

Visualización para el Diseño Conceptual de Reactores Multifásicos. Caso de Estudio: Producción de Cloruro de Alilo

Visualization for the Conceptual Design of Multiphase Reactors. Case Study: Allyl Chloride Production

Hernández Luisiany ^a, Romero Guillermo ^a, Verruschi Elisa ^bInvestigación y desarrollo C.A (INDESCA) ^aUniversidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" ^b

Correo: gromero@indesca.com

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.17208955>

Recibido: 16-08-2024 Aceptado: 26-04-2025

Resumen

En el presente trabajo se muestra las consideraciones técnicas que deben ser tomadas en cuenta para el diseño conceptual de un reactor de producción de cloruro de alilo basado en la metodología propuesta por Krishna y Sie (1994), la cual consta de tres niveles: a) diseño del catalizador, b) estrategia de dispersión del reactante y energía y c) selección del régimen de flujo hidrodinámico. Al momento de seleccionar la configuración de un reactor, se quiere que este cumpla con una "Lista de deseos", que hace referencia a todas las necesidades o requerimientos, tales como, máxima conversión y selectividad, fácil operatividad, menor costos de capital y operativo, los cuales son necesarios para lograr el mejor diseño posible del equipo. Siguiendo los lineamientos de la metodología, para comenzar, se planteó el diseño del catalizador, en tal sentido, se seleccionó una morfología cilíndrica extruida de tipo cáscara de huevo de CuCl_2 . Una vez establecido el diseño del catalizador y, partiendo de este, (y de la expresión cinética que rige el sistema reactivo) se consideró la inyección de la alimentación por etapas al sistema, esto con el propósito de que mantuviera una concentración de cloro controlada a lo largo del reactor, evitando así la formación del 2-3 dicloropropeno, el cual es un producto no deseado. Como instancia final, se determinó el régimen de flujo hidrodinámico del sistema reactivo para la producción de cloruro de alilo vía cloración directa del propileno, la decisión se basó tomando en cuenta las estrategias I y II, donde una configuración de lecho fijo con una disposición de flujo axial era la más adecuada para el proceso catalítico. Así mismo, se consideró trabajar a una condición de operación no adiabática en un reactor multitubular (tubo y carcasa), ya que se tendrá una transferencia de calor con el medio exterior (refrigerante).

Palabras clave: Diseño conceptual, reactor multifásico, reactor de lecho fijo, cloruro de alilo, cloración directa.

Código UNESCO: 3303.01– Ciencias Tecnológicas – Tecnología de la Catálisis

Abstract

This paper shows the technical considerations to be taken into account for the conceptual design of an allyl chloride production reactor based on the methodology proposed by Krishna and Sie (1994), which consists of three levels: a) catalyst design, b) dispersion strategy of the reactant and energy and c) selection of the hydrodynamic flow regime. When selecting the configuration of a reactor, it is desired that it complies with a "Wish List", which refers to all the needs or requirements, such as maximum conversion and selectivity, easy operation, lower capital and operating costs, which are needed to achieve the best possible design of the equipment. Following the guidelines of the methodology, to begin with, the design of the catalyst was proposed, in this sense an extruded cylindrical morphology of CuCl_2 eggshell type was selected. Once the catalyst design was established and, based on this, the injection of the feed to the system in stages was considered, with the purpose of maintaining

PUBLICACIONES EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA, revista científica de publicación continua, dos números al año, editada en la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado (UCLA) en la ciudad de Barquisimeto, Venezuela, bajo la Licencia CC BY-NC-SA. ISSN: 1856-8890, EISSN: 2477-9660. Depósitos legales: pp200702LA2730, ppi201402LA4590.

*Autor de Correspondencia

***Guillermo Javier Romero Pirela.** ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2753-2328>. Correo: gromero@indesca.com. Ingeniero Químico. Maestrando del Programa de Maestría de Ingeniería Química, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre (UNEXPO). Líder de Proyecto con Categoría de Asistente de Investigación III, Investigación y Desarrollo C.A (INDESCA), Zulia, Venezuela.

Luisiany Chiquinquirá Hernández La Cruz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7602-0516>. Correo: lhernandez@indesca.com. Ingeniero Químico. Maestrando del Programa de Maestría de Ingeniería Química, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre (UNEXPO). Líder de Proyecto con Categoría de Asistente de Investigación II, Investigación y Desarrollo C.A (INDESCA), Zulia, Venezuela.

