

Predicción de propiedades termofísicas en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. (I) Propiedades termodinámicas

Mirleth J. Rodríguez, Susana Curbelo y Claudio Olivera-Fuentes*
Grupo TADiP, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia,
Universidad Simón Bolívar, AP 89000. Caracas 1080, Venezuela.

Recibido: 04-05-12 Aceptado: 06-12-13

Resumen

Se evaluaron las predicciones del equilibrio líquido-vapor de mezclas hidrógeno-solvente usando ecuaciones de estado cúbicas con las reglas de mezcla de Van der Waals, y varias funciones de cohesión y parámetros de interacción binaria propuestos en la literatura. La ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera reprodujo mejor los datos experimentales reportados en la literatura, por lo cual se recomienda para predecir los equilibrios de fases de los sistemas involucrados en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. Se sugiere así mismo el uso de este modelo para estimar las entalpías de las fases y densidades de las mezclas gaseosas, y del método de Hankinson y Thomson (COSTALD) para predecir las densidades de las mezclas líquidas. Como aplicación, se estudió la influencia de benceno, tolueno y hexano como solventes sobre el rendimiento del proceso de hidrogenación, encontrándose que ambos compuestos aromáticos ayudan a reducir el consumo de hidrógeno, y aumentan la selectividad hacia el producto deseado de la reacción, 1-buteno.

Palabras clave: hidrogenación selectiva, butadieno, equilibrio líquido-vapor, ecuación de estado, estimación de propiedades termodinámicas.

Prediction of thermophysical properties in the selective hydrogenation of 1,3 butadiene. (I) Thermodynamic properties

Abstract

The vapor-liquid equilibrium of hydrogen-solvent mixtures was predicted using cubic equations of state with Van der Waals mixing rules and several cohesion functions and binary interaction parameters proposed in the literature. The Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state gave the closest reproduction of the experimental data and is therefore recommended for the prediction of phase equilibria of the mixtures involved in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene. It is suggested that this model be used to estimate also the enthalpies of both phases and the densities of the gaseous mixtures, with liquid densities obtained from the Hankinson and Thomson (COSTALD) method. The effect of hexane, benzene and toluene as solvents on the

* Autor para la correspondencia: mjrodriguez@usb.ve

yield of the 1,3-butadiene hydrogenation process was studied. It was found that both aromatic compounds help lower the hydrogen consumption and increase the selectivity toward the desired reaction product, 1-butene.

Keywords: Selective hydrogenation, butadiene, vapor-liquid equilibrium, equation of state, thermodynamic property estimation.

I. Introducción

La reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno (BD) involucra la conversión de la diolefina a 1-buteno (1BE), siendo deseable un mínimo de pérdida de éste por isomerización a *cis*- y *trans*-2-buteno (c-2BE, t-2BE) o por hidrogenación completa a n-butano (BA). Cuando la reacción se efectúa en fase gas, se presentan problemas de desactivación del catalizador a causa del incremento de la temperatura. Para disminuir estos problemas, se ha estudiado la reacción en fase líquida, en presencia de un solvente cuyo rol es promover la absorción del hidrógeno y ayudar a la remoción de los productos depositados sobre la superficie del catalizador. En esta modalidad, la temperatura de operación es baja (290-330 K) y hay tres fases presentes dentro del reactor: reactivos, productos y solvente en fases líquida y vapor, y catalizador en fase sólida. Los solventes de los cuales se espera mayor selectividad hacia 1BE son el benceno y el tolueno, que se adsorben en los sitios activos del catalizador y por la planaridad de anillo aromático interfieren con las reacciones no deseadas.

Para modelar el proceso, es necesario conocer la cinética de las diversas reacciones involucradas, y las propiedades de las fases bajo las condiciones de operación. Diversos mecanismos de reacción y expresiones cinéticas han sido propuestos en la literatura con base en estudios experimentales con distintos catalizadores (1-6). En cambio, no se encuentran datos reportados sobre las propiedades termofísicas de las mezclas C4 (BA, 1-BE, c-2BE, t-2BE y BD) con hidrógeno y solvente, por lo cual deben ser estimadas a partir de modelos teóricos. El objetivo del presente trabajo es comparar modelos

para la predicción de las propiedades termodinámicas (densidades, entalpías y equilibrios de fases líquido-vapor), y seleccionar aquéllos que se consideren más confiables para ser incorporados en simulaciones del proceso de hidrogenación selectiva de BD. Como una aplicación directa de este análisis, se evalúan los desempeños de benceno y tolueno como solventes, en términos de la selectividad predicha para un reactor ideal de flujo pistón.

