}^3\text{)}$	0,0054	0,0061
$A_m \text{ (m}^2\text{)}$	1,97	2,22
L (m)	0,0027	0,0027

El espesor de membrana obtenido resulta del orden de las membranas informadas anteriormente (ver Tabla 7.1), por esta razón no se esperan problemas de fragilidad en las membranas a utilizar, por lo que no es necesario incorporar una capa soporte.

7.6 OPERACIÓN DEL REACTOR EN FUNCIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR

El comienzo de la operación implica disponer de un catalizador fresco y por lo tanto con mayor actividad, lo que en el modelo implica que sea $a=1$ en lugar de $a=0,1$, que es el factor de actividad utilizado para el diseño en el punto anterior. Este factor afecta a todos los coeficientes cinéticos, ya que se asume que la desactivación impacta igualmente en todas las reacciones. Aunque es claramente esperable que el objetivo requerido de conversión de impurezas, expresado como tolerancia de impurezas en la salida, se alcance más fácilmente con el catalizador fresco, se debe analizar el impacto en la selectividad y, de verse afectada negativamente esta última, se debe buscar una variable operativa que permita, a través de su regulación, mantener simultáneamente los requisitos de impurezas y una alta selectividad.

Para estudiar los efectos de la mayor actividad inicial primeramente se simuló el reactor considerando la presión y temperatura seleccionadas para la operación, 1100 kPa y 40°C, y un factor a igual 1, correspondiente a un 100% de la actividad inicial. Se sigue considerando que se emplean dos etapas y que la corriente entra saturada en H₂ en ambas. Estos resultados se compararon con la situación de diseño, que corresponde a tomar $a = 0,1$.

En la Figura 7.1 se grafican los perfiles concentración de BE y BD a lo largo la segunda etapa para ambas condiciones. Puede observarse que cuando el catalizador se encuentra 100% activo se produce una caída en el rendimiento de BE respecto al caso de diseño. Además, la mayor actividad del catalizador genera que se alcance la concentración de salida de BD del caso de diseño con un 6% del volumen de membrana de esta etapa, en el resto del reactor esta impureza continúa reaccionando hasta llegar a una concentración nula para cualquier fin práctico.

La baja concentración las impurezas reduce su capacidad de inhibición y la disponibilidad de hidrógeno en exceso genera que el BE pueda reaccionar reduciendo la selectividad del proceso.

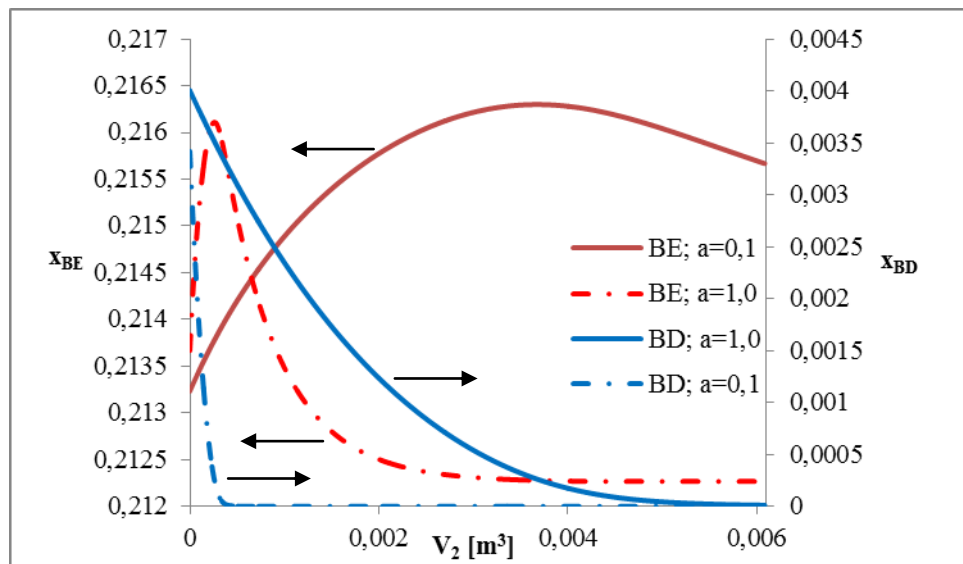


Figura 7.1 - Perfil de BE y BD a lo largo de la segunda etapa

La variable operativa a modificar para controlar la caída en la selectividad en la segunda etapa, es el caudal de hidrógeno en el ingreso a esta etapa. El mismo debe reducirse de tal manera que para el catalizador fresco se reduzcan algo las velocidades de reacción, restaurando una situación similar a la de diseño. De la simulación se obtiene que alimentado a la segunda etapa un 77% del caudal de saturación cuando el catalizador se encuentra 100% activo, se compensa adecuadamente la mayor actividad del catalizador alcanzando una concentración de salida de las impurezas de acuerdo a la especificación de 10 ppm. A medida que la actividad del catalizador comience a disminuir, este caudal deberá ser aumentado progresivamente para lograr la purificación de la corriente hasta llegar a la condición de fin de ciclo ($a=0,1$). En la Figura 7.2 puede observarse la fracción del caudal de hidrógeno de saturación requerida (f_i) en función del factor a , esta fracción se mantiene prácticamente constante hasta que a alcanza valores de 0,30, valor a partir del cual es necesario aumentar el caudal progresivamente para mantener la corriente de salida en especificación.

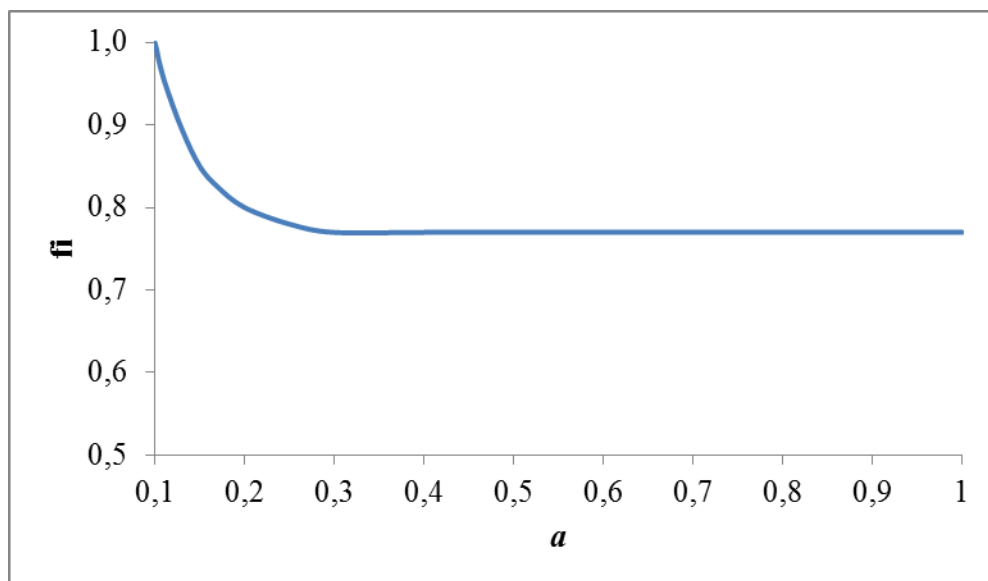


Figura 7.2 - Fracción de F_{H_2} en función de a en la segunda etapa

En la Figura 7.3 se observa comparativamente la evolución de la concentración de BE e H_2 a lo largo la segunda etapa con el catalizador fresco con la solución de entrada con un 77% y un 100% de la concentración de saturación. Puede notarse cómo la caída de la concentración de BE es más pronunciada en la solución saturada producto del exceso de hidrógeno en la entrada para el caso saturado que, debido a la mayor actividad del catalizador, reacciona con el BE.

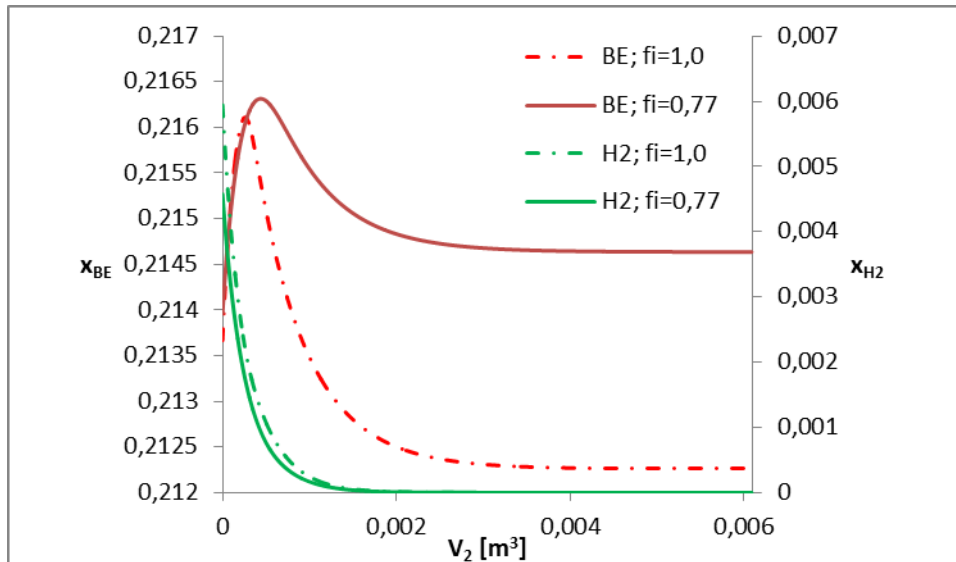


Figura 7.3 - Fracción molar de BE e H_2 en la segunda etapa $fi=1,00$ y $fi=0,77$ con $a=1$

7.7 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS

Luego de definir el volumen de catalizador requerido, el área media total y el espesor de las membranas resta aún definir las dimensiones geométricas relevantes del sistema, así como el arreglo de las corrientes.

En general se considera que las membranas tubulares resultan las más adecuadas y prácticas para aplicaciones a gran escala (Tsotsis y col., 1993). Esto es debido a su alta relación área - volumen y a la facilidad para realizar conexiones y el sellado usando equipamiento estándar (Adris y Grace, 1997).

Teniendo en cuenta el volumen de membrana obtenido para ambos pasos el sistema más compacto consiste en un mazo de membranas tubulares, se seleccionará un arreglo triangular para las mismas.

Para la geometría cilíndrica de las membranas las dimensiones a determinar son el diámetro interno (d_i), la longitud (H) de las membranas y el paso (t) entre las mismas, entendido éste como la menor distancia entre los centros geométricos de dos membranas cilíndricas adyacentes. En la Figura 7.4 puede observarse un esquema con las distintas dimensiones mencionadas.

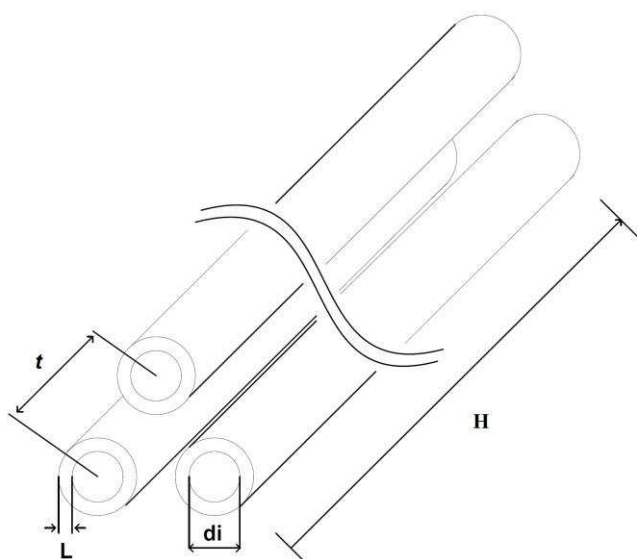


Figura 7.4 - Esquema del arreglo de las membranas

A lo largo de los tubos de la membrana la diferencia de presión entre el interior y la envolvente es la fuerza impulsora que produce el flujo radial. Cuando la pérdida de carga en el interior de los tubos y en la envolvente de las membranas es importante con relación a la pérdida a través de la membrana, se produce una variación en el caudal radial lo largo de la membrana debido a la variación de esta fuerza impulsora. Esto tiene un efecto negativo sobre el desempeño del reactor ya que produce una distribución de tiempos de residencia dentro del mismo, con zonas con mayor caudal que no lograrían la conversión deseada y zonas con un caudal más bajo que podrían quedarse sin hidrógeno y no ser activas en la primera etapa o consumir todos los contaminantes y continuar hidrogenando butenos perjudicando la selectividad en la segunda.

Por esta razón, la determinación de los parámetros geométricos se realiza bajo la premisa de obtener una distribución de flujo radial uniforme dentro del sistema, de modo de tener un tiempo de residencia uniforme a lo largo de las membranas de cada paso.

Se consideran dos arreglos posibles para la distribución del flujo en el interior de los tubos y en la envolvente: una entrada y una salida en lados opuestos de las membranas (esquema a en la Figura 7.5) y dos entradas a ambos lados de las membranas y una salida en el medio (esquema b Figura 7.5).

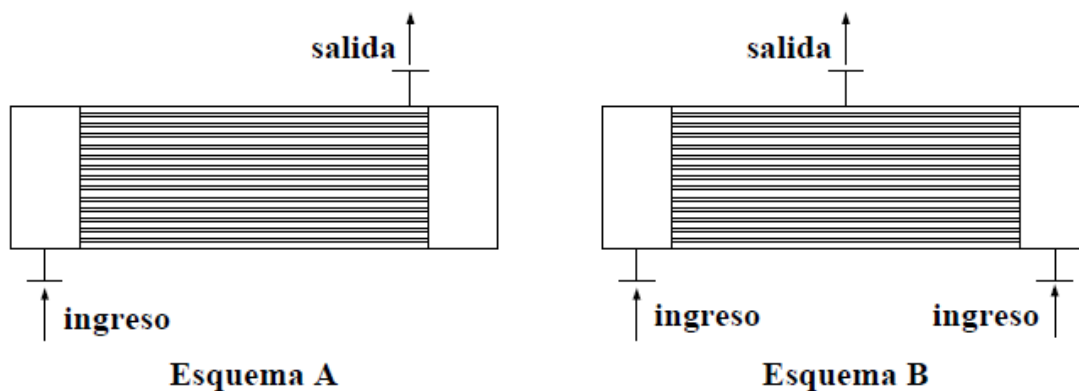


Figura 7.5 - Esquema de los arreglos considerados

La evaluación de la pérdida de carga entre el interior y la envolvente se realiza considerando flujo pistón en ambas zonas, un arreglo de geometría triangular para membranas cilíndricas y con un caudal variable en ambas zonas debido al flujo radial a través de la membrana.

La pérdida de carga en ambos lados se modela de acuerdo con las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dP_a}{dz} = -\frac{4f_a}{d_i} \frac{\rho}{2} \left(\frac{4Q_a}{N_m \pi d_i^2} \right)^2 \quad (7.1)$$

$$\frac{dP_b}{dz} = -\frac{4f_b}{d_e} \frac{\rho}{2} \left(\frac{4Q_b}{\pi(De^2 - N_m(d_i + 2L)^2)} \right)^2 \quad (7.2)$$

$$d_e = 4 \frac{S_b}{\Gamma_b} = \frac{De^2 - N_m(d_i + 2L)^2}{De + N_m(d_i + 2L)} \quad (7.3)$$

Con:

f_a =factor de Fanning en la zona interna de la membrana

f_b =factor de Fanning en la zona externa de la membrana

d_i =diámetro interno de la membrana cilíndrica

De =diámetro de la envolvente del mazo de las membranas

P_a =Presión en el interior de las membranas

P_b =Presión en la envolvente de las membranas

N_m =Número de membranas

Q_a =Caudal en la zona interna de la membrana

Q_b =Caudal en la envoltente de las membranas

ρ =densidad de la mezcla

Para el cálculo del factor de Fanning en ambas zonas se utilizaron las siguientes expresiones para flujo laminar y turbulento respectivamente:

$$f = \frac{16}{Re} \quad Re < 2100 \quad (7.4)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1.7372 \ln \left(\frac{1.254}{Re f^{0.5}} + \frac{\varepsilon_R}{3.7d} \right) \quad Re > 4000 \quad (7.5)$$

donde Re es el número de Reynolds, ε_R es la rugosidad de la superficie interna y externa de las membranas. El término d representa el d_i o el d_e según corresponda.

La Ecuación 7.5 es la ecuación de Colebrook (Green y Perry, 2008). Para estimar los valores del coeficiente en la zona de transición entre flujo laminar y turbulento, se utiliza también esta última ecuación como aproximación en la zona de transición, ya que arroja valores mayores del coeficiente por lo que los cálculos realizados de esta manera resultan conservadores.

Como se mencionó anteriormente, el caudal es variable tanto en la zona interna como externa de la membrana, esto es producto del flujo radial que atraviesa la pared de la membrana. Para estimar este flujo se trabaja sobre la Ecuación 6.5 que, para facilitar la lectura, se recuerda abajo:

$$\nabla P = - \frac{32 \eta N_t}{d_p^2 c_t} \quad (7.6)$$

A partir de esta ecuación teniendo en cuenta que $N_t/c_t = u$, considerando $\nabla P = (P_a - P_b)/(\tau L)$, multiplicando por un $dA = \pi(d_i + L)\varepsilon N_m dz$ y operando se obtiene la expresión para el caudal radial por unidad de longitud de membrana en función de la diferencia de presión a ambos lados de la membrana:

$$Q_r = \frac{\pi d_p^2 \varepsilon (d_i + L) (P_a - P_b) * N_m}{32 \eta \tau L} \quad (7.7)$$

La variación del caudal de lado interno y externo puede relacionarse directamente con Q_r :

$$Q_r = - \frac{dQ_a}{dz} = \frac{dQ_b}{dz} \quad (7.8)$$

El conjunto de las ecuaciones diferenciales 7.1 y 7.2 se encuentran acopladas a través de la ecuación 7.8. Su resolución permite conocer cómo se aparta Q_r de un valor constante, lo cual es la condición ideal, esperable en las condiciones en que las pérdidas de carga

en la zona interna y externa de la membrana sean despreciables respecto a las generadas a través de la membrana.

Como condiciones de entrada se tiene la presión y el caudal entrante del lado interno y un caudal nulo de entrada en la zona de la envolvente, mientras que se desconoce la presión en dicho punto. Por otro lado, la totalidad del flujo debe atravesar la membrana, por lo que una condición adicional es caudal nulo en la salida del lado interno.