Elisa Marisol Verruschi Pigliacampo. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9011-7824>. Correo: everruschi@unexpo.edu.ve Doctora en Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Maestría en Refinación de Petróleo, Gas y Petroquímica. Ingeniero Químico. Docente - Investigador, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre (UNEXPO), Venezuela.

a controlled chlorine concentration throughout the reactor, thus avoiding the formation of 2-3 dichloropropene, which is an undesired product. As a final instance, the hydrodynamic flow regime of the reactive system for the production of allyl chloride via direct chlorination of propylene was determined, the decision was based on taking into account strategies I and II, where a fixed bed configuration with an axial flow arrangement was the most suitable for the catalytic process. Likewise, it was considered to work in a non-adiabatic operating condition in a multitubular reactor (tube and shell), since there will be a heat transfer with the external medium (coolant).

Keywords: Conceptual design, fixed bed reactor, allyl chloride, direct chlorination.

UNESCO Code: 3303.01– Technological Sciences – Catalysis Technology

Simbología	
r_1, r_2, r_3	Velocidades de reacciones que se dan en el proceso
k_1, k_2, k_3	Constantes cinéticas de las reacciones que se dan en el proceso
ΔH	Calor de reacción
$P_{C_3H_6}$	Presión parcial del propileno
P_{Cl_2}	Presión parcial del cloro
R	Constantes de los gases ideales
T	Temperatura
ϕ_{gen}	Módulo de Thiele
V	Volumen
SA	Área superficial externa del catalizador
k_m	Constante cinética
ρ_p	Densidad
D_{eff}	Coefficiente de difusividad
D_p	Diámetro de partícula del catalizador
ΔP	Caída de presión

1. Introducción

El dominio tecnológico del diseño de reactores químicos industriales y conocer la cinética química de las reacciones involucradas en el proceso químico, son fundamentales para la producción de la mayoría de las sustancias y productos químicos en la industria. La selección de un reactor que opere de manera segura y eficiente, puede ser el éxito económico de una planta química.

Para diseñar y seleccionar un reactor se deben responder una serie de preguntas técnicas tales como: ¿qué tipo de equipo se necesita para lograr la extensión de la reacción requerida? ¿Qué condiciones de operación (temperaturas, presión, velocidades de flujo) se necesitan? La respuesta a estas preguntas constituye el proceso de diseño del reactor. El análisis de costos para determinar el diseño más rentable introduce nuevos factores tales como los materiales de construcción, la prevención de la corrosión, los requerimientos de operación y mantenimiento, entre otros. (González, 2019)

Este trabajo se basa en las consideraciones técnicas que deben ser tomadas en cuenta para el diseño conceptual de un reactor de producción de cloruro de alilo, donde en primer término se considera la visualización, a través del cual se toman bases de diseño en función a las reacciones llevadas a cabo, las condiciones y modos de operación, los parámetros a medir y los procesos actuales en la industria. Y en segundo término la conceptualización, fase en la cual se presenta el procedimiento y metodología en conjunto con las decisiones tomadas que conllevan a la selección de las características básicas y parámetros del reactor, hasta que el diseño del mismo quede completamente definido para el funcionamiento óptimo según el sistema estudiado. (Galiasso, 2014).

Mordor Intelligence (2023) exponen que el mercado de cloruro de alilo se estima en 0,915 millones de toneladas a finales de este año y se prevé que alcance los 1,087 millones de toneladas en los próximos cinco años (ver Figura 1), registrando una tasa compuesta anual de más del 3,3% durante el período de pronóstico.

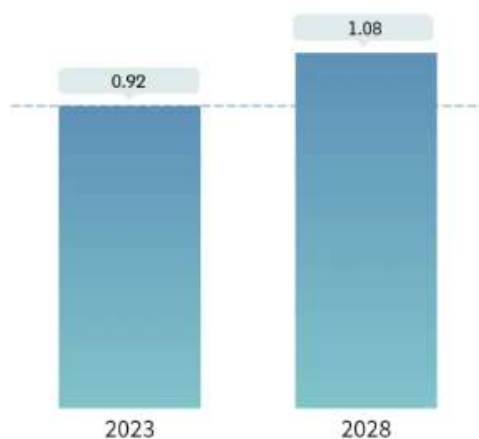


Figura 1. Datos del mercado del cloruro de alilo. (Mordor Intelligence, 2023)

También comentan que debido al brote de COVID-19, los cierres nacionales en todo el mundo, la interrupción en las actividades de fabricación y las cadenas de suministro, y las interrupciones de la producción afectaron negativamente al mercado en 2020. Sin embargo, las condiciones comenzaron a recuperarse en 2021, restaurando la trayectoria de crecimiento del mercado. Además, Mordor Intelligence explica que:

- El factor principal que impulsa el mercado es el creciente uso de derivados de cloruro de alilo en varias aplicaciones y la mayor demanda de resinas epoxi en diferentes aplicaciones industriales.
- Se espera que las estrictas regulaciones gubernamentales obstaculicen el crecimiento del mercado.
- Se visualiza que la aparición de varios polímeros y copolímeros de cloruro de alilo como plastificantes y emulsionantes actúe como oportunidad para el mercado estudiado.
- La región de Asia y el Pacífico representa el mercado más grande, se espera que sea el de más rápido crecimiento durante el período de pronóstico, debido al consumo de países como China, Corea del Sur, India y Japón.