I.A. Ecuaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones de estado (EdE) cúbicas son ampliamente utilizadas para predecir los equilibrios entre fases fluidas, ya que, pese a su simplicidad algebraica, proporcionan estimados consistentes y precisos con solo un reducido número de parámetros ajustados expresamente para los componentes y mezclas en estudio. Para mezclas de hidrocarburos se ha propuesto una amplia variedad de EdE cúbicas en la literatura (7); las más usadas en ingeniería se pueden representar de modo general como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha}{v^2 + k_1 b v + k_2 b^2} \quad [1]$$

donde P es la presión, T la temperatura, v el volumen molar y R la constante universal de los gases. Este tipo de EdE emplea dos parámetros propios de cada sustancia pura: el parámetro de atracción a y el parámetro de covolumen b , de los cuales sólo el primero depende de la temperatura y toma el valor característico a_c a la temperatura crítica T_c . Las constantes a_c y b se obtienen comúnmente de las propiedades críticas del fluido:

$$\alpha_c = \Omega_{ac} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad [2]$$

donde los valores de Ω_{ac} y Ω_b dependen a su vez de las constantes universales k_1 y k_2 que caracterizan a cada EdE. Por ejemplo, la asignación $k_1 = 1$, $k_2 = 0$ genera EdE cúbicas de tipo Redlich-Kwong, incluyendo la forma original RK (8) y las modificaciones de Soave, RK-S (9) y de Gibbons y Laughton (10), en tanto que $k_1 = 2$, $k_2 = -1$ define las de tipo Peng-Robinson, como la versión original PR (11) y la modificada por Stryjek y Vera, PR-SV (12).

En la ec. [1], α es la función de cohesión que depende de la temperatura reducida T_r . Se han propuesto numerosas formas de esta función para la predicción del equilibrio de fluidos polares y no polares. Las expresiones estudiadas en este trabajo se muestran a continuación:

Soave (S) (9, 11):

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \quad [3]$$

Gibbons-Laughton (GL) (10):

$$\alpha(T_r) = 1 + m(T_r - 1) + n(\sqrt{T_r} - 1) \quad [4]$$

Stryjek-Vera (SV) (12):

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) + n(1 - T_r)(0.7 - T_r)\right]^2 \quad [5]$$

donde las funciones para calcular los valores de m y n son características de cada EdE.

Para mezclas, los parámetros a y b se hacen funciones de la composición a través de las llamadas reglas de mezclado. Las más ampliamente usadas en cálculos de ingeniería, por su simplicidad y adecuación para compuestos no polares o de baja polaridad, son las reglas de van der Waals (13):

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad [6]$$

siendo x las composiciones en fracción molar, y k_{ij} los parámetros de interacción binaria. Para modelar la hidrogenación de BD, Seth y col. (5) usaron la EdE RK con las ecs. [3] y [6] con parámetros de interacción específicos de sistemas con hidrógeno (14). Galiasso Tailleux y col. (6) utilizaron la EdE PR sin dar detalles de la función de cohesión o reglas de mezclado; de hecho, no incorporaron la EdE propiamente tal en su modelo del reactor, sino un polinomio empírico ajustado a valores calculados con un simulador comercial. Alves *et al.* (1, 2) y Ardiaca *et al.* (3) usaron la EdE RK con función de cohesión y reglas de mezclado notablemente más complejas, apropiadas más bien para compuestos fuertemente polares.

En el presente trabajo, se compararon solamente alternativas basadas en las ecs. [1]-[6], que son adecuadas para mezclas de hidrocarburos (15). De hecho, los parámetros de interacción entre hidrocarburos pueden aproximarse a cero (16, 17). Se ha sugerido que lo mismo es válido para las interacciones H_2 -hidrocarburo (17), pero ello parece dudoso dada la asimetría de estos pares moleculares. Diversos autores (14, 18, 19) han obtenido parámetros óptimos no nulos para estos casos, y los han presentado en forma de correlaciones que serán también comparadas y evaluadas en el presente estudio.

I.B. Predicción de propiedades termodinámicas

I.B.1. Determinación de entalpías

Usando EdE cúbicas, la entalpía se calcula para ambas fases como una suma de dos contribuciones:

$$H = H^{GI} + H^R \quad [7]$$

donde los superíndices GI y R representan las propiedades de gas ideal y residuales, respectivamente. Para la EdE PR con las reglas de mezclado de la ec. [6] la expresión para la entalpía residual es:

$$H^R = RT \left[Z - 1 - \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(1 - \frac{d \ln a}{d \ln T} \right) \right) \times \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \right] \quad [8]$$

donde

$$Z = \frac{Pv}{RT}, \quad A = a \frac{P}{(RT)^2}, \quad y \quad B = b \frac{P}{RT} \quad [9]$$