Para valores dados de d_i , H y t , con estas restricciones es posible resolver el sistema de modo de obtener la presión en la zona de entrada del lado externo que permita que el flujo del lado interno sea nulo a la salida ($z=H$ para el esquema a de la Figura 7.5 y $z=H/2$ para el esquema b de la misma Figura). Para esto se resuelve el sistema iterativamente suponiendo la presión de entrada desconocida y corrigiendo de modo que la diferencia entre la presión en la entrada y la salida del reactor, permita que la totalidad del flujo atraviese la membrana en la longitud de la misma.

7.8 RESULTADOS

En la Figura 7.6 se grafica la relación Q_r/\bar{Q}_r , siendo \bar{Q}_r el valor medio de Q_r , en función de la posición para tres caudales de alimentación: el de diseño $Q_0=7,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$, $0,5 Q_0$ y $1,5 Q_0$ para los dos arreglos de alimentación de la carga considerados (esquemas a y b de la Figura 7.5). Para la simulación se consideró $d_i=0,008 \text{ m}$, $H=0,4$ y $t=1,5(d_i+2L)$, los valores de V_m y A_m corresponden a los obtenidos previamente para la segunda etapa informadas en la Tabla 7.3.

Puede observarse que para cualquiera de los caudales estudiados en la simulación el arreglo b, con una doble alimentación y la mitad de recorrido para cada caudal, presenta una distribución más uniforme del caudal que atraviesa la membrana, lo que confirma que este arreglo presenta beneficios en cuanto a la distribución del flujo. Esto es esperable ya que disminuye el caudal circulante y la distancia a recorrer por las corrientes en el interior y en el ánulo por la mitad. Por esta razón, se adoptará el arreglo b para la siguiente descripción y para el diseño final.

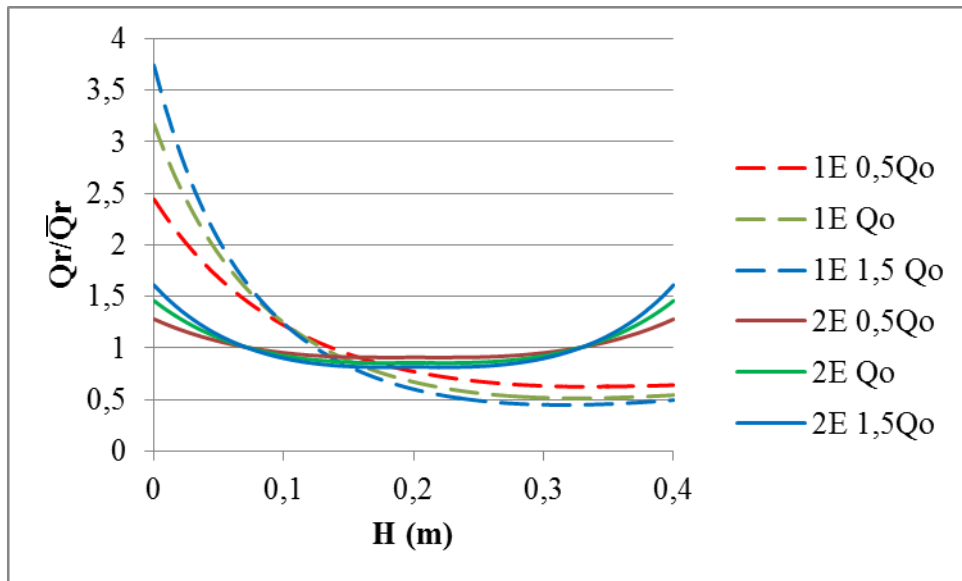


Figura 7.6 - Relación entre caudal puntual y promedio (Q_r/\bar{Q}_r) para arreglos con una (1E) o dos (2E)

Para completar la descripción del comportamiento del arreglo b se analizan los resultados de la simulación para una geometría que genera una distribución de caudal radial fuertemente no-uniforme. Para esto se simula una situación con un d_i pequeño y un H alto.

En la Figura 7.7 puede observarse que en la zona de entrada la pérdida de carga en el lado interno de los tubos es mucho más importante que en la envoltente. Asimismo, en la Figura 7.8 puede observarse que esto ocasiona una disminución en la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana.

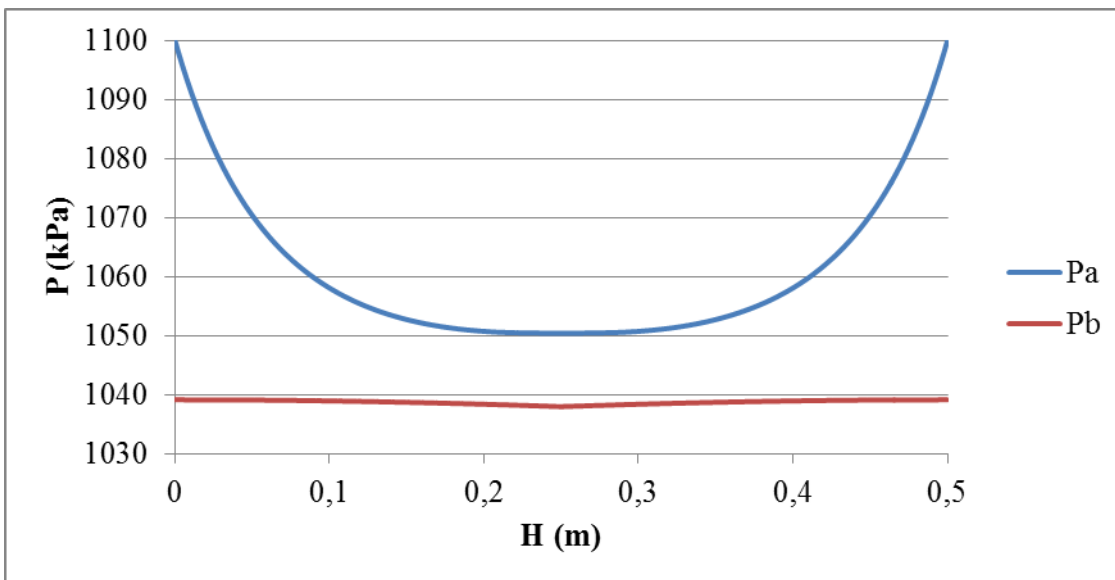


Figura 7.7 - Perfiles de presión en el interior de las membranas (P_a) y en la envoltente (P_b) a lo largo de la membrana

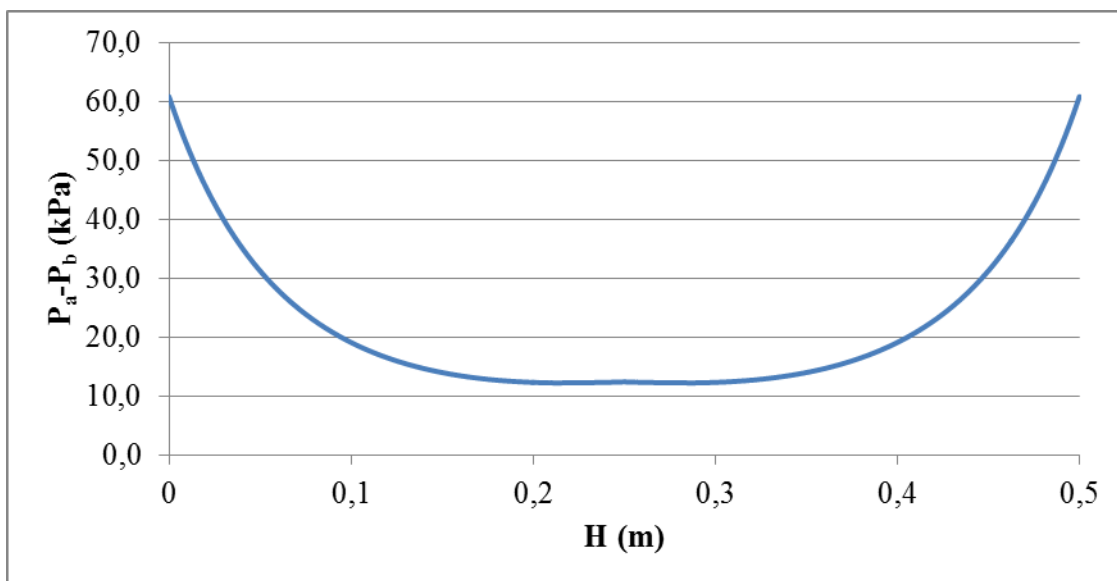


Figura 7.8 - Perfil de la diferencia presión entre el interior y la envoltura a lo largo de la membrana

Las variaciones en la diferencia de presión de la Figura 7.8 generan una variación en Q_r a lo largo de las membranas de acuerdo a la Ecuación 7.7 y, por lo tanto, en Q_a y Q_b de acuerdo a la Ecuación 7.8.

Los caudales en el interior de las membranas y en la envoltura producidos se representan en la Figura 7.9, donde se compara los caudales calculados en el interior y en la envoltura de las membranas con el caso ideal, donde el valor de Q_r permanece constante a lo largo de las membranas.

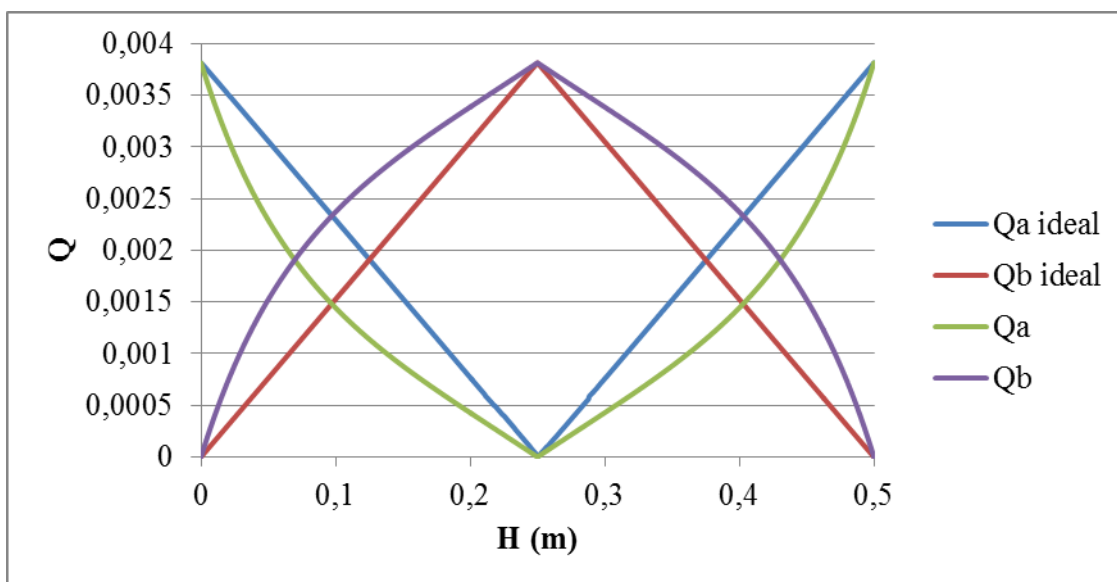


Figura 7.9 - Q_a , Q_a ideal, Q_b y Q_b ideal a lo largo de la membrana

Finalmente en la Figura 7.10 puede observarse la desviación respecto al caudal radial homogéneo a lo largo de la membrana, Q_r/\bar{Q}_r . Los valores de desviación se encuentran

entre 280% y -50%. Como se explicó anteriormente estos niveles de desviación podrían generar una distribución de tiempos de residencia a lo largo de las membranas perjudicando el desempeño del reactor.

Para evitar estos problemas se definirán las diferentes dimensiones de las membranas tubulares que componen el reactor de modo que la máxima desviación de Q_r respecto a \bar{Q}_r no supere el 10%.

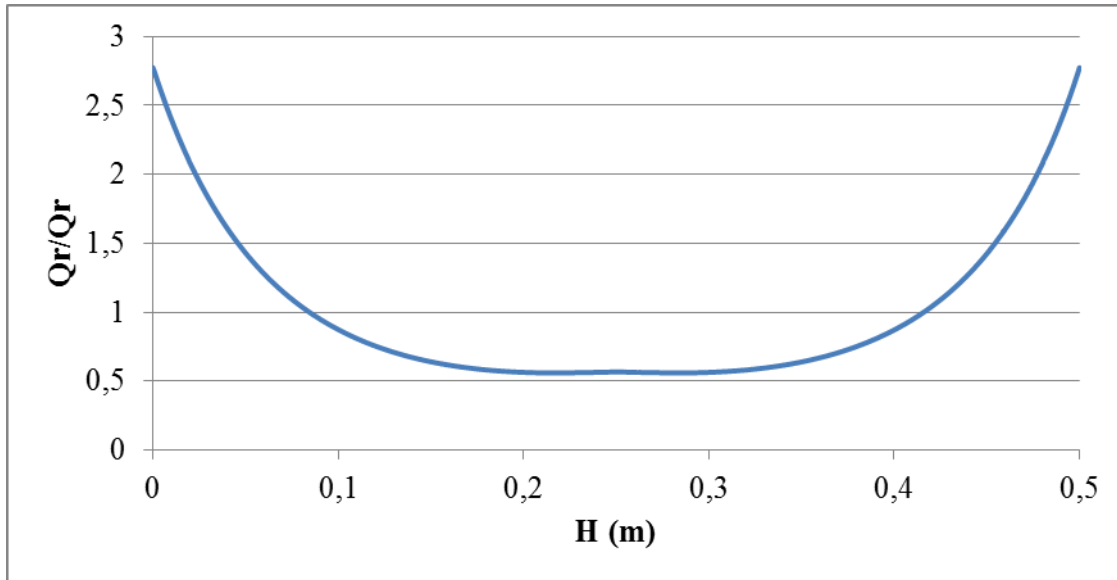


Figura 7.10- Desviación del caudal radial, Q_r/\bar{Q}_r , a lo largo de las membranas

7.8.1 IMPACTO DE LA ELECCIÓN DE LAS VARIABLES GEOMÉTRICAS DEL REACTOR

Teniendo en cuenta que se deben elegir tres de las variables geométricas del reactor, la longitud H , el diámetro interno d_i y el paso, t , a efectos de lograr una adecuada uniformidad del flujo a través de las membranas en toda su longitud, en las Figuras 7.11, 7.12 y 7.13 se presenta la simulación del flujo al modificar el valor de estas variables geométricas.

La longitud H de las membranas impacta fuertemente en la distribución de flujo, como puede observarse en la Figura 7.11. El aumento de H disminuye fuertemente la homogeneidad en el flujo, siendo particularmente notable a partir de 0,30 m de longitud de membrana.

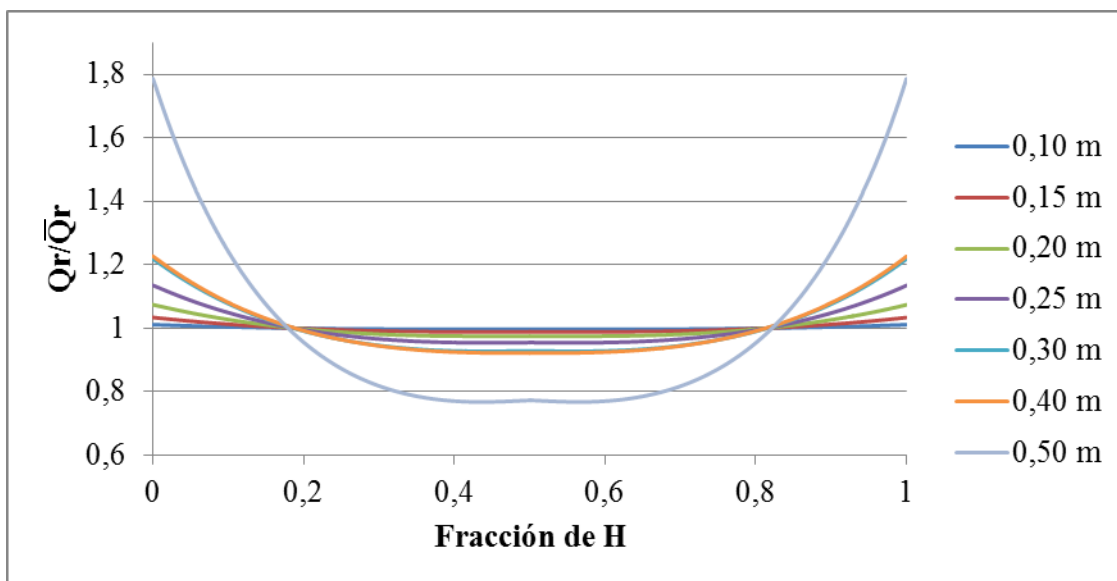


Figura 7.11 - Desviación del caudal radial, $Q_r/Q_{r,\bar{}}$ con la fracción H

El impacto del diámetro interno d_i de los tubos se muestra en la Figura 7.12. Puede observarse que para diámetros menores a 8 mm se deteriora fuertemente la uniformidad.

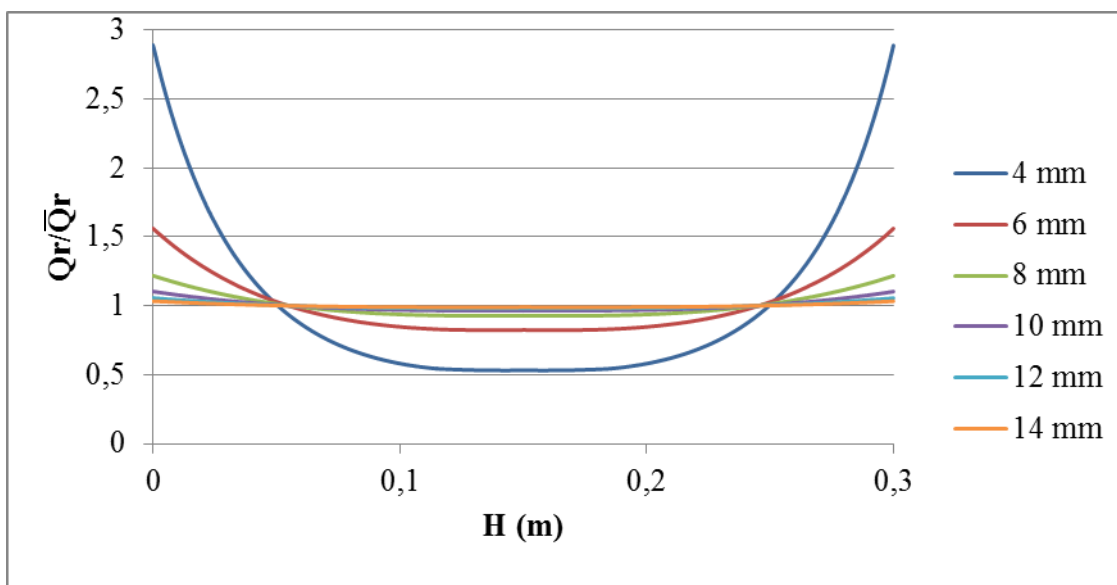


Figura 7.12 - Desviación del caudal radial, $Q_r/Q_{r,\bar{}}$, con d_i

Finalmente, el tercer parámetro a tener en cuenta es el paso (t) entre las membranas. Para analizar su influencia se recurre a la relación de paso, definida como la razón entre el paso de las membranas y el diámetro externo, $p=t/(d_i+2L)$. En la Figura 7.13 puede observarse el efecto de p en la zona de entrada, la mayor pérdida de carga en la envolvente genera un aumento en la presión, ocasionando una menor diferencia de presión entre el interior y el exterior de la membrana que produce una disminución en el caudal radial en esta zona respecto a geometrías con una relación mayor. De la misma manera la mayor pérdida de carga en la envolvente genera un aumento progresivo en el caudal radial particularmente en la zona de salida de la membrana donde el caudal que

circula por la envolvente es mayor. Estos efectos son particularmente importantes para $p < 1.5$.