El cloruro de alilo se utiliza en la fabricación de productos intermedios para derivados agua abajo del proceso como resinas y polímeros. Aproximadamente el 90% de la producción de cloruro de alilo se utiliza para sintetizar epiclorhidrina, que se emplea como componente básico de las resinas epoxi y en la síntesis de glicerol. El cloruro de alilo también es un material de partida para éteres alílicos de fenoles, bisfenol A y resinas fenólicas, y para algunos ésteres alílicos. Otros compuestos elaborados a partir del cloruro de alilo son las aminas cuaternarias utilizadas en agentes quelantes y las sales de amonio cuaternario, que se emplean en la clarificación del agua y la floculación de lodos de depuradora (Kneupper y Saathoff, 1993).

El sistema reactivo para el cual se desea diseñar el reactor es para la producción de cloruro de alilo, donde la principal ruta comercial es por cloración sustitutiva del propileno.



La cual sigue la siguiente expresión cinética:

$$r_1 = k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{Cl}_2} \quad (2)$$

$$k_1 = 0,322e^{(-63200)/RT} \quad (3)$$

La reacción ocurre a alta temperatura (300 – 830 °C) por mecanismo de radicales libres en el que se favorece la sustitución de un hidrógeno alílico sobre la adición de cloro al doble enlace.

Se forman varios subproductos incluso en condiciones óptimas del reactor. Por debajo de 117 °C la acción más significativa es la adición de cloro a través del doble enlace del propileno dando como resultado el 2-cloropropeno:



La cual sigue la siguiente expresión cinética:

$$r_2 = k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{Cl}_2} \quad (5)$$

$$k_2 = 1,8 \times 10^{-5} e^{(-16000)/RT} \quad (6)$$

Sin embargo, por encima de 300 °C es simplemente un subproducto y el cloruro de alilo predomina como el producto principal. Los subproductos *cis* y *trans*-1,3-dicloropropeno se producen como reacción secundaria de la cloración directa de propileno en la producción de cloruro de alilo.



La cual sigue la siguiente expresión cinética:

$$r_3 = k_3 P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{Cl}_2} \quad (8)$$

$$k_3 = 1,27 \times 10^{-3} e^{(-72100)/RT} \quad (9)$$

También se forman otros productos de cloración, pero debido a que ocurren en pequeñas cantidades, no se consideraron en este trabajo (Turton, Baile, Whiting y Shaeiwitz, 2009).

El proceso se puede dividir en tres pasos, síntesis, purificación y reciclaje. En el paso de síntesis, el cloruro de alilo y los subproductos que se generan en el reactor. Estos productos luego se separan en fracciones ligeras, cloruro de alilo y fracciones pesadas en la sección de purificación. Finalmente, el propileno no utilizado se purifica y se recicla nuevamente al reactor.

2. Estado de Arte

El núcleo de cualquier proceso industrial es el reactor, ya que es donde se llevan a cabo las reacciones químicas para transformar los reactivos en productos. El diseño del reactor es un paso vital en el diseño global de un proceso químico. Es importante asegurarse de que el equipo especificado será capaz de alcanzar los rendimientos y la selectividad deseados.

Según Verruschi (2011) cuando se habla de diseño de un proceso, los ingenieros tienen a su cargo el diseño del proceso y de los equipos. Para ello deben considerar algunos aspectos importantes tales como: (1) la capacidad del proceso debe ser capaz de poder satisfacer los cambios de demanda incierta, (2) pueden ocurrir avances tecnológicos, (3) alguno de los equipos de procesos puede ser expandidos o cambiados, en respuesta a los cambios ambientales. Todos estos factores pueden afectar las decisiones a considerar para un diseño futuro.