I.B.2. Determinación de densidades

Las EdE cúbicas han sido empleadas con buenos resultados para el cálculo de volúmenes específicos de gases y sus mezclas. Para líquidos, en cambio, las EdE cúbicas predicen densidades menores que las reales, ya que hay un error sistemático asociado a la predicción incorrecta del volumen crítico. Se recomienda por ello emplear técnicas de estimación independientes para las densidades de líquidos. Spencer y Danner (RSD) (20) modificaron la ecuación de Rackett y obtuvieron una correlación para estimar densidades de mezclas líquidas de hidrocarburos con errores menores a 1% con respecto a los datos experimentales. Hankinson y Thomson (21) proponen una correlación para estimar densidades de líquidos con errores menores a 1,4% para mezcla de hidrocarburos.

II. Metodología

II.A. Equilibrio de fases

Las ecuaciones de estado se evaluaron en función de su capacidad para reproducir los datos experimentales de solubilidad del H₂ en hexano (22), benceno (23) y tolueno (24). Se realizaron cálculos de separación “flash” para determinar las composiciones de líquido y vapor a cada T y P experimental, aplicando las EdE RK-S (9) y PR (11) con parámetros de interacción binaria calculados por la correlación de Moysan y col. (14).

Se compararon además, las predicciones de los equilibrios usando la EdE PR (11) con los parámetros de interacción calculados con las correlaciones de Moysan y col. (M) (14), Valderrama *et al.* (VC) (18) y Valderrama y Reyes (VR) (19).

Finalmente, se determinó la influencia de las funciones de cohesión (ecs. [3]-[5]) sobre la predicción del equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias H₂-solvente, usando la EdE PR (11). El parámetro característico m en la función de Soave (ec. [3]) depende sólo del factor acéntrico de cada componente (9, 11). Para los parámetros m y n de las funciones de cohesión SV y GL se usaron los valores óptimos obtenidos por Figueira y col. (25).

II.B. Elección del solvente para hidrogenación

Se comparó la selectividad de la reacción de hidrogenación usando benceno, tolueno y hexano como solventes, a fin de determinar el más adecuado desde este punto de vista, haciendo una simulación de un reactor ideal de flujo pistón en lecho fijo a 313 K y 1000 kPa, con una cinética publicada en la literatura (4) (tabla 1) y una alimentación típica al proceso (0,06 molar de BD, 0,36 molar de 1BE y 0,58 molar de BA) (6). Los equilibrios de fase se calcularon con la EdE PR-SV con los parámetros de interacción más apropiados para cada solvente.

II.C. Propiedades termodinámicas

Se calcularon las propiedades termodinámicas a la presión de operación del reactor (1000 kPa), en un rango de temperaturas entre 313 K y 340 K con las composiciones de equilibrio previamente determinadas a lo largo del mismo. Por tratarse de mezclas reactivas, para el cálculo de entalpías se usaron las ecs. [7]-[9] y los estados de referencia se tomaron como las entalpías estándares de formación de los componentes a 298,15 K y 1 bar.

Tabla 1
Modelo cinético propuesto por Ardiaca *et al.* (3) para la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno

Expresión	Constantes
$r_1 = \frac{k_1 x_{BD} (x_{H_2})^{1/2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}}$	$k_1 = 4,14 \pm 5,31 \times 10^{-1}$
$r_2 = \frac{k_2 x_{BD} (x_{H_2})^{1/2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}}$	$k_2 = 3,44 \times 10^{-3}$
$r_3 = \frac{k_3 x_{BD} (x_{H_2})^{1/2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}}$	$k_3 = 8,31 \times 10^{-1} \pm 1,43 \times 10^{-1}$
$r_4 = \frac{k_4^I x_{1BE} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{A_{H_2}}} + \frac{k_4^{II} x_{1BE} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}}$	$k_4^I = 3,44 \times 10^{-1} \quad k_4^{II} = \frac{k_5 k_8}{k_9}$
$r_5 = \frac{k_5 x_{cBE} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2}} \quad r_6 = \frac{k_6 x_{iBE} x_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}}$	$k_6 = \frac{k_5 k_8}{k_7 K_9^{eq}}$
$r_7 = \frac{k_7 (x_{H_2})^{1/2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \left[x_{1BE} - \frac{x_{cBE}}{K_7^{eq}} \right]$	$k_7 = 1,35 \times 10^{-1}$
$r_8 = \frac{k_8 (x_{H_2})^{1/2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \left[x_{1BE} - \frac{x_{iBE}}{K_8^{eq}} \right]$	$k_8 = 8,45 \times 10^{-1} \pm 9,84 \times 10^{-2}$
$r_9 = \frac{k_9 (x_{H_2})^{1/2}}{DEN_{HC} DEN_{B_{H_2}}} \left[x_{c1BE} - \frac{x_{iBE}}{K_9^{eq}} \right]$	$k_9 = 2,84 \times 10^{-1}$
$DEN_{HC} = 1 + K_{BD}^{ad} x_{BD} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE} + K_{cBE}^{ad} x_{cBE} + K_{iBE}^{ad} x_{iBE}$	$K_{BD}^{ad} = 1067 \pm 185$
$DEN_{H_2} = \left[1 + (K_{H_2}^{ad} x_{H_2})^{1/2} \right]$	
$DEN_{A_{H_2}} = DEN_{H_2} \left[1 + \alpha (K_{H_2}^{ad} x_{H_2})^{1/2} \right]$	$\alpha = 0$
$DEN_{B_{H_2}} = DEN_{H_2} \left[1 + \beta (x_{H_2})^{1/3} \right]$	$\beta = \frac{k_5}{k_9 (1 + k_7/k_8) + k_7/K_7^{eq}}$