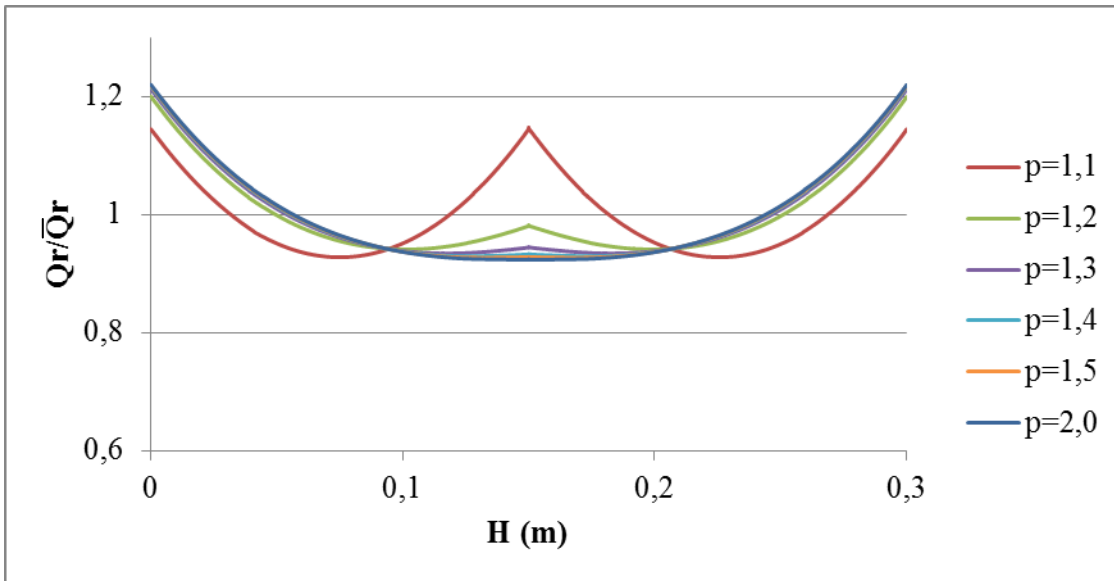


Figura 7.13 - Desviación del caudal radial, Q_r/\bar{Q}_r , con p

7.9 DEFINICIÓN DE LA GEOMETRÍA DEL REACTOR

Teniendo en cuenta la máxima desviación admitida respecto al caudal ideal del 10% y el análisis anterior se definirán las dimensiones d_i , H y t .

Para el caso de diseño las membranas seleccionadas son de una longitud $H=0.29$ m, diámetro interno $d_i=0.010$ m y una relación de paso de 1,5, que arroja un paso de 23,2 mm considerando el espesor de las membranas previamente calculado. Con estas dimensiones se requiere un número de membranas tubulares $N_m=170$ para la primera etapa y $N_m=191$ para la segunda. Suponiendo 10 mm de huelgo para la envolvente del conjunto de las membranas el diámetro de la misma es de 0,33 m para la primera etapa y 0,35 m para la segunda.

Los valores de H y d_i seleccionados son similares a los de las membranas obtenidas por Almandoz y col. (2015) mencionados anteriormente en la sección 7.3.

En las Figura 7.14 y 7.15 se observa que, con las variaciones geométricas elegidas, los valores Q_r/\bar{Q}_r satisfacen el máximo de 10% de variación fijado.

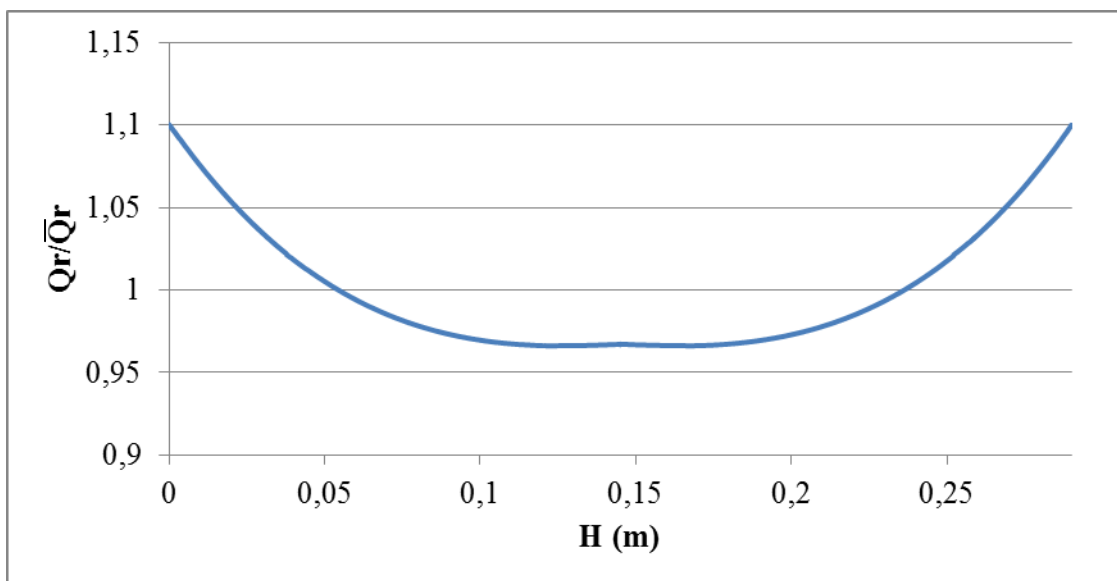


Figura 7.14- Desviación del caudal radial, Q_r/\bar{Q}_r , a lo largo de la primera etapa

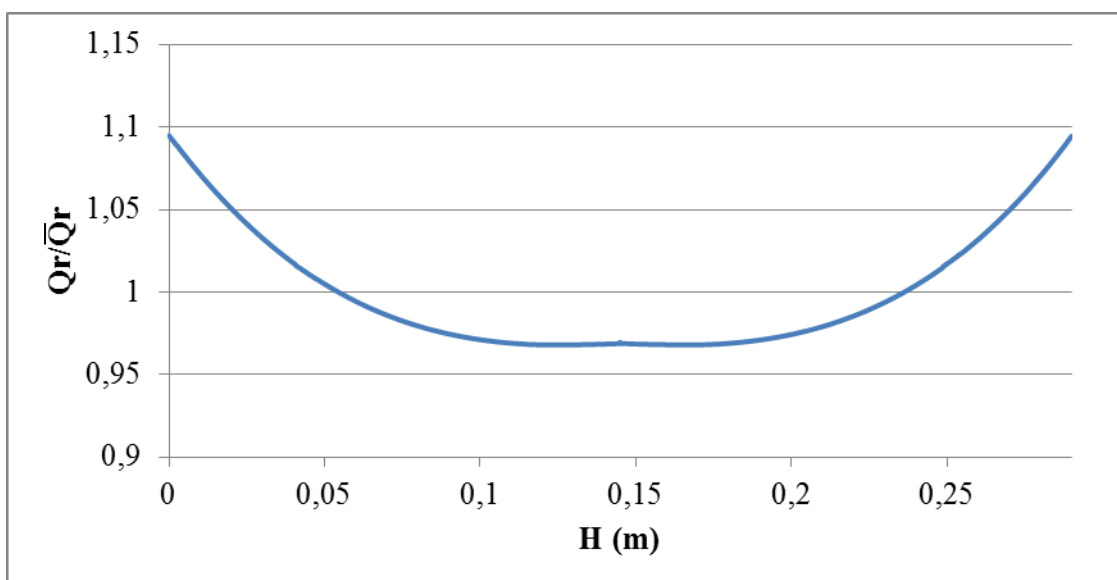
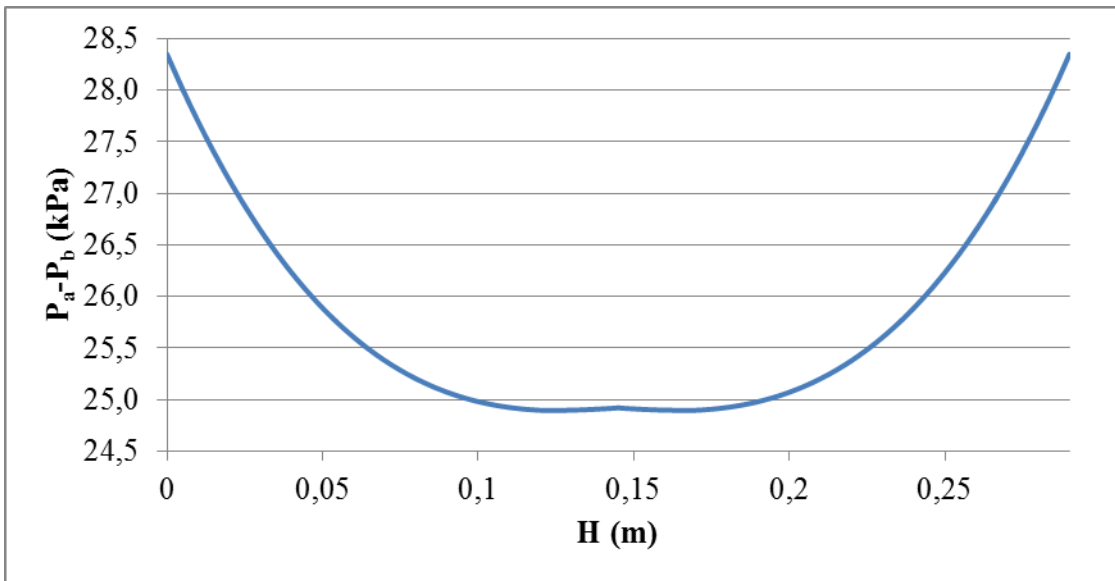
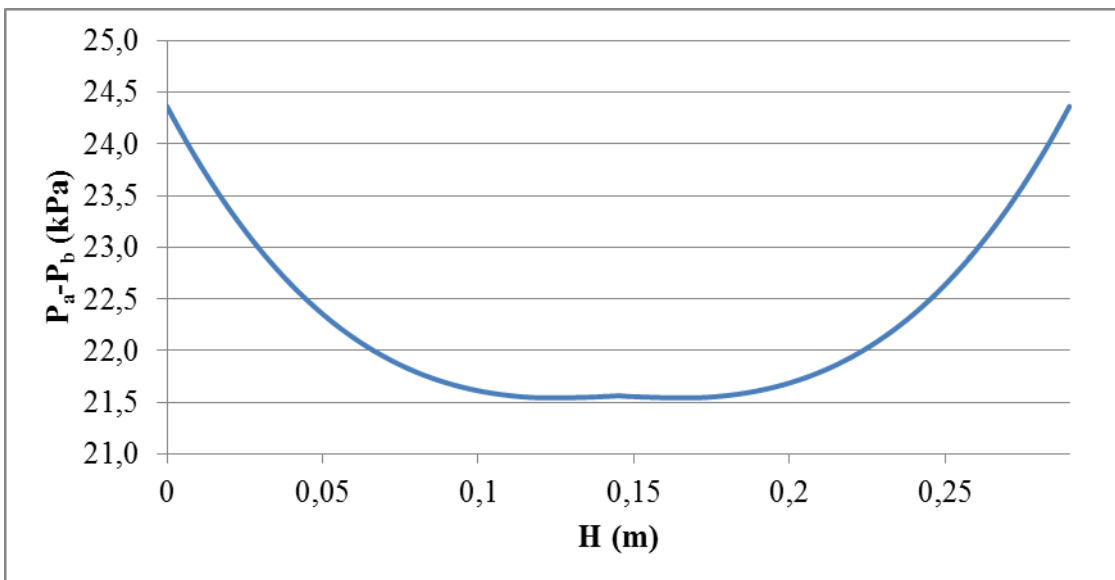


Figura 7.15- Desviación del caudal radial, Q_r/\bar{Q}_r , a lo largo de la segunda etapa

En las Figuras 7.16 y 7.17 puede observarse la diferencia de presión entre el lado interno y externo a lo largo de las membranas para los dos pasos. Puede observarse que la diferencia de presión máxima es de 28,3 kPa para la entrada de la primera etapa y la diferencia mínima es de 21,5 kPa para la zona anterior a la salida de la segunda etapa. Para la primera etapa hay una variación máxima de 3,5 kPa entre las diferencias de presión entre la zona interna y la envolvente, mientras que en la segunda etapa esta variación es de 2,8 kPa.

Figura 7.16 - $P_a - P_b$ a lo largo de la primera etapaFigura 7.17 - $P_a - P_b$ a lo largo de la segunda etapa

La pérdida de carga total entre la entrada y salida es de 28,5 y 24,5 kPa para el primer y segundo paso respectivamente, arrojando una pérdida de carga global de 52,9 kPa, la variación en la pérdida de carga entre las membranas es debida al diferente número de membranas requerido para cada paso y a la variación de la viscosidad producto del aumento de la temperatura por las reacciones de hidrogenación.

La pérdida de carga en la zona interior de las membranas es de 3,5 kPa y 2,9 kPa en la primer y segunda etapa, mientras que en la zona de la envolvente es de 0,1 kPa para ambas, estos valores son bajos respecto a la pérdida que genera el medio poroso lo que explica la distribución relativamente homogénea a lo largo de la membrana.

En la Tablas 7.4 y 7.5 se resumen las principales condiciones operativas y variables de diseño del reactor:

Tabla 7.4 - Principales condiciones operativas

CONDICIONES OPERATIVAS			
Presión	1100 kPa	Temperatura	40°C
Caudal	4,3 kg/s	x_{H_2s}	$7,5 \cdot 10^{-4}$
a (final)	0,10	f_i (inicial)	0,77
ΔP	52,9 kPa	Q_r/\bar{Q}_r max	1,10

Tabla 7.5 - Principales propiedades y características geométricas

PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS			
Geometría	Tubular	Tipo de membrana	Sinterizada
Configuración	2 Entradas	Arreglo	Triangular
V_1	0,0054 m ³	A_1	1,97 m ²
V_2	0,0061 m ³	A_2	2,22 m ²
N_{m1}	170	De_1	0,33 m
N_{m2}	191	De_2	0,35 m
d_p	4 μ m	t	0,0232 m
d_i	0,01 m	L	0,0027 m
H	0,29 m		

7.10 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentaron las consideraciones realizadas para el dimensionamiento de un reactor de membranas industrial. Esto incluyó la selección del tipo de membranas y su geometría, así como los parámetros operativos y de diseño que podían optimizarse de acuerdo a lo visto en el Capítulo 6.

A partir del rango de diámetro de poros óptimo obtenido en el Capítulo 6 se decidió utilizar membranas de alúmina sinterizadas ya que las anodizadas poseen poros demasiado pequeños.

Las condiciones operativas, el caudal a procesar y la composición fueron obtenidas de la tesis de Bressa (2001), donde se presentan datos de un reactor industrial en operación. Las condiciones donde se minimiza la cantidad de catalizador requerida son 40°C, una fracción molar de hidrógeno de salida de $7,5 \cdot 10^{-4}$ y un diámetro de poro de 4 μm . Para el diseño se consideró una condición de fin de ciclo con un 10% de la actividad residual inicial.

El dimensionamiento del sistema arrojó valores para el espesor de membrana de 0,0027 m, al de otras membranas informadas en bibliografía que no presentaban problemas de fragilidad, por lo que no es necesario considerar un soporte para la parte activa.

La mayor actividad del catalizador al comienzo de la operación puede perjudicar la selectividad del proceso. Para evitar esto se decidió operar con una fracción del 77% de F_{H_2} al inicio y aumentar progresivamente este caudal conforme el catalizador pierde actividad.

Se seleccionaron membranas tubulares las cuales se agrupan en un mazo con arreglo triangular. Este sistema presenta menos problemas de sellado y es más compacto. Luego se realizó un modelo del flujo en la parte interna de los tubos y en el ánulo, considerando flujo pistón y un caudal a través de la membrana calculado a partir de la diferencia de presión a ambos lados de la misma. Resulta importante seleccionar los parámetros geométricos (H , d_i y t) del sistema de modo que el flujo sea uniforme a lo largo de las membranas para evitar problemas en el desempeño del sistema.

De la simulación del sistema se encontró que un arreglo con dos entradas y una salida presenta una distribución de flujo más uniforme que un sistema con una única entrada y salida, por lo que se consideró este arreglo para el diseño del sistema.

El análisis de las variables geométricas arrojó que la distribución de flujo resulta sensible a las mismas. Las mismas se fijaron a partir del objetivo de que el caudal radial no se desvíe más de un 10% del promedio. Con este criterio se obtuvo un valor de longitud de la membrana de 0,29 m, diámetro interno de la membrana tubular 0,010 m y paso de 23,20 mm.

8 SIMULACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL PARA LA PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.

8.1 INTRODUCCIÓN

Como se explicó en el Capítulo 1, en la actualidad se utilizan reactores *trickle-bed* como tecnología comercial para eliminar compuestos poli-insaturados por medio de hidrogenación selectiva en un corte de C4s.

Con el fin de analizar comparativamente el desempeño del reactor de membrana catalítica dimensionado en el Capítulo 7, en este Capítulo se realiza el modelado y simulación de un reactor *trickle-bed* para la purificación de BE a escala industrial.

Los reactores serán comparados en términos de la selectividad hacia BE y cantidad de catalizador requerida para alcanzar la especificación del proceso.