La síntesis de un proceso, y en este caso específico de síntesis de reactores químicos, consiste en encontrar una configuración factible que satisfaga un conjunto de metas y especificaciones. Esto implica que definidas las entradas del proceso (por ejemplo, el caudal y la composición de alimentación), seleccionados los tipos de reactores que se puede emplear y su ubicación en el diagrama de flujo, así como también especificados los productos deseados, el problema de síntesis determina el arreglo óptimo de equipos y sus interconexiones que transforman las entradas en los productos finales. En la realidad, cuando se realiza el diseño de un equipo o de un proceso, no se conoce exactamente cómo van a funcionar. La única información que se dispone son los diversos modos en que se estima que van a funcionar estos equipos para asumir las probabilidades asociadas a cada uno de ellos (Verruschi, 2011).

El diseño conceptual de un reactor multifásico es una de las etapas preliminares requeridas al momento de la construcción de una nueva planta química. En el presente trabajo se presenta una metodología aplicada a la selección de este tipo de reactores, de manera que permita adquirir un dominio tecnológico sobre el diseño conceptual de este tipo de equipos. Según Martínez (1986) cuando se habla de dominio tecnológico abarca un amplio conocimiento en investigación y tecnología dentro de diversos campos. Sirve como concepto generalizado para describir tecnologías, aplicaciones y conocimientos geoespaciales. Esto no significa contar tan sólo con los conocimientos técnicos necesarios para usar equipos y procesos de la última tecnología, hay que saber diseñarlos, producirlos, crear nuevos conocimientos, y además tener la capacidad económica y organizativa necesaria para hacer que ellos estén adaptados a las necesidades de nuestra sociedad y a la disponibilidad de nuestros propios recursos para poder llevarlos al mercado nacional e internacional en condiciones atractivas para los clientes. Igualmente, es importante tener la capacidad organizativa y política para crear todo el conjunto necesario de instituciones que le den permanencia y organización a la realización de todas las actividades necesarias para crear, producir, difundir, utilizar la tecnología, sus productos, sus conocimientos. Requiere, por último, lograr que el dominio tecnológico se convierta en un componente más de nuestra propia cultura, que la población venezolana la sepa utilizar, producir y crear. Sólo así podrá ponerla al servicio de sus necesidades de desarrollo.

Organizar las energías en Venezuela para enfrentar exitosamente el reto de avanzar en el dominio tecnológico en el país, representa una labor que no puede hacerse sin el consenso de muchos grupos y voluntades. Hay que entenderlo como proceso social complejo. Conseguir un cierto nivel de dominio tecnológico en alguna o algunas ramas no es asunto que lleve poco tiempo, como no ha sido tampoco así en los países industrializados; ni será un camino suave, una vez se tenga conciencia de su importancia; más aún que la industrialización será un proceso pleno de confrontaciones sociales y políticas, a nivel nacional e internacional (Martínez, 1986).

Como información de inicio, se cuenta con el diseño de un nuevo catalizador (3 mm) para ser implementado en una nueva planta. El mismo puede trabajar a cualquier presión entre la presión atmosférica y 40 bar, el rango de temperatura activo es entre 400 a 540 °C. Por debajo de 400°C el catalizador es esencialmente inactivo. Se debe mantener la temperatura del reactor por debajo de 540 °C para suprimir la reacción de formación carbono. Comúnmente el reactor empleado en esta reacción es un reactor de lecho fluidizado, pero con la supresión de la reacción de formación de carbono es posible utilizar diferentes configuraciones de reactores entre ellos se propone un reactor de lecho fijo de tubo y carcasa, ya que es un diseño más económico (Turton, Baile, Whiting y Shaeiwitz, 2009).

A continuación, se presentan algunos de los principales aportes e investigaciones desarrolladas en el campo de la producción de cloruro de alilo mediante la cloración directa de propileno.

En la patente número 3,699,178 de Yoshitaka Suzuki; Atsushi Takenoue; Hideo Kojima, all of Nagoya, Japan (1972), se estudia como un proceso de oxiclación de un hidrocarburo, como el etileno usando un catalizador Deacon que contiene cloruro de cobre en un sistema de lecho fijo. Se puede mantener la distribución de la temperatura uniformemente en todo el lecho catalítico para aumentar la selectividad de la reacción colocando las partículas del catalizador de tal manera que el tamaño de las partículas en el reactor en el lado de entrada de alimentación de los gases es mayor que la de las partículas en la salida lado de los gases del producto.

En esta investigación número 3.513.207 realizada por Lothar Hornig, Wilhelm Lendle, Gunther Mau, and Heinz Schmitz, Frankfurt am Main, Germany, assignors to Farbwerke Hoechst Atkiengesellschaft vormals Meister Lucius & Bruning, Frankfurt am Main, Germany, a corporation of Germany (1970) se estudió el método para hacer reaccionar oxígeno con una olefina C3-C4 y cloruro de hidrógeno, y/o un monocloroparafina C3-C4 sobre un catalizador de metal noble elemental para formar cloruro de alilo y productos de sustitución de monometilo del mismo.