Se usó la ecuación PR-SV para determinar la densidad de la mezcla de gas. Para la fase líquida se usaron los modelos de Spencer y Danner (RSD) (20) y Hankinson y Thomson (COSTALD) (21) y sus predicciones se compararon con valores obtenidos de la base de datos DIPPR (26).

III. Resultados y discusión

III.A. Comparación de las ecuaciones de estado en la predicción de los equilibrios de fases H₂-solvente

Se compararon las predicciones de los equilibrios H₂-solvente usando ecuaciones de estado cúbicas los resultados se muestran en la tabla 2. Para fines ilustrativos, se incluyen también las composiciones predichas mediante la versión original RK (8), que utiliza una función de cohesión universal no orientada hacia la predicción óptima del equilibrio de fases fluidas. Claramente, las EdE RK-S y PR reproducen las conductas experimentales mucho más fielmente que la

RK; se puede concluir por ello que esta última ecuación es inadecuada, y se la descarta para el resto del trabajo.

En el caso de la mezcla H₂-benceno, usando las EdE RK-S y PR se obtienen errores de predicción inferiores a 4% en las composiciones del líquido, y a 1,3% en las del vapor, para todas las presiones. Las diferencias entre los resultados de ambas EdE son pequeñas, siendo la RK-S levemente superior. En cambio, para la mezcla H₂-tolueno, las predicciones de PR son ligeramente mejores que las de RK-S para presiones por debajo de 5 MPa, con errores menores a 8% en las composiciones de líquido, y a 2% en las del vapor. Finalmente, para la mezcla H₂-hexano se obtienen errores algo más altos que para las anteriores (aunque inferiores a 11%), siendo preferibles las predicciones con la EdE PR. No se realizaron comparaciones de las composiciones del vapor para esta mezcla, ya que los estudios experimentales no reportan estos valores.

Puesto que la hidrogenación industrial se desarrolla a presiones entre 1 y 3 MPa,

Tabla 2
Predicción de las fracciones molares de H₂ en el vapor de las mezclas H₂-solvente usando diferentes EdE cúbicas

Sistema H ₂ -benceno (433,15 K)				
P(MPa)	Connolly (21)	RK	RK-S	PR
2,094	0,6147	0,5075	0,6209	0,6214
3,238	0,7376	0,6638	0,7463	0,7447
5,212	0,8285	0,7769	0,8359	0,8325
9,018	0,8897	0,8572	0,8993	0,8944
11,511	0,9081	0,8812	0,9182	0,9130
Sistema H ₂ -tolueno (461,85 K)				
P(MPa)	Simnick <i>et al.</i> (22)	RK	RK-S	PR
2,027	0,6674	0,5245	0,6572	0,6577
3,030	0,7678	0,6656	0,7642	0,7627
5,036	0,8425	0,7843	0,8527	0,8494
10,112	0,9064	0,8772	0,9214	0,9165
15,187	0,9284	0,9080	0,9444	0,9390

la EdE PR aparece como una buena opción para predecir el equilibrio líquido-vapor de las mezclas H₂-solvente. En lo sucesivo se usó esta ecuación de estado para las predicciones del equilibrio de los sistemas involucrados.

III.B. Comparación de los modelos para los parámetros de interacción binaria

Los parámetros de interacción calculados con las correlaciones estudiadas y los correspondientes resultados de la EdE PR se muestran en la tabla 3. Se puede observar que la elección del modelo para k_{ij} no tiene influencia apreciable en las composiciones del vapor, pero incide significativamente sobre las del líquido. Ninguna de las correlaciones resulta netamente superior para esta fase: los mejores resultados se obtuvieron con la correlación de Moysan y col. (M) (14) para el sistema H₂-benceno, con la de Valderrama y col. (VC) (18) para H₂-tolueno, y con la de Valderrama y Reyes (VR) (19) para H₂-hexano. Teniendo en cuenta este resultado, en el resto del estudio se empleó la correlación que mejor se ajustó al solvente específico de cada caso, y se supuso que era aplicable también a las interacciones del H₂ con los demás hidrocarburos.