8.2 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE UN REACTOR *TRICKLE-BED*

En esta sección se describen las principales características de los reactores *trickle-bed* (RTB), donde una corriente de vapor y líquido fluye en co-corriente en modo descendente atravesando un lecho fijo. Dependiendo de la volatilidad de los componentes, los reactivos pueden estar presentes en ambas fases fluidas o solo encontrarse en una de ellas. El sólido actúa como catalizador, se encuentra en forma de pastillas y puede tener diferentes formas geoméricas (esférica, cilíndrica, trilobular).

El comportamiento de un RTB depende de numerosos factores como: características del lecho catalítico (empaquetamiento, porosidad, tamaño de partícula, etc.), régimen y distribución de flujo, mojado de las pastillas, velocidades de transferencia de materia y energía entre las distintas fases en el RTB, así como de las propiedades intrínsecas del catalizador (Ranade y col., 2011).

Respecto a las características del lecho catalítico, las mismas influyen sobre el patrón de flujo y, por lo tanto, sobre los procesos de transferencia de materia y energía que ocurren en el mismo.

En general la distribución del relleno resulta no uniforme en las tres coordenadas espaciales. Para lechos cilíndricos, las variaciones con respecto a la coordenada angular son estrictamente al azar y por lo tanto se emplean valores promedios de las propiedades del lecho en esta coordenada. Un enfoque similar puede aceptarse respecto a la coordenada axial, en especial en lechos industriales, donde generalmente se trabaja con altas relaciones de L/d_{cat} , y por lo tanto resulta despreciable el efecto de los extremos del lecho. En la coordenada radial la situación es diferente, ya que la pared impone una restricción física al libre ordenamiento de las partículas, alterando la distribución de las mismas en comparación con la que se tiene en el centro del lecho. La consecuencia primaria es la formación de una capa de partículas altamente ordenada adyacente a la

pared del lecho. Esta primera capa influye en la formación de las capas siguientes, las cuales presentan un grado de ordenamiento decreciente. Esta condición genera que el flujo en la zona cercana a la pared presente condiciones diferentes al de las zonas más alejadas. Este fenómeno es particularmente importante cuando la relación de aspecto, cociente entre diámetro de lecho y tamaño de partícula es relativamente baja, como resulta en el uso de lechos multi-tubulares con intercambio de calor con un fluido externo. En el caso de emplearse lechos adiabáticos, donde la relación de aspecto es alta o muy alta, el "efecto de pared" no resulta relevante.

El flujo de vapor y líquido a través de un tubo, relleno o no, presenta diferentes grados de interacción afectando, por lo tanto, la forma de contacto entre las fases presentes. Esta situación hace necesario identificar el régimen de flujo imperante en el sistema. La importancia de la determinación del régimen de flujo radica en las diferencias existentes entre las diversas características fluidodinámicas y propiedades de transporte de acuerdo al régimen imperante. Por esta razón, tanto en un estudio experimental como para la elección de la correlación a emplear en la evaluación de los parámetros requeridos en una simulación, el primer paso es determinar el régimen de flujo del sistema en estudio (Taulamet, 2015).

La fluidodinámica de los reactores *trickle-bed* ha sido extensamente estudiada, en consecuencia, existen en la bibliografía numerosos trabajos referidos al tema (Attou y Boyer, 1999; Al Dahhan y col., 1997; Saroha y Nigam, 1996; Iliuta y col., 1996; Larachi y col. 1991; Morsi y col., 1982).

Cuando fluyen en co-corriente descendente un vapor y un líquido, a través de un lecho relleno, pueden reconocerse básicamente cuatro regímenes de flujo, los cuales están esencialmente determinados por los caudales de cada fase fluida:

- Flujo *trickle* (goteo de líquido), donde el vapor es la fase continua, se presenta a bajos caudales de vapor y líquido.
- Flujo en burbujas, donde el líquido es la fase continua, se presenta a altos caudales de líquido.
- Flujo pulsante, a caudales moderados y altos de vapor y líquido.
- Flujo niebla, a altos caudales de vapor.

La Figura 8.1 (Llamas, 2009) esquematiza la ubicación de cada régimen en un diagrama donde las velocidades superficiales de vapor y de líquido representan las coordenadas.

Los flujos *trickle* y pulsante son usualmente encontrados en los reactores *trickle-bed*, ya sea a escala de laboratorio, piloto o industrial (Sie y Krishna, 1998).

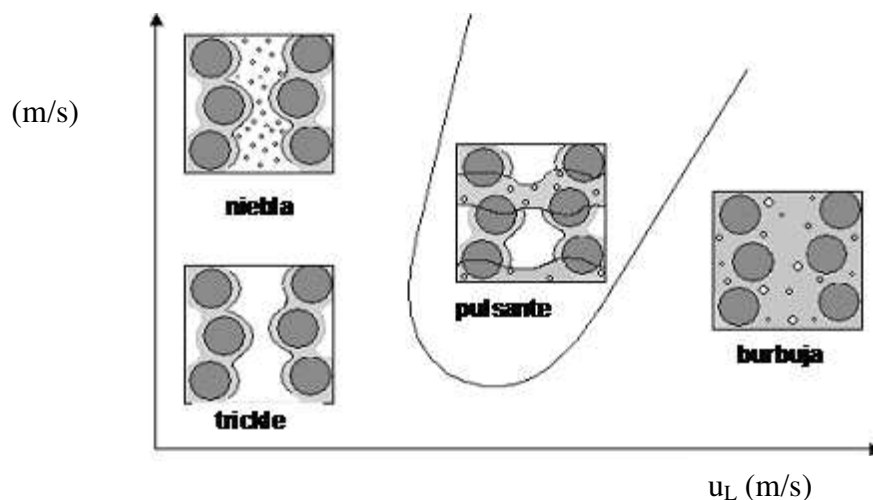


Figura 8.1 - Esquema de los regímenes de flujo en función de las velocidades superficiales de vapor y líquido (Llamas, 2009)

Se ha verificado que la transición entre los diferentes regímenes depende de las propiedades de los fluidos (viscosidad y tensión superficial del líquido, densidades), de las condiciones operativas (presión y temperatura, por el efecto que ejercen sobre las propiedades de los fluidos) y características del lecho relleno (porosidad, tamaño, forma y condición superficial del relleno, relación de aspecto).

Un aspecto distintivo de los reactores *trickle-bed* es el mojado de las pastillas. Se puede identificar dos tipos de mojado, el interno y el externo. El grado de mojado externo influye en la forma en que los reactivos, líquido y vapor, acceden a las pastillas de catalizador. Las zonas externas mojadas del catalizador se encuentran expuestas a los reactivos presentes en fase líquida y al gas disuelto, en consecuencia, ambos reactivos pueden acceder al interior de la pastilla, en cambio las partes no mojadas solo están expuestas a los reactivos en fase vapor, no pudiendo acceder el reactivo líquido (si es no volátil) al interior de la pastilla a través de esta zona. Respecto al mojado interno, por lo general las fuerzas capilares mantienen las pastillas completamente llenas de líquido, incluso en la zona interior cercana a las partes no mojadas del exterior.

8.3 MODELADO DEL REACTOR

Teniendo en consideración los distintos aspectos anteriormente mencionados, se plantea el modelado del RTB para el proceso de hidrogenación selectiva de compuestos poli-insaturados a partir de un conjunto de hipótesis que se mencionarán a continuación. Para establecer las mismas se debe considerar que el proceso industrial se lleva a cabo en reactores adiabáticos, lo que implica una alta relación de aspecto (diámetro de tubo a diámetro de pastilla). Otras hipótesis surgen del análisis de las condiciones operativas y geométricas del proceso industrial, como ha sido analizado por Bressa (2001) y en párrafos subsiguientes de este capítulo.

Hipótesis

- a- Reactor adiabático.
- b- Lecho con empaquetamiento compacto y uniforme.
- c- Debido a la alta relación entre el diámetro de lecho y el tamaño de partícula el efecto de la variación de la porosidad cerca de la pared se considera despreciable.
- d- Perfil uniforme de concentraciones y temperaturas para ambas fases fluidas en sentido radial.
- e- Mojado total, interno y externo, completo de las pastillas de catalizador.
- f- Se considera despreciable la dispersión axial de materia y energía
- g- No existe resistencia a la transferencia de materia en fase vapor para ninguna sustancia.
- h- Se incorporan resistencias a la transferencia de materia entre la interfase y el seno del líquido para el H₂ y entre el seno del líquido y la superficie del catalizador para todas las sustancias.
- i- Equilibrio líquido-vapor a lo largo del reactor.
- j- La variación entre las presiones de entrada y salida es despreciable frente a la presión total.

Una diferencia significativa con el enfoque llevado a cabo por Bressa (2001) es que para la evaluación de las velocidades de reacción en esta Tesis se emplearán parámetros cinéticos intrínsecos evaluados de un catalizador comercial (ver Capítulo 2), respetando el mismo diámetro de pastilla y espesor de impregnación (catalizador *egg-shell*) (ver Capítulo 3) lo que requerirá la resolución de las ecuaciones de reacción-difusión dentro de la pastilla, mientras que Bressa (2001) empleó velocidades de reacción "observadas" a partir de ensayos experimentales.

8.4 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN Y CAUDALES A LO LARGO DEL REACTOR A PARTIR DE CONSIDERAR EL EQUILIBRIO ENTRE LAS FASES LÍQUIDO-VAPOR

Como se mencionó en la sección anterior, una de las suposiciones realizadas consiste en considerar equilibrio entre las fases fluidas a lo largo del reactor. Por lo tanto, mientras exista una fase vapor es necesario calcular las concentraciones de equilibrio para los componentes en ambas fases.

En la entrada del lecho ($z=0$) se cuenta con las condiciones, presión, temperatura y composición, de las corrientes líquida y vapor, a partir de las cuales pueden calcularse las composiciones de equilibrio. Para llevar a cabo el cálculo equivalente a lo largo del reactor, las condiciones quedan definidas a partir de la resolución de los balances de

materia y energía. Para cualquiera de las situaciones el procedimiento de cálculo del equilibrio se explica a continuación.

El procedimiento de cálculo de las concentraciones de equilibrio se realiza mediante la siguiente formulación. El flujo molar global total F_t se expresa por:

$$F_t = \sum_{i=1}^n F_i \quad (8.1)$$

donde n es el número total de componentes, hidrocarburos e H_2 , lo que permite evaluar la fracción molar global de cada componente como:

$$z_i = \frac{F_i}{F_t} \quad (8.2)$$

El caudal molar global de cada componente se puede escribir como la suma de los flujos molares del mismo en cada fase:

$$F_t z_i = F^v y_i + F^l x_i \quad (8.3)$$

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

$$F_t = F^v + F^l \quad (8.4)$$

Para especificar la composición en ambas fases, x_i e y_i , se deben considerar las relaciones de equilibrio líquido-vapor para todas las especies i presentes en el sistema, en términos de las constantes de equilibrio líquido-vapor K_i :

$$y_i = K_i x_i \quad (8.5)$$

Utilizando las Ecuaciones 8.4 y 8.5 a partir de la Ecuación 8.3 se puede expresar la fracción molar de cualquier componente en fase líquida como:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)f_v} \quad (8.6)$$

donde f_v es la fracción de vapor en base molar. Se puede obtener una expresión equivalente para los y_i .

Dado que los hidrocarburos presentes en el sistema están formados por una cadena lineal de cuatro carbonos, los valores de sus constantes de equilibrio líquido-vapor son similares. Por lo tanto, resulta posible asignar un único valor para dicha constante, que será identificada con K_{HC} . Las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor, Ecuación 8.5, pueden ser reducidas a dos ecuaciones correspondientes a un sistema de dos sustancias, el H_2 y el compuesto hidrocarburo, HC.

De esta simplificación surgen inmediatamente las composiciones globales a la entrada del reactor, $z_{H_2}^e$ y z_{HC}^e . Debido a la estequiometría de las reacciones z_{HC}^e es constante a lo largo del reactor.

Considerando que la suma de las fracciones molares de cada componente en cada fase debe ser igual a la unidad, se obtiene la ecuación de Rachford-Rice (Perry y col., 1997) como:

$$\frac{(1-K_{H_2}) z_{H_2}^e}{1 + (K_{H_2} - 1)f_v} + \frac{(1-K_{HC}) z_{HC}^e}{1 + (K_{HC} - 1) f_v} = 0 \quad (8.7)$$

de donde se puede despejar f_v :

$$f_v = \frac{z_{H_2}^e}{1-K_{HC}} - \frac{z_{HC}^e}{K_{H_2}-1} \quad (8.8)$$

En la Ecuación 8.8 $(1-K_{HC})$ y $(K_{H_2} - 1)$ son positivos en las condiciones analizadas, por lo que se puede apreciar que si $z_{H_2}^e$ se reduce lo suficiente, se alcanzará una situación para la que $f_v=0$. A partir de la altura del lecho donde ello ocurra, solo existirá fase líquida y el H_2 remanente solo será transportado por la corriente líquida. El valor de f_v a partir de Ecuación 8.8, supuesto $f_v > 0$, permite calcular F^v y F^l a partir de la Ecuación 8.4, x_i de la Ecuación 8.6 e y_i de la Ecuación 8.5.

Las constantes de equilibrio líquido-vapor, K_{H_2} y K_{HC} , fueron calculadas mediante la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave modificada por Graboski y Daubert (1979) para ser empleada en mezclas de hidrocarburos que contienen H_2 . Fueron utilizadas las reglas de mezclado MHSV (Dahl y col., 1991) y parámetros UNIFAC modificados (Larsen y col., 1987). Debido a que se supuso que todos los C4s tenían una constante similar y no se considera el impacto de la pérdida de carga en el lecho respecto a la presión total, solo es necesario cuantificar la funcionalidad de K_{H_2} y K_{HC} con la temperatura, con este fin se procedió a realizar una regresión lineal para K_{H_2} y una potencial para K_{HC} (mediante una planilla de cálculo Excel). El rango de temperaturas examinado fue el que corresponde al observado durante la simulación preliminar del reactor industrial, es decir entre 40 y 80°C. Se determinó la dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura, la cual queda expresada de la siguiente manera:

$$K_{H_2} = -0,932 T + 127,6 \quad (8.9)$$

$$K_{HC} = 0,003 T^{1,31} \quad (8.10)$$

8.5 TRANSPORTE DE MATERIA ENTRE LAS FASES

8.5.1 TRANSPORTE ENTRE LA FASE LÍQUIDA Y LA FASE SÓLIDA

El flujo por componente entre el seno del líquido y la superficie del catalizador, N_i^{ls} , puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$N_i^{ls} = k_{mi}^{ls} c_t (x_i - \chi_i) + N_t^{ls} x_i \cong k_{mi}^{ls} c_t (x_i - \chi_i) \quad (8.11)$$

donde k_{mi}^{ls} es el coeficiente de transferencia de materia entre la fase líquida y la sólida, c_t es la concentración molar total en la fase líquida y N_t^{ls} es el flujo molar total.

La simplificación realizada surge al considerar que dada la estequiometría de las reacciones el flujo total $N_t^{ls} = N_{H_2}^{ls}$ y las especies limitantes se encuentran en bajas concentraciones.

La correlación para estimar los k_{mi}^{ls} se describe en el Apéndice del Capítulo.

8.5.2 TRANSPORTE ENTRE LA FASE VAPOR Y LA FASE LÍQUIDA

La suposición de equilibrio líquido-vapor implica que la concentración de las distintas especies no varía entre la interfase y el seno de las fases.

Para los hidrocarburos, como se encuentran mayoritariamente en la fase líquida esta suposición resulta una simplificación válida.

Por otro lado, la concentración del hidrógeno en la fase vapor es dos órdenes de magnitud superior a la concentración en la fase líquida. Por esta razón, la resistencia a la transferencia de materia de lado del vapor resulta despreciable respecto de lado del líquido.

Las bajas concentraciones del hidrógeno en la fase líquida hacen que la resistencia entre la interfase líquido-vapor y el seno de la fase líquida para el H_2 no resulte despreciable. Para considerar esta resistencia la misma fue adicionada en serie a la resistencia a la transferencia de materia líquido-sólido del H_2 , generando el coeficiente de materia modificando para el hidrógeno, $k_{mH_2}^{ls*}$:

$$\frac{1}{k_{mH_2}^{ls*}} = \frac{1}{k_{mH_2}^{ls}} + \frac{1}{k_{mH_2}^{lv} a_v^{lv} / a_v^{ls}} \quad (8.12)$$

donde $k_{mH_2}^{ls}$ y $k_{mH_2}^{lv}$ son los coeficientes de transferencia de materia entre el seno del líquido y la superficie del sólido y entre la interfase líquido-vapor y el seno del líquido respectivamente, a_v^{lv} y a_v^{ls} son el área específica líquido-vapor y líquido-sólido.

Las correlaciones utilizadas para el cálculo de $k_{mH_2}^{ls}$, $k_{mH_2}^{lv}$, a_v^{lv} y a_v^{ls} se detallan en el Apéndice del Capítulo.

8.6 BALANCES DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR.

Los balances de conservación en el interior de la capa activa del catalizador se calculan a partir de la ecuación de reacción-difusión:

$$\mathcal{D}_i c_i \frac{d^2 \chi_i}{d\mathcal{l}^2} = L_{ac}^2 \rho_{cat} a \sum_{j=1}^{10} \alpha_{ji} r_j \quad (8.13)$$

donde \mathcal{D}_i es el coeficiente de difusión efectivo calculado como $\mathcal{D}_i = D_i (\varepsilon / \tau)$, con ε la porosidad del catalizador, τ la tortuosidad la estructura porosa, D_i el coeficiente de difusión molecular en fase líquida de i en la mezcla reactiva (como se explicó en el Capítulo 6 se considera que los hidrocarburos tienen el mismo coeficiente de difusión molecular), L_{ac} es la longitud característica de la pastilla catalizador, χ_i es la fracción molar de i en el interior de la capa catalítica del catalizador, \mathcal{l} es la variable espacial adimensionalizada con L_{ac} , con origen $\mathcal{l} = 0$ donde termina la capa activa en el interior del catalizador y $\mathcal{l} = 1$ en la superficie externa del catalizador, ρ_{cat} es la densidad del catalizador, a es el factor de actividad introducido en el Capítulo 6, α_{ik} es el coeficiente estequiométrico de las especies en el sistema de reacción de acuerdo a la Figura 2.1 del Capítulo 2 y r_j es la velocidad puntual de la reacción k en la pastilla de catalizador.