En la Figura 2 se presenta la ruta de modelos que se pretende desarrollar en la investigación.

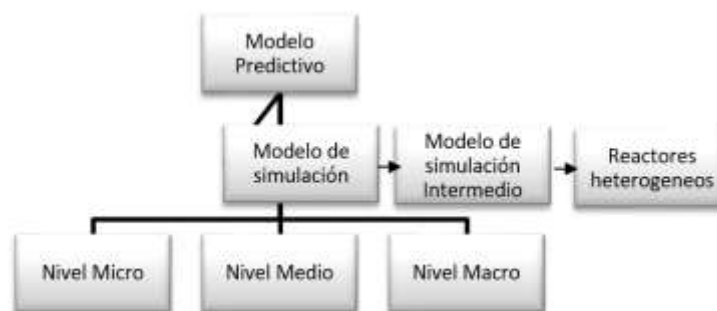


Figura 2. Estudio del arte

3. Metodología

El diseño de los reactores no suele ser sencillo. En muchos casos, varias características de un proceso químico imponen requisitos contradictorios. El reactor resultante no suele ser óptimo para todas las características del proceso.

Es importante resaltar que en el diseño de un reactor químico se aplican las etapas de desarrollo que abarcan un proyecto en forma general, estas etapas son: Ingeniería Conceptual donde se incluye la evaluación preliminar de una idea. Es común para esta fase incluir un primer estudio de la viabilidad del costo del proyecto propuesto. Este análisis debe incluir también una evaluación preliminar del riesgo. La fase conceptual de la definición es principalmente un refinamiento de esas áreas consideradas en la fase conceptual. Los recursos requeridos por el proyecto se deben definir junto con el tiempo, las estimaciones del costo y el desempeño. Ingeniería Básica define los lineamientos generales e ideas básicas del proyecto. Estas ideas y definiciones son los pilares en que se basará la ingeniería de detalle, para la ejecución de los planos constructivos. Esta documentación es suficiente para evaluar la obra y los trabajos de montaje, con suficiente aproximación para lograr una cotización válida y la Ingeniería de Detalle se ajusta en un todo a valores y especificaciones técnicas de la ingeniería básica (admitida correcta), es siempre conveniente antes de iniciar esta etapa, someter la ingeniería básica a una cuidadosa revisión, detectando las observaciones que merezca, y proponiendo las mejoras que correspondan. Integran la ingeniería de detalle: planos, planillas, croquis, memorias de cálculo, especificaciones técnicas, en forma y con alcance tal que permitan realizar a un tercero (el contratista) todos los trabajos detallados (Ferrer, 2017).

Como se mencionó anteriormente, esta investigación está enfocada en la etapa conceptual del diseño del reactor para la producción de cloruro de alilo. En este sentido, Krishna y Sie (1994) desarrollaron una estrategia eficaz para la selección de reactores multifásicos en la que analizan los requisitos del proceso de forma sistemática. Se distinguen tres niveles de estrategia: diseño del catalizador, estrategias de inyección y dispersión, y régimen de flujo hidrodinámico. Para estos niveles, la elección ideal debe decidirse de forma independiente, considerando los requisitos específicos del proceso. La ventaja de este enfoque es que, independientemente de las configuraciones de los reactores existentes, pueden formularse configuraciones del proceso. Una vez finalizada esta evaluación, todas las opciones deben combinarse en un diseño de reactor.

Nivel I: En el primer nivel, se considera el diseño del catalizador. Fenómenos como la cinética de la reacción, características de difusión, morfología de partículas, velocidad reacción y la selectividad son los parámetros claves. En principio estas decisiones deben ser independientes de los otros niveles. El factor de eficacia interna, regido por el módulo de Thiele, es un parámetro importante en el diseño del catalizador. La distancia de difusión y la porosidad son los parámetros del catalizador disponibles para ajustar la actividad del mismo. Las distancias de difusión cortas son casi siempre favorables desde el punto de vista de la velocidad de reacción. Además, la selectividad se beneficia en muchos casos de las distancias de difusión cortas, ya que los productos intermedios reactivos suelen ser los deseados. La cuestión es cómo alcanzar la distancia de difusión deseada. Las soluciones son las partículas pequeñas, los catalizadores de cáscara de huevo, los extruidos multilobulares y las capas de lavado.