III.C. Comparación de los modelos para la función de cohesión

Se compararon los modelos de Soave (ec. [3]), GL (ec. [4]) y SV (ec. [5]) en la predicción de los equilibrios y H₂-solvente. Como el H₂ se encuentra en condiciones altamente supercríticas en estas mezclas, con temperaturas reducidas entre 8,7 y 9,9 aproximadamente, las funciones de cohesión deben ser extrapoladas para este componente mucho más allá de su región de validez ($T_r \leq 1$). La dependencia con la temperatura predicha por cada función para el parámetro de cohesión del H₂ se ilustra en la figura 1. Las conductas extrapoladas difieren notablemente entre sí. Por su forma matemática,

las funciones de Soave y SV predicen valores positivos a las condiciones señaladas (y a cualquier otra temperatura reducida). Por contraste, la función GL toma valores negativos para $T_r > 5,0$. Aunque existe evidencia teórica y experimental de que tales valores son físicamente correctos (27), resultan incompatibles con el promedio geométrico (raíz cuadrada) empleado en la ecuación 6, y no se dispone hasta la fecha de una regla alternativa que permita manejarlos. Por ello, la función GL ha sido dejada de lado en el presente trabajo.

El efecto de las funciones de cohesión de Soave y SV sobre la predicción del equilibrio de las mezclas H₂-benceno, H₂-tolueno y H₂-hexano se muestra en la tabla 4. Para las composiciones del vapor, la selección de la función de cohesión no tiene un impacto crucial; los errores promedios son cercanos a 1% en todos los casos, siendo ligeramente mejores las predicciones con la función de Soave a las presiones de interés. Ninguna de ambas funciones resultó tampoco claramente superior para la fase líquida; la de Soave es preferible para el solvente alifático, y la de SV para los aromáticos. Se usó esta última en los cálculos que siguen.

III.D. Elección del solvente para la reacción de hidrogenación

Se simuló un reactor flujo pistón ideal y se determinó la selectividad hacia los productos usando diferentes solventes. Se observó que con hexano se logra una concentración de hidrógeno en la fase líquida a la entrada del reactor (0,63% mol H₂) mayor que con benceno (0,35% mol H₂) o tolueno (0,38% mol H₂). Sin embargo, esta mayor solubilidad favorece la hidrogenación de los butenos. Como consecuencia, aunque con hexano se obtiene mayor selectividad hacia t-2BE (0,201) que con los otros solventes (0,174 y 0,168 para tolueno y benceno respectivamente), también se incrementa la producción de BA (compuesto indeseado) y el consumo total de H₂ (74% de conversión).

Tabla 3
Error (%) en las predicciones de las fracciones molares de H₂ en el equilibrio de las mezclas H₂-solvente con la EdE PR y las correlaciones de Moysan *et al.* (M), Valderrama y Reyes (VR), y Valderrama *et al.* (VC)

Líquido												
H ₂ -benceno (433,15 K)			H ₂ -tolueno (461,85 K)			H ₂ -hexano (344,3 K)						
	M	VR	VC	M	VR	VC	M	VR	VC	M	VR	VC
kij	0,472	0,437	0,432	0,509	0,520	0,521	0,359	0,444	0,483			
P*												
2,094	3,9	6,9	7,4	5,1	4,3	4,2	4,6	3,6	7,0			
3,238	3,3	6,3	6,7	7,4	6,5	6,4	7,1	1,3	4,8			
5,212	2,4	5,4	5,8	5,2	4,3	4,2	9,5	0,9	2,7			
9,018	0,9	3,9	4,4	4,1	3,2	3,1	6,7	1,7	5,3			
11,511	0,1	3,0	3,5	4,5	3,6	3,5	8,2	0,3	3,9			
Prom	2,12	5,10	5,56	5,26	4,28	4,38	7,22	1,56	4,74			
Vapor												
H ₂ -benceno(433,15 K)			H ₂ -tolueno(461,85 K)			H ₂ -hexano (344,3 K)						
	M	VR	VC	M	VR	VC	M	VR	VC	M	VR	VC
P*												
2,094	1,1	1,0	1,0	1,4	1,4	1,4	-	-	-	-	-	-
3,238	0,9	0,9	0,9	0,7	0,6	0,6	-	-	-	-	-	-
5,212	0,5	0,4	0,4	0,8	0,9	0,9	-	-	-	-	-	-
9,018	0,5	0,4	0,4	1,1	1,1	1,2	-	-	-	-	-	-
11,511	0,5	0,4	0,4	1,1	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-
Prom	0,70	0,62	0,62	1,02	1,04	1,06	-	-	-	-	-	-

*Presión en Mpa.