Una de las condiciones de contorno para la Ecuación 8.13 corresponde a la ausencia de flujo a través del límite interno de la capa activa:

$$d\chi_i/d\mathcal{l} = 0; \quad \text{en } \mathcal{l} = 0 \quad (8.14)$$

La condición en el límite externo de la capa activa viene dada por la igualdad de flujos en el borde externo de la pastilla, Ecuaciones 8.15 y 8.16.

$$\mathcal{D}_i d\chi_i/d\mathcal{l} = L_{ac} k_{mi}^{ls} (x_i - \chi_i); \quad \text{en } \mathcal{l} = 1 \quad \text{con } i = \text{BY, BD, BE, tBE, cBE, BA} \quad (8.15)$$

$$\mathcal{D}_{H_2} d\chi_{H_2}/d\mathcal{l} = L_{ac} k_{mH_2}^{ls*} (x_{H_2} - \chi_{H_2}); \quad \text{en } \mathcal{l} = 1 \quad (8.16)$$

La expresión para el hidrógeno difiere respecto a la de los hidrocarburos ya que se emplea un coeficiente combinado $k_{mH_2}^{ls*}$ (Ecuación 8.12) explicado en la sección 8.5.2.

Definida la composición en el seno del líquido, x_i , las Ecuaciones (8.13-8.16) pueden ser resueltas numéricamente para obtener la variación de las fracciones molares χ_i en el interior de la capa activa. Con estos resultados se pueden calcular cada uno de los valores de las velocidades observadas netas de consumo de las especies i , a partir de las velocidades medias r_j^{med} :

$$r_j^{med} = \left(\int_0^1 r_j d\mathcal{l} \right) f_a \quad (8.17)$$

siendo f_a la fracción volumétrica de capa activa, que se calcula como $f_a = L_{ac} A_{cat} / V_{cat}$, donde A_{cat} y V_{cat} son el área externa y volumen total de la pastilla catalítica.

8.7 BALANCES DE MATERIA POR COMPONENTE EN EL REACTOR

A efectos de evaluar la variación del caudal molar de cualquier componente, F_i , a lo largo de la posición axial se plantean los balances por componente en el reactor:

$$\frac{1}{S_e} \frac{dF_i}{dz} = - R_i; \quad (8.18)$$

donde S_e es la sección transversal del reactor, F_i es el caudal molar total de la especie i en ambas fases, z es la coordenada axial y R_i es la velocidad observada neta de consumo de la especie i .

Las velocidades de reacción de cada componente pueden calcularse a partir de:

$$R_i = (1 - \varepsilon_L) \sum_{j=1}^{10} \alpha_{ji} r_j^{med} \quad (8.19)$$

donde ε_L es la porosidad del lecho y α_{ji} es el coeficiente estequiométrico de las especies en el sistema de reacción de acuerdo a la Figura 2.1.

8.8 BALANCE DE ENERGÍA EN EL REACTOR

Como el reactor es adiabático y se asume equilibrio térmico para la mezcla vapor-líquido, el valor de la temperatura en una posición axial dada puede expresarse como:

$$T = T^e + \frac{\Phi_r + \Phi_v}{F_T C_{pm}} \quad (8.20)$$

donde:

$$\Phi_r = \sum_{g=1}^{LI} (-\Delta H_g) (F_g^e - F_g) \quad (8.21)$$

$$\Phi_v = \sum_{i=1}^n \lambda_i^e (F_i^{ve} - F_i^v) \quad (8.22)$$

$$C_{pm} = \sum_{i=1}^n (C_{pm,i}^l x_i (1 - f_v) + C_{pm,i}^v y_i f_v) \quad (8.23)$$

donde Φ_r es la energía liberada por las reacciones químicas y Φ_v es energía transferida debido al transporte de materia a través de la interfase líquido-vapor por vaporización o condensación de los componentes. Φ_r se expresa en términos de las LI =5 reacciones linealmente independientes (entalpía de reacción: ΔH_g); como tales se tomaron las cinco reacciones de hidrogenación a BA de las especies insaturadas BY, BD, BE, cBE y tBE (los respectivos flujos molares se identifican con F_g y al ingreso al lecho F_g^e).

$C_{pm,i}^l$ y $C_{pm,i}^v$ son las capacidades caloríficas molares de la especie i en fase líquida y vapor, f_v es la fracción de vapor volumétrica y λ_i es el calor de vaporización de la especie i .

8.9 CONDICIONES ADOPTADAS

Las condiciones de operación, presión y temperatura, el caudal y la composición de la corriente de hidrocarburos a purificar se informan Tabla 8.2, las mismas son iguales a las de la corriente utilizada en el Capítulo 7.

Una diferencia en la condición de ingreso entre los reactores RMC y RTB es el caudal de hidrógeno a emplear. En el Capítulo 6 para el RMC se reguló el caudal de alimentación de hidrógeno a efectos de trabajar con flujo líquido solamente en el interior de los poros. En cambio, en el RTB, donde habitualmente se trabaja con flujo bifásico, se alimenta todo el caudal de hidrógeno requerido junto con la alimentación de hidrocarburos.

De esta manera, para el RTB el caudal de hidrógeno será un grado de libertad que deberá definirse con algún criterio como se discutirá en el análisis de resultados.

En la Tabla 8.1 detallan el resto de las variables del lecho consideradas, las cuales fueron tomadas de Bressa (2001).

Las propiedades de la fase líquida y vapor informadas en la Tabla 8.2 fueron calculadas a partir de las correlaciones presentadas por Reid y col. (1987). En particular el coeficiente de difusión del H_2 en fase líquida fue evaluado a partir de la correlación de Akgerman y Gainer (1972).

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

Los hidrocarburos se encuentran en su mayor parte en fase líquida y, como se explicó anteriormente, se asume que están en equilibrio con la composición de fase vapor en todo el reactor. A lo largo del lecho el caudal molar de hidrógeno en la fase vapor disminuye constantemente, debido a su consumo por las reacciones de hidrogenación, mientras que el caudal molar de los hidrocarburos vaporizados resulta de dos efectos contrapuestos. Por un lado, el incremento de temperatura tiende a aumentarlo ya que aumenta la volatilidad de cada especie, mientras que la disminución del caudal de hidrógeno tiende a disminuirlo, puesto que el H_2 es responsable del “arrastre” de hidrocarburos vaporizados. Este último efecto resulta dominante cuando el caudal de H_2 se reduce a valores muy bajos y, finalmente, cuando desaparece la fase vapor, la cantidad inicial de hidrocarburos vaporizados es totalmente “devuelta” a la fase líquida. Dentro del grupo de los hidrocarburos, cada especie sufre un efecto adicional, promovido por la velocidad neta de consumo/producción de cada uno de ellas por las reacciones químicas.

Tabla 8.1 - Características del lecho y el Catalizador

GEOMETRIA DEL REACTOR Y RELLENO	
Diámetro de lecho, $d_L = 0,60$ m	Porosidad del lecho, $\varepsilon = 0,4$
Densidad pastilla, $\rho_{cat} = 1150$ kg/m ³	Área específica de pastillas, $a_v^{ls} = 2564$ m ⁻¹
Diámetro pastilla, $d_{cat} = 2,34$ mm	Espesor de capa activa, $L_{ac} = 237$ μ m

Tabla 8.2 - Propiedades del reactor y variables operativas de ingreso al reactor

CONDICIONES OPERATIVAS EN LA ENTRADA		
	$T^e = 40$ °C	$P = 1100$ kPa
PROPIEDAD	FASE VAPOR	FASE LIQUIDA
Flujo másico	Se debe calcular (ver sección 8.10)	$w^l = 4,3$ kg/s
Velocidad superficial	$\eta^v = 2,38 \cdot 10^{-2}$ m/s	$\eta^l = 2,66 \cdot 10^{-2}$ m/s
Densidad	$\rho^v = 9,2$ kg/m ³	$\rho^l = 570,5$ kg/m ³
Capacidad calorífica	$Cp^v = 26,8$ kJ/(m ³ K)	$Cp^l = 1448,3$ kJ/(m ³ K)
Viscosidad	$\eta^v = 9,23 \cdot 10^{-6}$ Pa.s	$\eta^l = 1,32 \cdot 10^{-4}$ Pa.s
Difusividad del H2	$D_{H_2}^v = 4,462 \cdot 10^{-6}$ m ² /s	$D_{H_2}^l = 4,052 \cdot 10^{-8}$ m ² /s
Difusividad de los C4s	$D_{HC}^v = 5,638 \cdot 10^{-7}$ m ² /s	$D_{HC}^l = 8,731 \cdot 10^{-9}$ m ² /s
Tensión superficial		$\sigma = 10$ N/m

A partir de la extinción de la fase vapor, la fracción molar del H₂ en la fase líquida ya no es la del equilibrio y su valor surge del cálculo estequiométrico de la misma. De esta manera, para la totalidad del lecho, podemos expresar la fracción molar en fase líquida del H₂, x_{H_2} como:

$$x_{H_2} = \begin{cases} x_{H_2,eq}; & f_v > 0 \\ \mathcal{Z}_{H_2}^e (1 - X_{H_2}); & f_v = 0 \end{cases} \quad (8.24)$$

donde $x_{H_2,eq}$ es la fracción molar en fase líquida que corresponde a la del equilibrio y se calcula de acuerdo a Ecuación 8.6, $z_{H_2}^e$ es la fracción molar global de H_2 en la entrada del reactor y X_{H_2} la conversión del H_2 .

Las ecuaciones de conservación, presentadas en la Ecuación 8.13, dentro de la pastilla de catalizador se resuelven mediante un algoritmo desarrollado por Bressa y col. (2001) el cual está incorporado en un bloque denominado VEL. El algoritmo se basa en evaluar las velocidades de reacción en cada nodo del mallado mediante un procedimiento adaptable automático. Dicho algoritmo fue concebido para sistemas de múltiples reacciones y fuertes limitaciones difusionales, particularmente cuando la localización de las zonas con altas velocidades de reacción no puede ser fácilmente detectada. El procedimiento automático de ajuste de la malla de nodos, es del tipo *h-adaptable*, es decir, el espaciado entre los nodos es modificable. Los criterios están basados en la estimación del error local de las velocidades de reacción de forma que, por adición o remoción de nodos, los errores pueden eventualmente acotarse dentro de ciertos valores límites prefijados.

8.10 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL REACTOR

En esta sección se describen los resultados obtenidos para las distintas condiciones evaluadas. Para facilitar la interpretación no se grafican los valores predichos correspondientes a cBE, tBE y BA.

En la Figura 8.2 se presenta el resultado de la simulación adoptando una concentración global molar de H_2 en el ingreso al reactor, $z_{H_2}^e$, de 1%. Este valor es el que corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para eliminar el total de las impurezas, BY y BD, en caso de no existir reacciones de hidrogenación de butenos.

Se puede observar que no es posible alcanzar la especificación ya que, a los $0,09 \text{ m}^3$ de lecho catalítico, se agota el H_2 con un contenido de 2000 ppm de BD, valor por encima de la especificación requerida.

En la Figura 8.3 se muestra la condición de diseño. La simulación del RTB se realiza contemplando un nivel de desactivación del catalizador como la que se espera al final de un ciclo de operación del mismo. De la misma manera a lo considerado para el reactor de membranas, se estimó que la desactivación provoca una reducción a un décimo de los valores de coeficientes cinéticos ($a=0,1$).

En particular para este caso el caudal de hidrógeno en la alimentación se calculó de modo tal que en la salida del reactor la concentración de hidrógeno sea igual a la especificación de impurezas, 10 ppm. Este criterio se aplica para evitar altas concentraciones de hidrógeno en la última parte del lecho que perjudican la selectividad del sistema. El valor del caudal de hidrógeno obtenido es de $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ que representa $z_{H_2}^e=2,80$.

Bajo esta consideración se llega a especificación con un volumen de reactor de 0,31 m³, observándose una relación $(x_{BE}^s / x_{BE}^e) = 0,902$, lo que indica un consumo neto de BE.

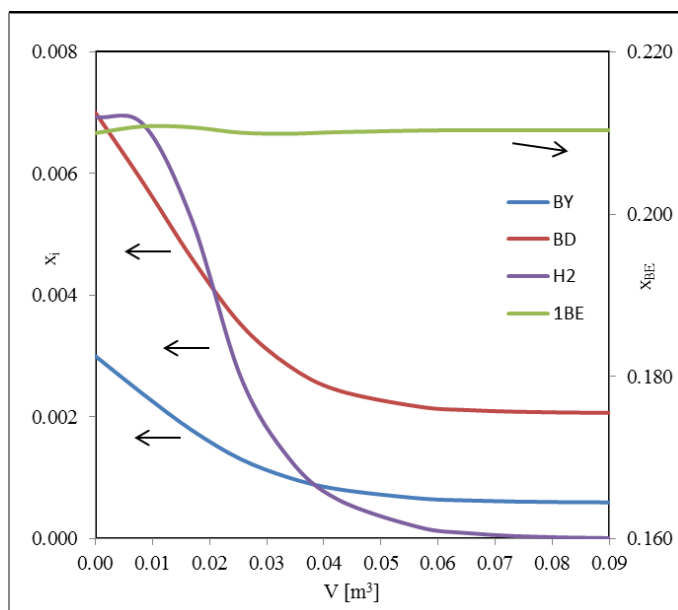


Figura 8.2 - Variación de las fracciones molares de BY, BD, BE e H₂ en función del volumen del RTB. Condiciones: $a=1,0$ y cantidad estequiométrica de H₂

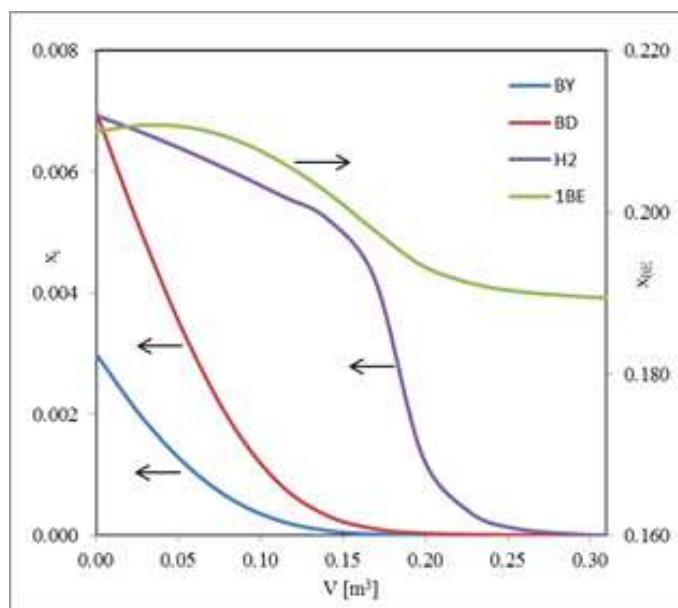


Figura 8.3 - Variación de las fracciones molares de BY, BD, BE e H₂ en función del volumen del RTB. Condiciones: $a=0,1$ y cantidad necesaria de H₂ para alcanzar la especificación de impurezas.

Durante el comienzo de la operación el catalizador tiene mayor actividad, esto genera que las resistencias a la transferencia de materia sean mayores lo que produce un deterioro en la selectividad. Por esta razón, para lograr un contenido de 10 ppm de impurezas en la salida, se debe alimentar al RTB con $\mathcal{Z}_{H_2}^e = 2,86$.

En la Figura 8.4 se observa que en estas condiciones para $0,18 \text{ m}^3$ del volumen del reactor diseñado el hidrógeno se ha consumido completamente. Por otro lado la relación (x_{BE}^s / x_{BE}^e) cae a un valor de $0,856$, valor menor que el caso de diseño lo que explica el mayor requerimiento de hidrógeno.

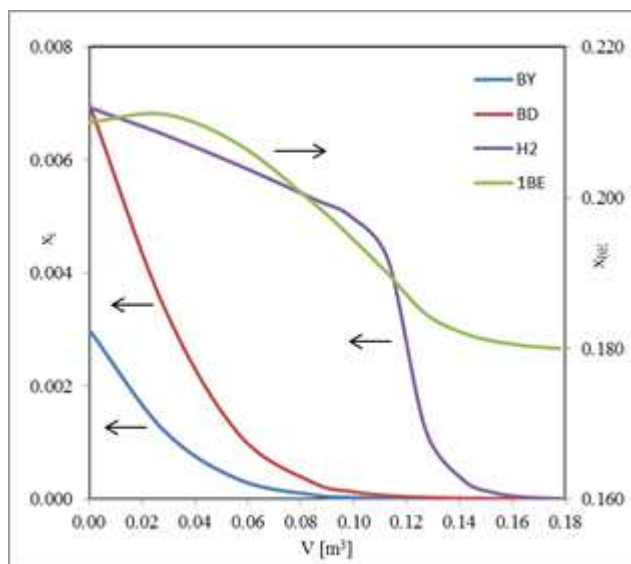


Figura 8.4 - Variación de las fracciones molares de BY, BD, BE e H_2 en función del volumen del RTB. Condiciones: $a=1,0$ y cantidad necesaria de H_2 para alcanzar la especificación de impurezas.

8.11 COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR *TRICKLE-BED* Y EL REACTOR DE MEMBRANA

En la Tabla 8.3 se presenta una comparación de las concentraciones de entrada y salida para el reactor de membrana tomados del caso de diseño del Capítulo 7 y para el RTB para la condición de diseño ($a=0,1$). Puede observarse que la concentración a la salida de BE informada en el reactor de membrana es $2,8\%$ superior a la de ingreso, mientras que en el RTB es $9,8\%$ menor. Esta diferencia muestra la mayor selectividad global del reactor de membrana hacia este compuesto, como consecuencia de la ausencia de resistencias a la transferencia de materia apreciables en el mismo.

Tabla 8.3 - Fracciones molares en las condiciones de entrada y salida para el RTB, RMC y en condiciones ideales.

	x_i^e	$x_i^{s \text{ id}}$	x_i^s RTB	x_i^s RMC
BE	0,210	0,218	0,189	0,216
cBE	0,130	0,130	0,136	0,131
tBE	0,360	0,362	0,367	0,362
BA	0,290	0,290	0,308	0,291

Para comparar la evolución de la selectividad en ambos sistemas se define la Selectividad del proceso, S_p :

$$S_p = \frac{(F_{BY}^c + F_{BD}^c) - (F_{BY} + F_{BD})}{(F_{H_2}^c - F_{H_2})} \quad (8.25)$$

En la Figura 8.5 se grafica S_p en función de las ppm de impurezas (BY+BD). Puede verse que en el RTB la selectividad es inferior y se deteriora en mayor medida conforme se eliminan las impurezas del sistema respecto al RMC.