Nivel II: El segundo nivel se refiere a la inyección, dispersión y eliminación de reactivos, productos y energía, es decir, la forma de contacto en el reactor. Opciones como el funcionamiento por lotes, funcionamiento discontinuo o continuo, inyección escalonada de reactantes o calor y funcionamiento transitorio. También de flujo tapón o condiciones mixtas. Debe tenerse en cuenta que el estado deseado de mezcla de concentraciones y temperaturas puede ser diferente. Además, puede ser beneficioso eliminar productos o calor, por ejemplo, en el caso de reacciones de equilibrio limitado, reacciones

consecutivas en las que los productos intermedios son los productos deseados o reacciones inhibidas por otros productos formados. Las reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas requieren la eliminación o adición de calor para mantenerse dentro de límites razonables y seguros de velocidad de reacción y selectividad.

Nivel III: El tercer nivel, la hidrodinámica, depende en gran medida de los otros dos niveles. Los requisitos formulados en los dos primeros niveles deben combinarse con las características hidrodinámicas deseadas, como la productividad por unidad de volumen del reactor, el comportamiento de la transferencia de calor y masa, la resistencia y estabilidad del catalizador.

Cualquier enfoque sistemático para llevar a cabo la selección de un reactor químico, debe comenzar con una lista de deseos de características de acuerdo a las necesidades del sistema o las necesidades que se desean solventar:

Deseo 1: El reactor debe ser capaz de lograr una máxima conversión a cloruro de alilo, generando la menor cantidad de reacciones secundarias.

Deseo 2: Debe existir control total de la temperatura ya que al excederse se deja de suprimir la reacción de formación de carbono lo que genera hollín y por lo tanto, limitación en la transferencia de masa, mientras que si la temperatura está por debajo del rango definido el catalizador es inactivo.

Deseo 3: Disminuir los costos de fabricación y mantenimiento de la planta empleando una configuración de reactor más económico, pero igualmente eficiente a los procesos tradicionales.

3. Desarrollo

Las variables de reacción más importantes son la temperatura y la proporción de alimentación de propileno/cloro (Krahling, 1985). La presión y el tiempo de residencia tienen un efecto relativamente pequeño sobre el rendimiento de cloruro de alilo y la selectividad de la reacción. Sin embargo, un tiempo de residencia demasiado largo conduce a la descomposición térmica del cloruro de alilo.

La temperatura de mezcla de la alimentación debe mantenerse por encima de 207-300°C para evitar la reacción de adición (Ecuación 4). Todas las reacciones son altamente exotérmicas, por lo que la mayoría de los reactores son adiabáticos. Los reactores industriales muestran el mejor rendimiento a una temperatura de reacción máxima de 657-677°C (Yabroff y Anderson 1951). Por encima de esta temperatura ocurre pirólisis espontánea, causando la formación de hollín y alquitrán de alto punto de ebullición (Porter y Rust 1956).

Un exceso de propileno disminuirá la formación de subproductos al actuar como diluyente y disipador de calor. Sin embargo, a medida que aumenta la proporción de alimentación de propileno a cloro, también lo hace el costo de procesar el propileno. Por tanto, la relación de alimentación se basa en consideraciones económicas, incluida la comerciabilidad de los subproductos. Los investigadores de Shell Chemical Company informaron que la mejor proporción de alimentación es 6:1 (Yabroff y Anderson, 1951).

Por lo general, los reactores industriales operan de forma adiabática, aunque el rendimiento más alto sería posible por operación isotérmica. Debido a la alta velocidad de reacción y característica exotérmica de la reacción, el enfriamiento requerido para la operación isotérmica sería enorme. Por lo tanto, los altos costos de enfriamiento generalmente impiden que el reactor funcione isotérmicamente. Incluso en condiciones óptimas, se producen pequeñas cantidades de carbono en el reactor.

El proceso de una reacción química puede ser considerado como una serie de pasos que incluyen la difusión de los reactivos, estos se encuentran en la proporción correcta y forman un complejo activado, el cual a su vez se rompe para formar los productos. La velocidad de reacción, es por lo general; la velocidad del paso más lento o paso limitante de la reacción. En cinética de reacciones heterogéneas, se asume que las reacciones en superficie es el paso limitante en la mayoría de las reacciones catalíticas heterogéneas. Por lo que el conocimiento de la concentración de reactivo adsorbido en la superficie es un dato indispensable para derivar cualquier expresión cinética. La isoterma de Langmuir nos provee de tal información (Minor, s.f.).