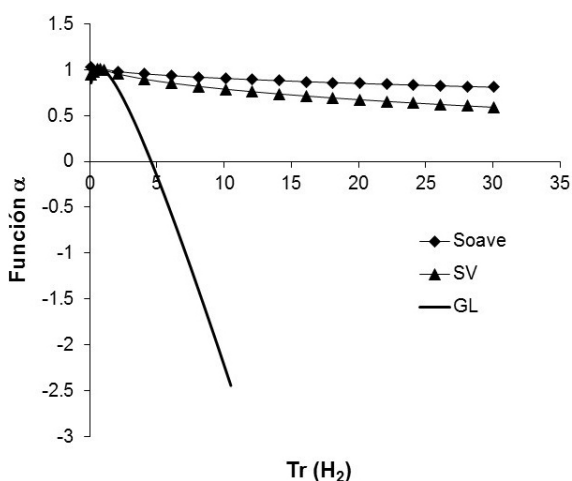


Figura 1. Funciones de cohesión predichas para el H_2 en función de su temperatura reducida.

Esto incide desfavorablemente sobre el costo del proceso y la calidad del producto.

Los resultados obtenidos usando benceno y tolueno como solventes difieren muy poco entre sí, mostrando en ambos casos ma-

yor selectividad hacia el 1BE (0,283 y 0,299 para tolueno y benceno respectivamente), producto buscado en el proceso, y menores pérdidas de hidrógeno (54% de conversión usando tolueno y 52% usando benceno) por la producción de butano. Considerando por último los riesgos ambientales asociados al uso de benceno, se puede recomendar en definitiva el uso de tolueno como solvente.

III.E. Determinación de entalpías

Los resultados de la determinación de entalpías se muestran en la tabla 5. Se puede observar que la parte ideal de la entalpía de la fase gaseosa aumenta con la temperatura, pero los aportes residuales son negativos y crecen en magnitud con la temperatura. Se esperaría que el gas se aproximara al comportamiento ideal a mayor temperatura, porque las interacciones moleculares se hacen menos importantes, pero en el presente caso este efecto térmico es contrarrestado por los cambios de composición del gas. A medida que la corriente gaseosa se desplaza por el

Tabla 4. Error relativo (%) en las predicciones de las composiciones de H_2 con la ecuación de estado de PR y las funciones de cohesión de Soave y SV

Líquido								
H_2 -benceno (433,15 K)			H_2 -tolueno (461,85 K)			H_2 -hexano (344,3 K)		
P (MPa)	Soave	SV	P (MPa)	Soave	SV	P (MPa)	Soave	SV
2,094	3,9	0,42	2,027	5,1	1,5	1,240	3,6	6,8
3,238	3,3	0,13	3,030	7,4	3,9	1,290	1,3	4,5
5,212	2,4	0,99	5,036	5,2	1,9	1,650	0,9	2,4
9,018	0,86	2,44	10,112	4,1	0,9	2,300	1,7	4,9
11,511	0,07	3,35	15,187	4,5	1,2	2,670	0,3	3,6
Vapor								
H_2 -benceno (433,15 K)			H_2 -tolueno (461,85 K)			H_2 -hexano (344,3 K)		
P (MPa)	Soave	SV	P (MPa)	Soave	SV	P (MPa)	Soave	SV
2,094	1,1	0,9	2,027	1,4	2,1	1,240	-	-
3,238	1,0	0,9	3,030	0,7	1,0	1,290	-	-
5,212	0,5	0,5	5,036	0,8	0,7	1,650	-	-
9,018	0,5	0,6	10,112	1,1	1,1	2,300	-	-
11,511	0,5	0,6	15,187	1,1	1,2	2,670	-	-

Tabla 5
Entalpías (J/Kmol) de líquido y vapor en el reactor calculadas con la EdE PR-SV
a P=1000 kPa usando tolueno como solvente