Analizando los valores en el RTB se observa que la selectividad disminuye de forma aproximadamente constante hasta las 2000 ppm de impurezas, desde un valor inicial de 0,73 hasta 0,60. A partir de este punto la caída se acelera hasta llegar a un valor de 0,35 a la salida.

Respecto al RMC puede observarse que en la primera etapa de hidrogenación (hasta donde se produce el quiebre en la curva de la Figura 8.5) el valor de S_p se mantiene sin variaciones apreciables en 0,98. En la segunda etapa, la cual comienza con 4300 ppm de impurezas, la selectividad disminuye levemente desde 0,97 hasta un valor de 0,93 para 750 ppm de impurezas, a partir de este punto, de manera similar el RTB, la caída se acelera hasta alcanzar un valor de 0,81 a la salida. En el recuadro de la Figura 8.5 se grafica S_p a partir de las 200 ppm de impurezas hasta las 10 ppm de salida.

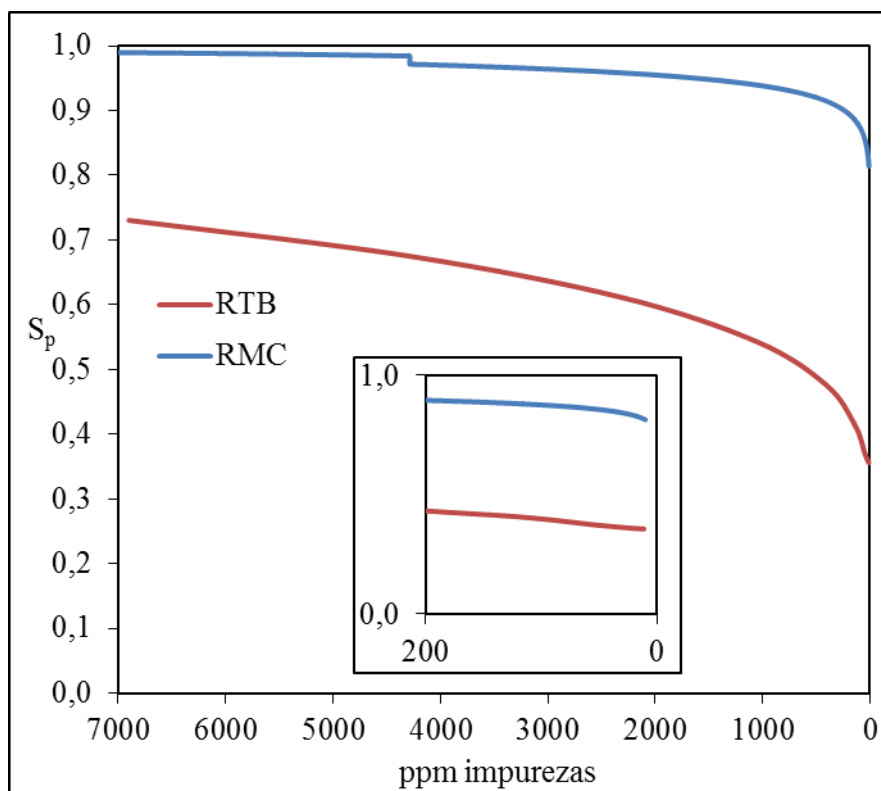


Figura 8.5 - Selectividad del proceso en función de las ppm de impurezas para el RTB y el RMC

En la Tabla 8.3, la columna identificada con x_i^{sid} corresponde a las concentraciones de salida considerando una situación ideal donde las reacciones de isomerización e hidrogenación de los butenos se encuentran totalmente inhibidas y las únicas reacciones que proceden son las hidrogenaciones de las impurezas, BY y BD, teniendo en cuenta para este último las proporciones de producción de los distintos isómeros del buteno a partir de las velocidades intrínsecas de reacción del catalizador informadas en el Capítulo 2.

A partir de la comparación de estas concentraciones con las obtenidas para ambos reactores puede observarse que las concentraciones de salida en el RMC resultan similares a las del caso ideal, en particular, la relación de concentraciones de salida para el BE es de 0,99 indicando la baja ocurrencia de las reacciones del BE en el RMC, mientras que en el RTB esta relación es de 0,87. Las concentraciones de salida de cBE, tBE y BA en el RTB son consecuentemente mayores, las relaciones de concentración de salida de estas especies respecto del caso ideal son de 1,04; 1,01 y 1,06 para el cBE, tBE y el BA respectivamente, indicando la ocurrencia tanto de las reacciones de hidrogenación como de isomerización en el reactor.

Asociado a la mayor selectividad del RMC se encuentra el menor requerimiento de hidrógeno con un caudal total 2,3 veces menor. El consumo de hidrógeno en el RTB se calcula considerando el exceso necesario debido a la menor selectividad y la condición de salida de 10 ppm de hidrógeno de acuerdo a lo explicado en la sección anterior, mientras que el consumo de hidrógeno en el RMC se calcula teniendo en cuenta los valores de saturación en la entrada y el criterio de una misma concentración de salida de hidrógeno para cada etapa como se explicó en el Capítulo 7 que determina la concentración de salida del mismo en la primera etapa.

Otro aspecto a comparar es la cantidad de catalizador requerida, en base a la masa de Pd necesaria, ya que el soporte del material catalítico difiere en ambos reactores. Teniendo en cuenta la porosidad del lecho del RTB y que para ambos reactores se consideró una misma concentración de material catalítico (0,2 %p/p), para el reactor de membranas se requieren 26,5 g de Pd mientras que para el RTB se necesitan 427,8 g, una cantidad 16 veces mayor.

Una cuestión adicional a mencionar se encuentra relacionada con las condiciones de presión y temperatura de entrada al reactor. La presión de operación fue seleccionada considerando un valor típico de una unidad de hidrogenación selectiva industrial actual que utiliza un RTB en el proceso. Respecto a la temperatura como se explicó en el Capítulo 6 puede hallarse un óptimo en función de la presión de operación seleccionada.

En general un aumento en la presión de operación genera un aumento en la concentración de hidrógeno en la fase líquida y, por lo tanto, un aumento en las velocidades intrínsecas de hidrogenación lo que genera una reducción en la masa de catalizador a utilizar. Sin embargo, experimentalmente en la Figura 4.11 y como se explicó en la sección 4.4 un aumento en la concentración de hidrógeno genera un

deterioro en la selectividad del RTB debido a la existencia de perfiles de concentración dentro del catalizador limitando la posibilidad de operar a mayores presiones.

Como puede observarse en la Figura 5.10 este comportamiento no fue observado experimentalmente en el RMC, adicionalmente como se analizó en la Tabla 6.8 las simulaciones realizadas tampoco muestran un deterioro de la selectividad con un aumento de la presión de operación.

Por esta razón podría analizarse la posibilidad de realizar la operación del RMC a mayores presiones donde el aumento de la actividad reduciría aún más la cantidad de catalizador requerida respecto al RTB. Adicionalmente un aumento suficiente de la presión podría reducir en número de etapas de hidrogenación necesarias en el RMC.

8.12 CONCLUSIONES

En este capítulo se realizó el modelado y simulación de un reactor *trickle-bed*. Se consideró al reactor adiabático, sin perfiles radiales de temperatura o composición y equilibrio líquido-vapor a lo largo del reactor. Por otro lado, en el modelado se despreció la dispersión axial.

Se desarrolló el procedimiento para el cálculo de los equilibrios líquido-vapor a lo largo del reactor, de las resistencias a la transferencia de materia entre la fase líquida y la superficie del sólido catalítico y se introdujo una aproximación para evaluar la resistencia a la transferencia de materia entre la interfase líquido-vapor y el seno del líquido para el hidrógeno. Luego se presentaron las ecuaciones de reacción-difusión a resolver en la capa activa del catalizador. A continuación, se presentaron los balances por componente y de energía a lo largo del reactor.

Las condiciones de entrada seleccionadas fueron iguales a las utilizadas para el Reactor de Membranas en el Capítulo 7. El caudal de H₂ se definió de modo que la concentración de hidrógeno a la salida del Reactor de *trickle-bed* sea de 10 ppm. Esta consideración fue hecha para no afectar la selectividad.

La resolución de los balances de reacción-difusión dentro de la capa activa de catalizador fue realizada utilizando el bloque VEL. Los balances de energía y por componente fueron resueltos con el paquete DDASAC.

Considerando un factor de actividad a de 0,10, similar al seleccionado para el RMC se obtiene un volumen de reactor de 0,31 m³, con 427,8 g de Pd para llegar a la especificación requerida de salida. El caudal de BE de salida es un 9,8% menor respecto al de entrada. La cantidad de catalizador requerida es 16 veces mayor a la del RMC, donde el caudal de salida de BE es 2,8% superior.

Estos resultados muestran las menores velocidades de reacción efectiva y selectividad global del RTB respecto al RMC debido a las resistencias a la transferencia de materia. Asociado a la mayor selectividad el caudal molar de hidrógeno requerido en el RTB es 2,3 veces superior al utilizado en las dos etapas del RMC.

APÉNDICE

CORRELACIONES EMPLEADAS EN LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETRO DE TRANSPORTE Y FLUIDODINÁMICOS

Para determinar el régimen de flujo en la entrada se recurre a mapas de flujo disponibles (Ranade y col., 2011) que arrojan una transición entre *trickle* y burbuja. Conforme se consume el hidrógeno a lo largo del reactor la reducción del caudal de vapor produce que el sistema evolucione hacia un régimen burbuja primero y finalmente a un flujo monofásico una vez que se agota el hidrógeno en fase vapor.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia de la interfase líquido-vapor hacia el seno del líquido y el área interfacial líquido-vapor se utilizaron las correlaciones desarrolladas por Lara Márquez (1992).

$$k_{H_2}^{lv} a_v^{lv} = 40 (D_{H_2}^l)^{0.5} \xi_{lv}^{0.5} \quad (8.26)$$

donde $D_{H_2}^l$ es el coeficiente de difusión del hidrógeno respecto a los hidrocarburos en fase líquida.

siendo:

$$a_v^{lv} = 2.36 \frac{(1-v^l/\varepsilon_L) \rho_l^{0.2} \xi_{lv}^{0.4}}{\sigma^{0.6}} \quad (8.27)$$

$$\xi_{lv} = \frac{1}{\varepsilon_L} (u_{sup}^l + u_{sup}^v) \Delta P_b + \frac{(u_{sup}^l \rho^l + u_{sup}^v \rho^v)}{\varepsilon_L} g \text{ las velocidades con } u \quad (8.28)$$

donde v^l es la viscosidad cinemática en la fase líquida, ρ^l y ρ^v son las densidades de la fase líquida y vapor respectivamente, σ es la tensión superficial, u_{sup}^l y u_{sup}^v son las velocidades superficiales de la fase líquida y vapor respectivamente y g es la aceleración de la gravedad.

El valor de la Pérdida de carga dinámica de la fase vapor (ΔP_b) fue calculado a partir de la correlación de Turpin y Hungtinton (1967).

$$\Delta P_b = \frac{2 f_{lv} (u_{sup}^v)^2 \rho^v}{d_h} \quad (8.29)$$

donde:

$$\ln f_{lv} = 8 - 1.12 \ln \omega - 0.079 \ln^2 \omega + 0.0152 \ln^3 \omega \quad (8.30)$$

con:

$$\omega = \frac{Re_v^{1.167}}{Re_l^{0.767}} \quad (8.31)$$

estando Re_v y Re_l calculados con d_h como longitud característica:

$$d_h = \frac{V_{\text{cat}}}{A_{\text{cat}}} \frac{\varepsilon_L}{1-\varepsilon_L} \quad (8.32)$$

Donde A_{cat} corresponde al área externa de la pastilla, V_{cat} es el volumen de la pasilla y ε_L es la porosidad del lecho.

El coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido fue calculado a partir de la correlación presentada por Lakota y Levec (1990):

$$\text{Sh} = 0.487 \text{Sc}^{1/3} (\text{Re}_1^*)^{0.495} \quad (8.33)$$

donde Re_1^* se define como:

$$\text{Re}_1^* = \frac{u_{\text{sup}}^l \rho^l d_p}{\eta^l} \frac{\varepsilon_L}{(1-\varepsilon_L)h_D} \quad (8.34)$$

siendo η^l la viscosidad en fase líquida, d_{cat} el diámetro de la pastilla de catalizador y h_D el hold up dinámico del reactor. El valor del hold up dinámico fue obtenido gráficamente de Lakota y Levec (1990).

CONCLUSIONES

Los procesos utilizados actualmente para la purificación industrial de corrientes de olefinas C4s, contaminadas con dienos y compuestos acetilénicos, se basan en la hidrogenación selectiva de las impurezas en reactores de lecho fijo. Cuando el objetivo del proceso es la obtención de 1-buteno de alta pureza, la concentración de impurezas debe llevarse al orden de las ppm reduciendo al mínimo las pérdidas de 1-buteno. Si bien los catalizadores comercialmente disponibles poseen alta actividad y selectividad intrínseca, aun a pesar de ser manufacturados comercialmente con una impregnación de tipo *egg-shell*, en las condiciones de operación presentan fuertes resistencias a la transferencia interna de materia que deterioran su desempeño. Estos problemas, dado que son intrínsecos de los reactores de lecho fijo, son de difícil solución.

En este contexto, resultó de interés la búsqueda de alternativas tecnológicas a los reactores de lecho fijo, en el marco de la intensificación de procesos. De esta forma, definido el sistema reactivo, se debía seleccionar el tipo de reactor y, a partir del mismo, determinar condiciones donde los sistemas alternativos presenten claras ventajas respecto a los convencionales.

El análisis bibliográfico permitió identificar numerosos trabajos experimentales donde se utilizaron con éxito reactores de membrana tipo *flow-through* en diferentes sistemas reactivos, demostrando que son una alternativa interesante a los sistemas reactivos convencionales y de aplicación en un proceso de hidrogenación selectiva. Este es un tipo particular de reactor de membrana, donde la corriente a procesar atraviesa totalmente la membrana de modo convectivo.

Dado que propuso estudiar un sistema innovador, con el fin de buscar sustituir al proceso utilizado actualmente a nivel industrial, este último debía tomarse como referencia indudable. De esta forma se podía tener un punto de comparación que permitiese asegurar las ventajas del nuevo sistema propuesto.

A efectos de disponer de información cinética del sistema de reacciones ocurrentes en el proceso de purificación de 1-buteno, se retuvo el que se considera el enfoque más completo obtenido en la bibliografía, que es el trabajo de Alves (2009). En este trabajo se realizaron ensayos experimentales utilizando un catalizador comercial tipo *egg-shell*. A partir del comportamiento observado durante los ensayos se presentó un mecanismo de reacción de etapas elementales, junto con las expresiones de las velocidades de reacción derivadas. El ajuste del conjunto de los parámetros intrínsecos asociados a estas expresiones fue realizado incorporando los efectos difusionales en el interior de la capa activa del catalizador.

Para llevar a cabo los estudios experimentales propuestos, se realizaron modificaciones en un sistema experimental existente, lo que permitió ensayar la hidrogenación de 1-

butino con las membranas catalíticas y un catalizador comercial molido, el mismo empleado por Alves (2009), para el rango de condiciones de interés.

El reactor diseñado para los ensayos del catalizador comercial molido permitió operar con una distribución uniforme de la mezcla reactiva sobre la sección del reactor, demostrando ser una alternativa eficiente a los reactores de laboratorio actualmente utilizados para realizar ensayos sobre polvos catalíticos.

Los ensayos realizados sobre el catalizador molido confirmaron la buena actividad y selectividad de los catalizadores comerciales disponibles para el sistema reactivo estudiado. El mecanismo de reacción propuesto por Alves (2009) resultó consistente con el comportamiento experimental observado en los ensayos. No se observó un deterioro de la selectividad con el aumento de la presión o la temperatura. Basados en la expresión de la velocidad de reacción del 1-butino presentada por Alves (2009), y modificando la funcionalidad respecto a la concentración de H_2 , se pudieron ajustar satisfactoriamente los resultados experimentales para todo el rango de presiones estudiado. Asimismo, empleando los parámetros cinéticos obtenidos e incorporando el transporte de materia en el interior de la partícula, lo que requirió la resolución de las ecuaciones de reacción-difusión en el interior de la pastilla, pudieron simularse con gran precisión resultados experimentales obtenidos por Alves (2009) empleando pastillas del catalizador *egg-shell* en su tamaño comercial.

Para la preparación de las membranas catalíticas se partió de una membrana inerte de alúmina anodizada que, como principal característica, presenta poros cilíndricos y rectos con diámetro uniforme, lo que las vuelve interesantes como soporte del material catalítico.

Las membranas fueron impregnadas con Paladio por el método de humedad incipiente. El procedimiento desarrollado permitió obtener, con buena reproducibilidad, membranas con una carga de catalizador y un diámetro de partícula catalítica comparables a las del catalizador comercial.

Los ensayos realizados sobre las membranas catalíticas arrojaron una actividad del orden de la del catalizador comercial molido, mientras que la selectividad fue equivalente (ligeramente superior). De la misma manera que para el catalizador molido no se observó un deterioro de la selectividad con el aumento de la presión o la temperatura. A partir de la misma expresión utilizada para el ajuste de los datos del catalizador molido se obtuvieron los parámetros cinéticos de la membrana. Los ensayos realizados pudieron ser simulados exitosamente a partir de los parámetros obtenidos en todo el rango de presiones ensayadas.

Para analizar el comportamiento de un reactor de membrana industrial se recurrió a la simulación del mismo. Considerando la similitud en el comportamiento de las membranas catalíticas y el catalizador comercial se utilizó el conjunto de expresiones propuestas por Alves (2009). Los valores empleados de presión, caudal y composición de la corriente de hidrocarburos a purificar corresponden a valores de un reactor industrial actualmente en operación.

En bibliografía se encontraron pocos trabajos sobre la simulación de reactores tipo *flow-through*. Los mismos en general utilizan modelos de flujo pistón, incorporando en algunos casos los efectos de la dispersión axial.

El modelado se realizó a partir de un planteo para flujo en medios porosos. Se llegó a expresiones que para el rango de diámetros de poro de interés se redujeron a ecuaciones equivalentes a las de flujo pistón con dispersión axial. A partir de una modificación en los coeficientes de transferencia se pudo simplificar estas ecuaciones a ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. La validez de esta simplificación fue corroborada en las condiciones de interés.