Ahora bien, el sistema estudiado muestra una cinética de primer orden y lineal, por lo tanto, no presenta limitaciones de difusión. Sin embargo, la misma es importante para la selección del sistema reactivo, ya que está directamente relacionada con la metodología (Nivel I diseño del catalizador, Nivel II inyección de reactivos y productos, y Nivel III Fluidodinámica del sistema) aplicada. Cabe destacar que este sistema es gas (reactantes y productos)-sólido (catalizador).

Tipo de catalizador empleado

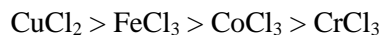
El proceso de cloración directa de propileno para la producción de cloruro de alilo, se emplean diversos tipos de catalizadores que varían en la especie que la conforma como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de catalizadores empleados en la producción de cloruro de alilo

Catalizador	Patente
Metales nobles	US3513207
Telurio y/o compuestos de telurio	US3454661
Oxidación (*)	US2966525

(*): Catalizadores de oxidación de cobre, hierro, bismuto, zinc, bario, magnesio, manganeso, plata, cobalto y níquel

Según un estudio realizado por Potapov y Rafikov en 1987, titulado “algunos mecanismos de la cloración oxidativa y directa catalítica”, exponen un análisis comparativo más detallado de la cloración directa y oxidativa de propileno en presencia de los catalizadores más característicos de la cloración: los cloruros de metales de valencia variable y constante, y soportes que consisten en los óxidos de varios elementos. La actividad del cloruro metálico de valencias variables sigue la siguiente ruta:



Los cloruros de metales de valencia constante, como el LiCl, son significativamente inferiores a los M-Cl de valencia variable con respecto a la actividad. La reacción de cloración directa del propileno es catalizada con relativa eficiencia por los M-Cl, independientemente de capacidad de cambio de valencia, y por los propios soportes. La sustitución de Cu^{2+} por cationes de otros metales tiene poco efecto sobre la actividad del catalizador.



- **Estrategia nivel I: Diseño del catalizador**

En el proceso de producción de cloruro de alilo se emplean catalizadores formados por CuCl_2 , los cuales en diversas investigaciones establecen que muestran una mejor actividad para dirigir la reacción principal. Es por ello que, se considera este compuesto soportado en pellets de gamma alúmina, ya que es uno de los soportes mayormente utilizados debido a su gran área superficial, siendo el más adecuado para una buena distribución del metal activo (ES2226288T3).

Ahora bien, de acuerdo a las diferentes consideraciones para la selección del diseño de catalizador presentadas en las subdivisiones de la estrategia del nivel I, la discusión del mejor catalizador y, por consiguiente, el que mejor se ajusta a las dos tecnologías presentadas en el caso de estudio, es decir, la del reactor de lecho fluidizado y lecho fijo, ya que el sistema reactivo se encuentra en fase gaseosa.

Efecto del tamaño de partícula

La elección del tamaño de partícula debe apuntar a una alta efectividad, para aprovechar al máximo los materiales del catalizador, el volumen del reactor para alcanzar una mayor actividad. La limitación por difusión intraparticular que ocurre con reacciones relativamente rápidas y moléculas de reactante de difusión lenta puede resultar en una utilización incompleta del catalizador, ya que el interior no es alcanzado por las moléculas de reactante. La utilización completa se expresa como el factor de efectividad, que para una geometría de partícula dada es una función del módulo de Thiele generalizado, el cual involucra la relación volumen/área superficial externa del catalizador. Para una velocidad de conversión dada, la superficie externa determina la densidad de flujo para la difusión de los reactivos hacia la superficie catalítica dentro del volumen del catalizador. La relación volumen/área superficial externa que tiene la dimensión de longitud, se puede considerar como una medida de la distancia promedio de difusión necesaria para penetrar en la partícula. En términos generales, para que no exista resistencia a la difusión, el módulo de Thiele debe ser menor o igual a 0.4 con esto se obtiene un factor de efectividad cercano a 1, además de ello se debe considerar la constante cinética y con el coeficiente de difusividad para determinar la relación volumen/área superficial externa del catalizador, siguiendo la ecuación 9, y de esta manera definir las dimensiones del catalizador.

$$\phi_{\text{gen}} \equiv \frac{V}{SA} \sqrt{\frac{k_m \rho_p}{D_{\text{eff}}}} \quad (9)$$

Según Iborra, Tejero y Curnil (2013), el tamaño de partícula que opera en un reactor de lecho fijo y lecho fluidizado son mayores a 1 mm y menores a 0.1 mm respectivamente. El tamaño establecido en el caso de estudio es adecuado porque presenta menores limitaciones en la difusión del catalizador, ya que al ser una partícula de mayor tamaño a la empleada tradicionalmente para un catalizador, la molécula de gas va a presentar menor problema al momento de difundirse hacia el poro activo. Sin embargo, se pueden presentar problemas de caída de presión debido al tamaño pequeño del catalizador, donde se va a favorecer un lecho más compacto y, por lo tanto, va a dificultar el paso del flujo. Partiendo de estas especificaciones, se puede decir que, de acuerdo al tamaño de la partícula, una tecnología viable para la producción de cloruro de alilo es el reactor de lecho fijo.