T (K)	Líquido			Vapor		
	GI	Residual	Total	GI	Residual	Total
313	5,16	-28549,32	-28544,15	2,22	-112,62	-110,40
315,7	6,15	-28462,75	-28456,60	2,70	-125,08	-122,38
318,4	7,14	-28377,69	-28370,54	3,21	-138,82	-135,61
321,1	8,15	-28294,33	-28286,17	3,74	-153,92	-150,18
323,8	9,18	-28212,90	-28203,72	4,31	-170,47	-166,16
326,5	10,23	-28133,67	-28123,44	4,92	-188,56	-183,64
329,2	11,29	-28056,93	-28045,64	5,56	-208,27	-202,71
331,9	12,37	-27983,04	-27970,67	6,25	-229,66	-223,41
334,6	13,46	-27912,37	-27898,91	6,97	-252,78	-245,81
337,3	14,57	-27845,37	-27830,80	7,74	-277,68	-269,94
340	15,70	-27782,57	-27766,87	8,55	-304,36	-295,81

reactor, disminuye la composición de H₂ y aumentan las composiciones de BA y 1BE, con lo cual la mezcla se hace más pesada y se aleja del comportamiento ideal. Los efectos composicionales son claramente importantes en la conducta energética de este sistema.

Para la fase líquida, las contribuciones ideales son similares a las del gas, es decir crecientes con la temperatura. La contribución residual, sin embargo, se ve más afectada por los cambios de temperatura que por los de composición, de manera que decrece en magnitud a lo largo del reactor. Las entalpías del líquido están dominadas por la contribución residual, es decir, por los efectos de interacción molecular, como es de esperar para una fase densa. En todo caso, la entalpía total del gas es siempre mucho mayor que la del líquido, reflejando correctamente el calor de vaporización propio del cambio de fase.

III.F. Determinación de densidades

Los resultados de las densidades de los compuestos puros en el líquido se muestran

en la tabla 6, se observa que el modelo COSTALD resulta preferible al RSD para casi todos los compuestos. Esto coincide con lo reportado en la literatura (21), donde COSTALD muestra desviaciones levemente menores que RSD para densidades de parafinas, olefinas y diolefinas. En el presente estudio, la mezcla de líquidos consiste esencialmente en este tipo de hidrocarburos, por lo que se recomienda el modelo COSTALD para el cálculo de sus densidades.

Las predicciones de densidad de gas y líquido en el reactor, con tolueno como solvente, se muestran en la tabla 7. Al igual que para los compuestos puros, las densidades de las fases disminuyen con el aumento de la temperatura, es decir, los efectos composicionales (en particular, la reducción en el contenido de H₂) no son determinantes. Para las mezclas de líquido se aprecia que las diferencias entre las predicciones de los dos modelos comparados son bajas, menores a 0,2% para todo el rango de temperaturas estudiadas.

Tabla 6

Desviación (%error) de las densidades de líquidos predichas por los modelos RSD y COSTALD (COS) con respecto a los valores de la base DIPPR a P= 1000 kPa usando tolueno como solvente

T (K)	BD		1BE		c-2BE		t-2BE		BA		Tolueno	
	RSD	COS	RSD	COS	RSD	COS	RSD	COS	RSD	COS	RSD	COS
313	2,4	1,4	0,08	0,3	0,3	0,2	0,1	0,01	0,2	0,04	0,1	0,06
315,7	2,4	1,4	0,06	0,2	0,3	0,3	0,1	0,01	0,2	0,05	0,2	0,05
318,4	2,4	1,4	0,05	0,2	0,3	0,3	0,1	0,02	0,2	0,06	0,2	0,05
321,1	2,4	1,4	0,04	0,2	0,3	0,3	0,1	0,03	0,2	0,07	0,2	0,04
323,8	2,4	1,4	0,02	0,2	0,3	0,3	0,1	0,03	0,2	0,08	0,2	0,04
326,5	2,4	1,5	0,01	0,2	0,3	0,3	0,1	0,04	0,2	0,1	0,2	0,03
329,2	2,4	1,5	0,01	0,1	0,3	0,3	0,1	0,05	0,2	0,1	0,2	0,03
331,9	2,4	1,5	0,02	0,1	0,3	0,3	0,1	0,05	0,2	0,1	0,2	0,02
334,6	2,4	1,5	0,03	0,1	0,2	0,3	0,1	0,05	0,2	0,1	0,2	0,01
337,3	2,4	1,5	0,05	0,1	0,2	0,3	0,1	0,06	0,2	0,1	0,2	0,01
340	2,4	1,5	0,06	0,05	0,2	0,3	0,1	0,07	0,2	0,1	0,2	0,001

Tabla 7

Densidad (mol/L) de las mezclas de líquido y vapor en el reactor a P=1000 kPa usando tolueno como solvente

T (K)	Líquido		Vapor
	RSD	COSTALD	PR-SV
313	9,703	9,694	0,3883
315,7	9,665	9,655	0,3856
318,4	9,626	9,615	0,3830
321,1	9,587	9,576	0,3805
323,8	9,548	9,536	0,3780
326,5	9,509	9,496	0,3757
329,2	9,469	9,456	0,3735
331,9	9,429	9,415	0,3715
334,6	9,389	9,374	0,3695
337,3	9,348	9,333	0,3676
340	9,307	9,292	0,3658