Para una primera etapa se consideró un reactor de membrana genérico que permitiese evaluar, a través de la simulación, el impacto de las variables de diseño y operativas sobre el comportamiento del reactor, identificados esencialmente en la masa de catalizador requerida y la selectividad. Los resultados obtenidos demostraron que el reactor opera de forma isotérmica y en condiciones de ausencia de resistencias a la transferencia de materia para cualquier fin práctico. Se propuso dividir al reactor en una serie de etapas, alimentando en cada una el caudal de H_2 necesario para saturar la corriente de hidrocarburos. Se verificó que existe una muy baja influencia de la presión y la temperatura sobre la selectividad, en concordancia con los resultados alcanzados en los ensayos experimentales. De acuerdo a lo esperado el aumento de la presión genera una reducción en la masa de catalizador y el número de etapas requeridas.

De las simulaciones realizadas se encontró puede minimizarse la masa de catalizador requerida seleccionando adecuadamente la temperatura de operación, el diámetro de poro y la concentración de salida de hidrógeno.

De los primeros resultados obtenidos se desprende que los valores de diámetros de poro que minimizan la cantidad de catalizador son mucho mayores a los encontrados en membranas de alúmina anodizada. Esta situación condujo a seleccionar para el diseño del reactor en condiciones de un proceso industrial membranas de alúmina sinterizada de geometría cilíndrica. Las mismas se ubican en una envoltura cilíndrica con un arreglo triangular que permite obtener un diseño más compacto. Para favorecer una distribución de flujo uniforme se elige un arreglo con dos entradas para la corriente, uno por cada extremo del lado interno de las membranas, estando la salida en la mitad de la envoltura.

Para la determinación de las características geométricas del arreglo de las membranas se realizó un modelado del flujo en las distintas partes del sistema: membrana, interior y exterior a las membranas. Dado que una distribución de flujo radial uniforme a lo largo de las membranas es la situación deseable, se tomó como criterio de diseño un desvío máximo de 10% de la misma. Con esta consideración se definieron las dimensiones geométricas principales de las membranas tubulares.

A partir de esta configuración se realizó el diseño de un reactor de membranas en condiciones similares a las de un reactor industrial en operación. Se consideró una situación de final de ciclo con una actividad del catalizador de un 10% de la inicial. En una pri-

mera etapa se buscaron los valores de temperatura, diámetro de poro y concentración de hidrógeno en la salida que minimizan el requerimiento de catalizador. Con estos valores se hallaron las dimensiones principales del reactor.

Para cumplir con la especificación requerida de impurezas a la salida son necesarias dos etapas de hidrogenación en serie, con inyección de hidrógeno intermedia.

El espesor obtenido es del orden de otras membranas encontradas en bibliografía que no mostraron problemas de fragilidad, por lo que las membranas tubulares no requieren un soporte adicional.

El análisis de la membrana operando en condiciones iniciales, cuando la actividad del catalizador es del 100%, mostró que la mayor actividad puede perjudicar la selectividad del sistema. Para evitar este problema se planteó reducir el caudal de hidrógeno en la segunda etapa, para luego ir aumentándolo conforme la membrana pierde actividad.

Con el objetivo de comparar el desempeño del desarrollo propuesto con el reactor utilizado actualmente a nivel industrial se realizó el modelado de un reactor de lecho fijo tipo *trickle-bed*, operando con el catalizador comercial en forma de pastillas *egg-shell*, con un diámetro de 2.3 mm y un espesor de capa activa de 237 μm .

Las condiciones de entrada son equivalentes a las del reactor de membrana. Para definir el caudal de la fase gaseosa para el caso de diseño se definió una concentración de salida del hidrógeno igual a de las impurezas en la salida. Se seleccionó un diámetro del reactor de 0.6 m, similar al de un reactor industrial en operación.

Las fases líquida y vapor fueron consideradas en equilibrio a lo largo del reactor. Se consideró flujo pistón para ambas fases fluidas. El modelo considera la variación de la temperatura a lo largo del reactor y la posibilidad de vaporización debido al aumento de la temperatura producto del calor de reacción.

De la comparación de los resultados obtenidos se destaca que el reactor *trickle-bed* requiere una cantidad de Paladio 16 veces mayor que la necesaria con el reactor de membranas. Adicionalmente la selectividad del reactor *trickle-bed* es menor, reduciendo el caudal molar de 1-buteno de salida un 9.8% respecto al de entrada, frente al aumento del 2.8% en el reactor de membranas. Por otro lado, el caudal de hidrógeno requerido es 2.3 veces mayor en el reactor *trickle-bed*.

El mejor desempeño del reactor de membrana respecto al reactor *trickle-bed*, tanto en actividad como en selectividad, es producto de la virtual ausencia de efectos difusionales en el mismo. La concentración de los reactivos sobre los sitios activos es igual a la del seno de la solución, permitiendo que se manifieste la actividad y selectividad intrínseca del catalizador. En el *trickle bed* los perfiles que se generan dentro de la capa activa del catalizador disminuyen la velocidad de reacción efectiva, pudiendo llegar a quedar una parte de la capa inactiva cuando el hidrógeno es el reactivo limitante. Con respecto a la selectividad, la disminución de la concentración de impurezas en el interior de los poros reduce su capacidad de inhibición y, hacia el final del reactor cuando las

impurezas se vuelven el reactivo limitante, pueden agotarse dentro de la capa activa quedando el resto de la misma libre para las reacciones de los butenos.

PERSPECTIVAS DE TRABAJOS FUTUROS

Confirmada la potencialidad del reactor de membranas industrial, resulta importante continuar avanzando en el conocimiento del sistema en diferentes aspectos.

Se consideran necesarios estudios experimentales adicionales, particularmente utilizando como compuestos iniciales al 1,3-butadieno y los butenos de manera de poder completar el estudio cinético del sistema.

Estos ensayos deberían realizarse dentro de un rango de temperaturas para poder determinar las energías de activación de los distintos parámetros cinéticos y los calores de adsorción.

En los ensayos experimentales utilizando 1-butino la selectividad de la membrana no se vio afectada por los cambios en la presión de operación. Además la simulación mostró una reducción en el número de etapas y la cantidad de catalizador requerido con la presión. A partir de esta observación resulta interesante realizar ensayos a mayores presiones.

También es interesante intentar obtener puntos experimentales con concentraciones del orden de las 10 ppm para las impurezas. Esto podría extenderse al catalizador comercial, para estudiar la capacidad de predicción de cinética seleccionada de bibliografía en este rango de concentraciones.

Por otro lado, se podría estudiar la desactivación del catalizador para estimar el tiempo de servicio de una carga de catalizador en un reactor industrial continuo.

Teniendo en cuenta que las membranas más adecuadas para el proceso son las membranas sinterizadas se debe adaptar el procedimiento de impregnación desarrollado. Se podría estudiar si la diferencia en el material de soporte tiene algún efecto sobre las propiedades catalíticas de las membranas.

Adicionalmente se puede aumentar la escala de ensayo utilizando una membrana tubular de las dimensiones definidas en esta tesis.

Finalmente, puede estudiarse si se produce alguna mejora en las propiedades catalíticas de la membrana cambiando el procedimiento de impregnación o agregando algún metal adicional como promotor.

NOMENCLATURA

a	factor de actividad
a_v	área específica [m^{-1}]
A	área [m^2]
c	concentración molar [$mol\ m^{-3}$]
C_p	capacidad calorífica por unidad de volumen [$J\ m^{-3}\ K^{-1}$]
C_{pm}	capacidad calorífica molar [$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$]
D	coeficiente de difusión molecular [$m^2\ s^{-1}$]
D	coeficiente de difusión molecular efectivo en las pastillas [$m^2\ s^{-1}$]
D_e	diámetro de la envolvente [m]
d_e	diámetro equivalente[m]
d_i	diámetro interno de la membrana [m]
d_p	diámetro de poro [m]
d_L	diámetro de lecho [m]
E_a	energía de activación [$J\ mol^{-1}$]
F	caudal molar [mol/s]
f	factor de corrección a la aproximación de Balakotaiah
f	factor de Fanning
f_a	fracción de capa activa del catalizador
f_i	fracción del caudal de saturación de hidrógeno
f_{Pd}	factor de relación de la concentración de Pd respecto al catalizador comercial
f_v	fracción de vapor molar
Gr	número de Graetz
h	coeficiente de transferencia de energía [$W\ m^{-2}\ K^{-1}$]
h_D	hold up dinámico del reactor
H	longitud de la membrana [m]
k	constante cinética por unidad de volumen de capa activa [$mol\ m^3\ capa\ activa\ s^{-1}$]

k	número de ensayo
k_f	conductividad [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
k_m	coeficiente de transferencia de materia [m s^{-1}]
\mathcal{K}	constante de equilibrio líquido vapor
K	constante de adsorción
K_η	constante de adsorción del complejo inactivo del BY
K^{eq}	constante de equilibrio químico
\mathcal{L}	coordenada dentro de la capa activa
L	espesor de la membrana [m]
L_{ac}	longitud de la capa activa de catalizador [m]
m	peso molecular [g mol^{-1}]
m_{cat}	masa de catalizador [kg]
m_{Pd}	masa de Pd en el Reactor de Membrana Catalítica [kg]
M	número de etapas de hidrogenación en serie
n	número de componentes
N	número de moles [mol]
N	flujo Molar [$\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$]
N^{corr}	relación para determinar la validez de la aproximación de Balakotaiah
N_m	número de membranas tubulares por etapa
Nu	nusselt
p	relación de paso entre las membranas
P	presión [kPa]
\overline{P}	vector de parámetros cinéticos
Pe	número de Pecklet
Pe_c	número de Pecklet para coeficiente de transferencia de calor
P_{H_2}	presión parcial de hidrógeno [bar]
q	volumen de solución extraída en cada muestra tomada [m^3]
q_I	calor intercambiado entre la membrana y el fluido [$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
q_c	calor transportado por el fluido convectivamente fuera de la membrana

	$[\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
q_r	calor de reacción $[\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
Q	caudal $[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
Q_r	caudal radial $[\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}]$
$\overline{Q_r}$	caudal radial medio $[\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}]$
r	velocidad de consumo de la especie i $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
r	velocidad de la reacción por unidad de volumen de capa activa de la reacción j -ésima $[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
R	velocidad de consumo de la especie i $[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
Re	número de Reynolds
R_v	relación entre el volumen de la última etapa respecto a la primera en el reactor de membrana
S	selectividad del sistema reactivo con butino a 1-buteno
S_{BE}	relación concentración de 1-buteno respecto a la inicial de 1-buteno
S_e	sección transversal $[\text{m}^2]$
Sh	número de Sherwood
S_{H_2}	selectividad del sistema al 1-buteno referido al hidrógeno
S_p	selectividad del proceso
t	tiempo $[\text{s}]$
t	paso $[\text{m}]$
T	temperatura $[\text{°C}]$
u	velocidad $[\text{m/s}]$
V	volumen $[\text{m}^3]$
V_1	volumen de mezcla reactiva $[\text{ml}]$
V_{act}	volumen de capa activa por unidad de masa de catalizador $[\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$
\overline{V}	volumen molar $[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$
w	caudal másico $[\text{kg/s}]$
w_{Pd}	concentración peso en peso del catalizador comercial
x	fracción molar en fase líquida
X	conversión
y	fracción molar en fase gaseosa

\bar{z} fracción molar global

LETRAS GRIEGAS

α	coeficiente estequiométrico
α_m	factor de resistencia de la membrana [N^{-1}]
Γ	perímetro mojado [m]
ΔH	entalpía de reacción [$J mol^{-1}$]
ΔH_η	entalpía de adsorción del complejo inactivo del BY [$J mol^{-1}$]
ΔP	pérdida de carga [kPa]
ε	porosidad
ε_R	rugosidad de la membrana [m]
η	viscosidad [$Pa s$]
θ	tiempo de residencia [s]
κ	viscosidad fraccional [$Pa s$]
λ	entalpía de vaporización [$J mol^{-1}$]
μ	potencial químico [$J mol^{-1}$]
ν	viscosidad cinemática [$m^2 s^{-1}$]
ξ	variable temporal continua para los ensayos [s]
ρ	densidad [$kg m^3$]
σ	tensión superficial [$N m^{-1}$]
τ	tortuosidad
Φ	fracción volumétrica
Φ_r	energía liberada por reacción química [$J s^{-1}$]
Φ_v	energía transferida por cambio de fase [$J s^{-1}$]
χ	fracción molar en la fase fluida en la zona adyacente a los sitios activos

SUBÍNDICES Y SUPERÍNDICES

0 valor inicial

*	modificado
∞	flujo laminar desarrollado
a	interno a la membrana
b	externo a la membrana
calc	calculado
cat	catalizador
corr	corregido
eq	equilibrio
E	número de ensayo
g	g-ésima reacción linealmente independiente
HC	hidrocarburos presentes en la mezcla
h	orden de la muestra
i	especie i
id	ideal
j	j-ésima reacción
k	especie k
l	líquido
ls	líquido-sólido
lv	líquido-vapor
L	lecho
m	etapa de hidrogenación en el reactor de membranas
n	número de componentes
obs	valor observado
opt	óptimo
ref	valor de referencia
s	salida
sup	superficial
t	total
v	vapor
w	superficie

ACRÓMINO

BE	1-buteno
AA	absorción atómica
BA	Butano
BD	1,3-butadieno
BY	1-butino
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C ₃	propano
C _{4s}	hidrocarburos de cuatro carbonos
cBE	cis-buteno
DEN _{H₂}	término de inhibición del hidrógeno
DEN _{HC}	término de inhibición del conjunto de los hidrocarburos adsorbidos
DRX	disfracción de rayos X
EDS	espectroscopía de dispersión de energía por rayos X
FID	detector de ionización de llama
FO	función objetivo
FTCMR	Flow-through catalytic membrane reactor
RMC	reactor de membranas catalíticas <i>flow-through</i>
iBE	isobutileno
LI	número de reacciones linealmente independientes
MR	micro-reactor
RLF	reactor de lecho fijo
RMC	reactor de membrana catalítica
SEM	microscopía electrónica de barrido
tBE	trans-buteno
TEM	microscopía electrónica de transmisión

BIBLIOGRAFÍA

- Adris, Alaa-Eldin M.; Grace, John R.; "Characteristics of Fluidized-Bed Membrane Reactors: Scale-up and Practical Issues", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4549-4556
- Adrover, E. "Diseño y simulación de reactores de membrana para la obtención y purificación de gas de síntesis", Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, (2012)
- Al-Dahan M. H., Larachi F., Dudukovic M. P., "High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 3292-3314
- Alfonso, M.J.; Menéndez, M.; Santamaría, J.; "Coupling of Consecutive Reactions in a Two-Layer, Flow-Through Catalytic Membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1058-1064
- Almandoz, M.C.; Pagliero, C.L.; Ochoa, N.A.; Marchese J.; "Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications", *Ceramics International*, 41 (2015) (5621–5633)
- Alves, J. A., "Cinética de la Hidrogenación Catalítica Selectiva de 1-Butino y 1,3-Butadieno en Presencia de n-Butenos", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (2009)
- Alves, J. A.; Bressa, S.P.; Martínez, O.M.; Barreto, G. F.; "Study of the Selective Catalytic Hydrogenation of 1,3-Butadiene in a Mixture of n-Butenes", *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1353-1365
- Alves, J.A.; Bressa, S.P.; Martínez, O.M.; Barreto, G.F.; "Kinetic Evaluation of the Set of Reactions in the Selective Hydrogenation of 1-Butyne and 1,3-Butadiene in Presence of n-Butenes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5849-5861
- Ancheyta, J., "Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining", J. Wiley (2011)
- Ardiaca, N.O.; Bressa, S.P.; Alves, J.A.; Martinez, O.M.; Barreto, G.F.; "Kinetic study of the liquid phase hydrogenation of 1,3-butadiene and n-butenes on a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 133 (2001) 527
- Ardiaca, N. O.; "Hidrogenación catalítica de hidrocarburos insaturados en fase líquida", Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (2002)
- Attow A., Boyer C., "Revue des Aspects Hydrodynamiques des Réacteurs Catalytiques Gaz-Liquide-Solide à Lit Fixe Arrosé", *Oil & Gas Sci. and Tech. – Revue de l'IFP*, 54 (1999) 29-66
- Balakotaiah, Vemuri; "Hyperbolic Averaged Models for Describing Dispersion Effects in Chromatographs and Reactors", *Korean J. Chem. Eng.*, 21(2004) 318-328

- Barreto, G. F.; "Reactores de Membrana y Transporte de Materia en Medios Porosos", Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 2015.
- Basile, Angelo (Editor); "Handbook of Membrane Reactors", Woodhead Publishing, Oxford, 2013.
- Basile, Angelo; Gallucci, Fausto; "Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection", Wiley, Reino Unido, 2011
- Bhave, Ramesh R.; "Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics and Applications", Van Nostrand Reinhold, 1991
- Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Derrien, M. L. y Leger, G., "Newest Hydrogenation Catalysts", *Hydrocarbon Processing*, 64, 51-59 (1985)
- Boitiaux, J. P.; Cosyns, J.; Derrien, M. L.; Leger, G.; "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", 35 (2) (1987a) (193-209)
- Boitiaux, J. P.; Cosyns, J.; Robert, E.; "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 (1987b) 145-168
- Bond, G. C.; Webb, G.; Wells, P.B.; Winterbottom, J. M.; "Patterns of Behaviour in Catalysis by Metals", *J. Catalysis*, 1 (1962) 74
- Bond, G. C.; Wells, P. B., "The Mechanism of the Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts", *Adv. Catal.*, 15 (1963) 91
- Bond, G. C.; Webb, G.; Wells, P. B.; Winterbottom, J. M.; "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.; Westerterp, K. R.; "Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene", *Chem. Eng. Process*, 32 (1993) 1-7
- Boudart, M.; Hwang, H. S.; "Solubility of Hydrogen in Small Particles of Palladium", *J. Catalysis*, 39 (1975) 44
- 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)