IV. Conclusiones

Se evaluaron modelos para las propiedades termodinámicas de las mezclas líquidas y gaseosas involucradas en la hidrogenación

selectiva de 1,3-butadieno. Para la predicción de los equilibrios de fases, entalpías de ambas fases y densidades de gas se recomienda la EdE PR-SV. Los cálculos para un reactor simple de lecho fijo y flujo pistón

sugieren el uso de tolueno como solvente, para reducir el consumo de H₂ y favorecer la selectividad hacia 1BE. Para densidades de líquido, el modelo COSTALD resulta marginalmente preferible al RSD. Estos modelos fueron incorporados en la simulación del proceso de hidrogenación en un reactor catalítico de lecho fijo (28).

Referencias bibliográficas

1. ALVES J.A., BRESSA S.P., MARTÍNEZ O.M., BARRETO G.F. *Chem Eng J* 99(1): 45-51. 2004.
2. ALVES J.A., BRESSA S.P., MARTÍNEZ O.M., BARRETO G.F. *J Ind Eng Chem*, en prensa. 2012.
3. ARDIACA N.O., BRESSA S.P., ALVES J.A., MARTÍNEZ O.M., BARRETO G.F. *Catal Today* 64: 205-215. 2001.
4. ARDIACA N.O., BRESSA S.P., ALVES J.A., MARTINEZ O.M., BARRETO G.F. *Studies Surf Sci Catal* 133: 527-534. 2001.
5. SETH D., SARKAR A., NG F.T.T., REMPEL G.L. *Chem Eng Sci* 62(17): 4544-4557. 2007.
6. GALIASSO TAILLEUR R., HERNANDEZ J., ROJAS A. *Fuel* 87: 3694-3705. 2008.
7. VALDERRAMA J.O. *Ind Eng Chem Res* 42: 1603-1618. 2003.
8. REDLICH O., KWONG J.N.S. *Chem Rev* 44: 233-244. 1949.
9. SOAVE G. *Chem Eng Sci* 27: 1197-1203. 1972.
10. GIBBONS R., LAUGHTON A. *J Chem Soc Faraday Trans* 80: 1019-1038. 1984.
11. PENG D.-Y., ROBINSON D.B. *Ind Eng Chem Fundam* 15(1): 59-64. 1976.
12. STRYJEK R., VERA J.H. *Can J Chem Eng* 64: 323-333. 1986.
13. ZUDKEVITCH D., JOFFE J. *AIChE J* 16(1): 112-119. 1970.
14. MOYSAN J.M., HURON M.J., PARADOWSKI H., VIDAL J. *Chem Eng Sci* 38(7): 1085-1092. 1983.
15. SANDLER S.I., ORBEY H., LEE B.-I. (Ed. Sandler S.I.). *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*. Marcel Dekker. New York (USA). 87-186. 1994.
16. FIROOZABADI A. *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*. McGraw-Hill. New York (USA). 129-208. 1999.
17. WALAS S.M. *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth-Heinemann. Boston (USA). 42-59. 1985.
18. VALDERRAMA J.O., CISTERNAS L., VERGARA M., BOSSE M. *Chem Eng Sci* 45(1): 49-54. 1990.
19. VALDERRAMA J.O., REYES L. *Fluid Phase Equilib* 13: 195-202. 1983.
20. SPENCER C.F., DANNER R.P. *J Chem Eng Data* 18(2): 230-234. 1972.
21. HANKINSON R.W., THOMSON G.H. *AIChE J* 25(4): 653-663. 1979.
22. GAO W., ROBINSON R.L., GASEM K.A. *J Chem Eng Data* 46(3): 609-612. 2001.
23. CONNOLLY J.F. *J Chem Phys* 36(11): 2897-2904. 1962.
24. SIMNICK J.J., SEBASTIAN H.M., LIN H.-M., CHAO K.-C. *J Chem Eng Data* 23(4): 339-340. 1978.
25. FIGUEIRA FL., LUGO L., OLIVERA-FUENTES C. *Fluid Phase Equilib* 259: 105-115. 2007.
26. DAUBERT T., DANNER R.P. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals - Data compilation. Hemisphere. Washington D. C. (USA). 1988
27. COLINA C.M., SANTOS J.W., OLIVERA-FUENTES C. *High Temp High Press* 29 (5): 525-532. 1997.
28. PÉREZ D.E., CURBELO S., OLIVERA-FUENTES C., RODRÍGUEZ M.J. *International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering*. Ixtapa-Zihuatanejo (México). 2012.