- Bressa, S.P.; Mariani, N.J.; Ardiaca, N.O.; Mazza, G.D.; Martínez, O.M.; Barreto, G.F.; “An algorithm for evaluating reaction rates of catalytic reaction networks with strong diffusion limitations”, *Computers and Chemical Engineering*, 25 (9-10), (2001) 1185-1198
- Bressa, S. P.; Martínez, O. M., Barreto, G. F.; “Kinetic study of the hydrogenation and hydroisomerization of the n-butenes on a commercial palladium/alumina catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 2081-2092
- Camposi, M.A., "Estudio de sistemas combinados de combustión catalítica de Compuestos Orgánicos Volátiles", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2012)
- Cho, So-Hye; Walther, Nolan D.; Nguyen, SonBinh T.; Hupp, Joseph T. “Anodic aluminium oxide catalytic membranes for asymmetric epoxidation”, *The Royal Society of Chemistry Chem. Commun.*, (2005) 5331–5333
- Chu, S. Z.; Wada, K.; Inoue S.; Isogai, M. ; Katsuta, Y.; Yasumori, A.; “Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization” *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) B384-B391.
- Dahl, S.; Fredenslund, S.; Rasmussen, P.; “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 (1991) 1936-1945
- Decker, S.; Frennet, A.; “Thermodynamic Parameter of H₂ Adsorption Criteria to Characterize Silica-Supported Palladium Catalyst”, *Catal. Lett.*, 46 (1997) 145
- Derrien M. L., "Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 27, 613–666 (1986).
- Diggle, J. W.; Downie, Thomas C.; Goulding, C. W., “Anodic oxide films on aluminum”, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 365-405
- Edgar, T. F.; Himmelblau, D. M.; “Optimization of Chemical Processes”, McGraw-Hill, Chemical Engineering Series, New York (1998).
- El-Zanati E.; Abdallah H.; “Esterification of Ethyl Hexanoic Acid Using Flow-Through Catalytic Membrane Reactor”, *Catalysis in Industry*, 7(2) (2015) 91–97
- Fritsch, Detlev; Randjelovic, Igor; Keil, Frerich; “Application of a forced-flow catalytic membrane reactor for the dimerisation of isobutene”, *Catalysis Today* 98 (2004) 295–308
- Froment, G., K. Bischoff, J. De Wilde, "Chemical Reactor Analysis and Design", Wiley (2011)
- Garcia-Vergara, S.J.; Habazaki, H.; Skeldon, P.; Thompson, G.E., “Tracer studies relating to alloying element behaviour in porous anodic alumina formed in phosphoric acid”, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 3175–3184

- Garcia-Vergara, S. J.; Molchan, I. S.; Zhou, F.; Habazaki, H. ; Kowalski, D.; Skeldon, P.; Thompson G. E., “Incorporation and migration of phosphorus species within anodic films on an Al-W alloy”, *Surf. Interface Anal.*, 43 (2011) 893–902
- Goetz, J.; Touroude, R.; Murzin, D. Y.; “Kinetics of Buta-1,3-diene Hydrogenation over 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst”, *Chem. Eng. Technol.*, 20 (1997) 138-143
- Graboski, M.; Daubert T.; “A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Systems Containing Hydrogen”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 (1979) 300-306
- Green D. W.; Perry, R. H.; “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, McGraw-Hill (2008)
- Gröschel, Lothar; Haidar, Rami; Beyer, Andreas; Cölfen, Helmut; Frank, Benjamin; Schomäcker, Reinhard; “Hydrogenation of Propyne in Palladium-Containing Polyacrylic Acid Membranes and its Characterization”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 9064-9070
- Guo, Shiwei; He, Benqiao; Li, Jianxin; Zhao, Quan; Cheng, Yu; “Esterification of Acetic Acid and Ethanol in a Flow-Through Membrane Reactor Coupled with Pervaporation”, *Chem. Eng. Technol.*, 37(3) (2014) 478–482
- Hsieh, H. P. “Inorganic Membrane Reactors”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 33:1-2 (1991) 1-70
- Hub, S.; Touroude, R.; “Mechanism of Catalytic Hydrogenation of But-1-yne on Palladium”, *Journal of Catalysis*, 114 (1988) 411-421
- Ilinitch, Oleg M.; Petrus Cuperus, F.; Nosova, Ludmila V.; Gribov, Evgeni N.; “Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance”, *Catalysis Today*, 56 (2000) 137–145
- Iliuta, I.; Thyron, F. C.; Muntean, O.; “Hydrodynamic Characteristics of Two-Phase Flow Through Fixed Beds: Air/Newtonian and non-Newtonian Liquids”, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (22) (2006) 526-537
- Itoh, Naotsugu; Tamura, Eisuke; Hara, Shigeki; Takahashi, Tomohiro; “Hydrogen recovery from cyclohexane as a chemical hydrogen carrier using a palladium membrane reactor”, *Catalysis Today*, 82 (2003) 119–125
- Jeng-Kuei , Chang; Chi-Min, Liao; Chih-Hsiung, Chen; Wen-Ta, Tsai, “Material characteristics and capacitive properties of aluminum anodic oxides formed in various electrolytes”, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 3364-3373
- Julbe, Anne; Farrusseng, David; Guizard, Christian; “Porous ceramic membranes for catalytic reactors—overview and new ideas”, *Journal of Membrane Science* 181 (2001) 3–20

- Keil, Frerich J.; Flügge, Uta, "High Performance Catalytic Tubular Membrane Reactors Owing to Forced Convective Flow Operation", *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Vezprém*, 33 (2005) 31-42
- Kerkhof, Piet J.A.M.; "A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model", *The Chemical Engineering Journal*, 64 (1996) 319-443
- Khassin, A.A.; Sipatrov, A.G.; Yurieva, T.M.; Chermashentseva, G.K.; Rudina, N.A.; Parmon, V.N.; "Performance of a catalytic membrane reactor for the Fischer–Tropsch synthesis", *Catalysis Today*, 105 (2005) 362–366
- Kiperman, S. L.; "Some problems of Chemical Kinetics in Heterogeneous Hydrogenation Catalysis", *Stud. Sci. Catal.*, 27, Cap. 1, Editor: L. Cerveny, Elsevier Publishers B. B., Amsterdam (1986)
- Kobayashi, Masayoshi; Togawa, Junya; Kanno, Tohru; Horiuchi, Jun-ichi; Tada, Kiyosi; "Dramatic innovation of propene epoxidation efficiency derived from a forced flow membrane reactor", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 303–307
- Koros, W. J.; Ma, Y. H., Shimidzu, T; "Terminology for Membrane and Membrane Processes", *Journal of Membrane Science* 120 (1996) 149-159.
- Kripylo, P.; Turek, F.; Hempe, K-D.; Kirmse, H.; "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) und Isopren", *Chem. Techn.*, 27 (1975) 675
- Lakota Ana, Janez, Levec, "Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Downward Two-Phase Flow" *AIChE Journal*, 36, 9 (1990) 1444-1448
- Llamas J. D.; "Etude expérimentale de la maldistribution des fluids dans un réacteur à lit fixe en écoulement co-courant descendet de gaz et de liquide", Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Lorraine, Francia (2009)
- Lambert, Christine K.; Gonzalez Richard D.; "Activity and selectivity of a Pd/ γ -Al₂O₃ catalytic membrane in the partial hydrogenation reactions of acetylene and 1,3-butadiene", *Catalysis Letters* 57 (1999) 1–7
- 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).
- Larachi, F.; Laurent, A.; Midoux, N.; Wild, G.; "Experimental Study of a Trickle-Bed Reactor Operating at High Pressure Drop and Liquid Saturation", *Chem. Eng. Sci.*, 46 (5/6) (1991) 1233-1246
- Larsen, B.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; "A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 2274-2286

- Li, Norman N.; Fane, Anthony G.; Ho, W. S. Winston; Matsura, Takeshi; “Advanced Membrane Technology and Applications”, Wiley, New Jersey, 2008.
- Liu G., Guo S., He B., Li J., Qian X., "Synthesis of butyl acetate in a membrane reactor in a flow-through mode", *Int. J. Chem. React. Eng.*, 14(2), 579-586 (2016).
- Lopes, J.P.; Alves, M.A.; Oliveira, M.S.N.; Cardoso, S.S.S.; Rodrigues, A.E.; “Internal mass transfer enhancement in flow-through catalytic membranes”, *Chemical Engineering Science*, 104 (2013) 1090–1106
- McClung, R.C. y Novalany, S., "Choosing a selective hydrogenation system", *PTQ*, 147-153, Autumn, (2002)
- Mendez, Franklin J.; Sanz, Oihane; Montes, Mario; Guerrac, Julia; Olivera-Fuentes, Claudio; Curbeloc, Susana; Brito, Joaquin L.; “Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts”, *Catalysis Today* 289 (2017) 151–161
- Meyer, E. F.; Burwell, R. L.; “The reaction between Deuterium and 1-Butyne, 1,2-Butadiene and 1,3-Butadiene on Palladium-on-Alumina Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2881
- Motamedhashemi M.M.Y., Egolfopoulos F., Tsotsis T., "Application of a flow-through catalytic membrane reactor (FTCMR) for the destruction of a chemical warfare simulant", *J. of Membrane Science*, 376, 119–131 (2011)
- Morsi, B.I.; Midoux, N.; Laurent, A.; Charpentier, J. C.; “Hydrodynamics and Interfacial Areas in Downward Cocurrent Gas-Liquid Flow Through Fixed Beds. Influence of the Nature of Liquid”, *Int. Chem. Eng.*, 22(1) (1982) 142-151
- Ouchaib, T.; Massardier, J.; Renouprez, A.; “Competitive Hydrogenation of Butadiene and Butene on Palladium and Platinum Catalyst”, *J. Catal.*, 119 (1989) 517-520
- Palacio Martínez, Laura; “Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas”, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2009)
- Piemonte, V., M. De Falco, A. Basile (Editores), "Sustainable Development in Chemical Engineering-Innovative Technologies", Wiley (2013)
- Purnama H., Kurr P., Schmidt A., Schomäcker R., Voigt I., Wolf A., Warsitz R., “ α -methylstyrene hydrogenation in a flow-through membrane reactor”, *AIChE J.*, 52 (8) (2006) 2805–2811
- Qin, Wu; Peng, Cheng; Lv, Ming; Wu, Jianqing; “Preparation and properties of high-purity porous alumina support at low sintering temperature”, *Ceramics International*, 40 (2014) 13741–13746
- Raghavan, K. V., B. M. Reddy (Editores), "Industrial Catalysis and Separations - Innovations for Process Intensification", CRC Press (2015)

- Rahman Garayhi, Abdul; Flügge-Hamann, Uta; Keil, ; Fredrich Johannes; "Modeling of Catalytic Membrane Reactors Operated with Liquids under Nonstationary Conditions", Chem. Eng. Technol., 1 (1998) 21-25
- Ranade, V. V.; Chaudhari, R. V.; Gunjal, P. R.; "Trickle Bed Reactors. Reactor Engineering & Applications", Elsevier (2011)
- Reay D.A., Ramshaw C., Harvey A.P., "Process intensification: engineering for efficiency, sustainability and flexibility". Waltham, MA: Butterworth-Heinemann, (2013)
- Reid, Robert C.; Prausnitz, Jhon M.; Poling, Bruce E.; "The properties of Gases & Liquids", Mc Graw-Hill, New York (1987)
- Reif, M.; Dittmeyer, R.; "Porous, catalytically active ceramic membranes for gas-liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept", Catalysis Today, 82 (2003) 3-14
- Santiago, M., F.Stuber, A.Fortuny, A.Fabregat, J.Font, "Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol", Carbon, 43, 21343145 (2005)
- Saracco, Guido; Specchia, Vito; "Catalytic Ceramic Filters for Flue Gas Cleaning. 2. Catalytic Performance and Modeling Thereof", Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 1480-1487
- Saroha, A. K.; Nandi, I.; "Trickle Bed Reactors", Reviews in Chem. Eng., 12 (3-4) (1996) 207-347
- Schmidt A., "A pore-flow-through membrane reactor for selective hydrogenation reactions", Doctoral Dissertation, Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin (2007).
- Schmidt, A.; Schomäcker, R; "Kinetics of 1,5-Cyclooctadiene Hydrogenation on Pd/ γ -Al₂O₃", Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 1677-1681
- Schmidt A., Wolf A., Warsitz R., Dittmeyer R., Urbanczyk D., Voigt I., Fischer G., Schomäcker R., "A pore-flow-through membrane reactor for partial hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene", AIChE J., 54 (1) (2008) 258-268
- Seth, Deepyaman; Sarkar, Amitava; Ng, Flora T. T.; Rempel, Garry L.; "Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in mixture with isobutene on a Pd/ α -alumina catalyst in a semi-batch reactor", Chemical Engineering Science 62 (2007) 4544-4557
- Shqau , K.; Mottern, M. L.; Yu, D.; Verweij, H.; "Preparation and Properties of Porous α -Al₂O₃ Membrane Supports", J. Am. Ceram. Soc., 89 (6) (2006) 1790-1794
- Sie, S. T.; Krishna, R.; "Process Development and Scale Up: III Scale-Up and Scale Down of Trickle Bed Processes", Rev. Chem. Eng., 14 (1998) 3
- Sirkar, K.K., P.V.Shanbhag, A. S. Kovvali, "Membrana in a Reactor: A Functional Perspective", Ind. Eng. Chem. Res., 38, 3715-3737 (1999)

Soltani, S., Sahimi M., Tsotsis, T., "Catalytic membrane reactors" en Encyclopedia of membrane Science and Technology, E.M.V.Hoeck, V.V. Tarabara (Editores), Jahn Wiley (2013)

Stair, P. C.; Marshall, C.; Xiong, G.; Feng, H; Pellin, M.J.; Elam, J.W.; Curtiss, L.; Iton, L.; Kung, H.; Kung, M.; Wang, H.-H.; "Novel, uniform nanostructured catalytic membranes", Topics in Catalysis, 39 (2006) 3–4

Stankiewicz, A., J.A.Moulijn (Editores), "Re-Engineering the Chemical Processing Plant-Process Intensification", Marcel Dekker (2004)

Stewart, W.E.; Caracotsios, M.; Sørensen, J.P.; "Parameter Estimation from Multiresponse Data", AIChE J., 38 (1992) 641-650

Tanaka, K.; Yoshikawa, R.; Ying, C.; Kita, H.; Okamoto, K. I.; "Application of zeolite membranes to esterification reactions", Catalysis Today, 67 (1-3) (2001) 121-125

Taulament, M. J.; "Fenómenos de Transporte y reacción química en lechos fijos. Influencia de la forma del relleno catalítico", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (2001)

Thompson, G. E.; Wood, G.C., "Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films", Treatise on Materials Science and Technology Volume 23, ACADEMIC PRESS , INC.,1972

Torres, M.; López, L.; Domínguez, J.M.; Mantilla, A.; Ferrat, G.; Gutierrez, M.; Maubert, M.; "Olefins catalytic oligomerization on new composites of beta-zeolite films supported on α -Al₂O₃ membranes", Chemical Engineering Journal 92 (2003) 1–6

Tsotsis, T. T.; Champagnie, A. M.; Vasileiadis, S. P.; Ziaka, D.; Minet, R. G.; "The enhancement of reaction yield through the use of high temperature membrane reactors", Separation Science and Tehcnology, 28 (1993) 397-422

Turpin, J. L.; Huntington, R. L.; "Prediction of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed beds", AIChE Journal, 13 (6) (1967) 1196-1202

Urbanczyk, D.; Dittmeyer R.; Wolf, A.; Warsitz, R.; Fischer, G.; Voigt, I.; "Evaluation of porous catalytic membranes operated in pore-flow-through mode for hydrogenation of α -methylstyrene", Asia-Pacific J. of Chemical Eng., 5, 12–25 (2010).

Uygur, H.; Atalay, S.; Savasci, T.; "Kinetics of Liquid Phase Selective Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in C₃ Streams", J. of Chemical Engineering of Japan, 31 (1998) 178

Uzio, D.; Peureux, J.; Giroir-Fendler, A.; Torres, M.; Ramsay, J.; Dalmon, -A.; "Platinum/ γ -Al₂O₃ catalytic membrane: Preparation, morphological and catalytic characterizations", Applied Catalysis, A96 (1993) 83-91

Vasudevan, S.; "Obtention et Etudes de Catalyseurs Palladium Supporté a Dispersions Elevées. Proprietés Particulieres et Comportement en Hydrogenation d`Hydrocarbures

Olefiniques, Diolefiniques et Acetyleniques, PhD. Tesis, L'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, France (1982)

Vergel, C., Euzen, J.P., Trambouze, P., Wauquier, J.P., "Two-phase Catalytic Reactor, Influence of Hydrodynamics on Selectivity", *Chem. Eng. Sci.*, 50 (1995) 3303-3312

Vincent, Matthew J.; Gonzalez, Richard D.; "A Langmuir-Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by the sol-gel method", *Applied Catalysis A: General*, 217 (2001) 143–156

Vincent, Matthew J.; Gonzalez, Richard D.; "Selective Hydrogenation of Acetylene through a Short Contact Time Reactor", *AIChE Journal*, 48 (2002) 1257-1267

Webb, G.; "Hydrogenation of Alkenes and Alkynes and Related Reactions Catalysed by Metals and Metal Complexes", *Catalysis*, 2 (1980) 145-175

Wehbe, Najah; Guilhaumea, Nolven; Fiaty, Koffi; Miachona, Sylvain; Dalmona, Jean-Alain; "Hydrogenation of nitrates in water using mesoporous membranes operated in a flow-through catalytic contactor", *Catalysis Today*, 156 (2010) 208–215

Weimer, C.; Reinig, D.; Gobel, S.; Arnold, H.; Gaube, J.; "Kinetics Studies of Selective Hydrogenation of 1,3-cyclo-octadiene and 1,3-butadiene", *Proceeding DGMK Conference, Kassel-Germany* (1993)

Westermann T., "Flow-through membrane microreactors for intensified heterogeneous catalysis", *Doctoral Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen* (2009).

Westermann, Thomas; Kretschmar, Eva; Pitsch, Fee; Melin, Thomas; "Heat transfer and temperature profiles in flow-through catalytic membrane reactors", *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 371–379

Westermann T., Melin T., "*Flow-through catalytic membrane reactors—Principles and applications*", *Chemical Engineering and Processing* 48, 17–28 (2009).

Westermann, Thomas; Kopriva, Nicole; Schröder, Alexander; Melin, Thomas; "Effective dispersion model for flow-through catalytic membrane reactors combining axial dispersion and pore size distribution", *Chemical Engineering Science* 104 (2010) 1090–1106

Zeng, Y.; Y.S. Lin, Y. S.; Swartz, S.L.; "Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane", *Journal of Membrane Science*, 150 (1998) 87-98

Zhou, F.; LeClere, D. J.; Garcia-Vergara, S. J.; Hashimoto, T.; Molchan, I. S.; Habazaki, H.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. "Incorporation and Migration of Phosphorus Species in Anodic Alumina Films Containing Tungsten Tracer Layers", *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) C437-C443

Ziegler, Silke; Theis, Juliane; Fritsch, Detlev; “Palladium modified porous polymeric membranes and their performance in selective hydrogenation of propyne”, *Journal of Membrane Science* 187 (2001) 71–84