Geometría de las partículas del catalizador

El factor geométrico que rige la utilización de las partículas del catalizador de un material catalítico dado es, en primera aproximación, la relación entre el área superficial externa y el volumen de la partícula (SA/V). De acuerdo con la expresión del módulo generalizado de Thiele, para formas geoméricamente similares, la relación (SA/V) es inversamente proporcional a una dimensión característica, como por ejemplo el diámetro d_p . Por lo tanto, para formas similares, la relación (SA/V) multiplicado por el diámetro d_p es una constante adimensional que es característica de la forma. En la Figura 2 se puede observar una relación entre las dimensiones del catalizador y conocer cual presenta mejor área superficial de acuerdo a los requerimientos del sistema reactivo.

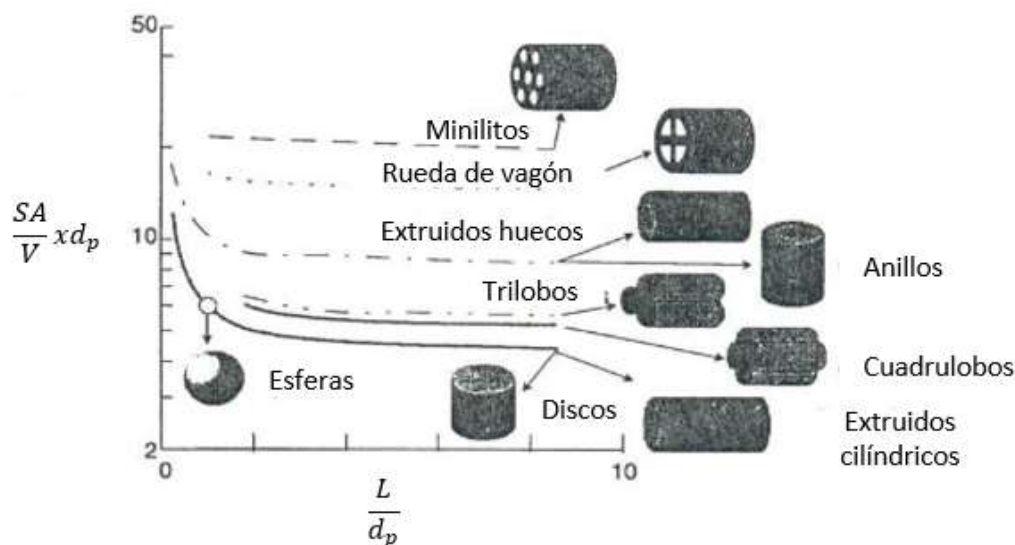


Figura 3. Relación entre la superficie y el volumen de partículas de catalizador conformadas
 Fuente: Krishna y Sie (1994)

Se propone emplear como forma de catalizador el tipo cilindro extruido (ver Figura 4), que, aunque presenta menor relación área/volumen (aspecto que puede proporcionar limitaciones de transferencia de masa), se compensa con el tamaño del mismo, cabe destacar que esta elección genera un menor costo entre la variedad de catalizadores extruidos.

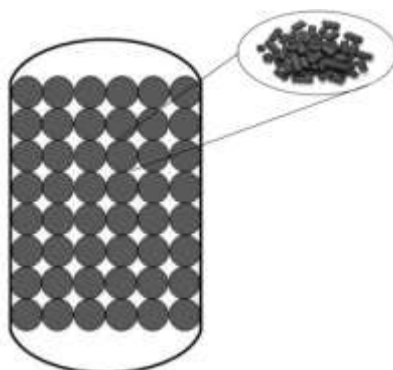


Figura 4. Pellets cilíndricos extruidos
 Caída de presión, productividad del reactor y resistencia de las partículas de catalizador

El problema de la limitación por difusión puede aliviarse mediante la elección de partículas de catalizador más pequeñas con una forma que tenga una alta relación (SA/V). El principal factor limitante para reducir el tamaño de las partículas generalmente es la caída de presión sobre el lecho. La figura 5 muestra la relación general entre la caída de presión y la productividad del reactor para extruidos de diferentes formas y tamaños.

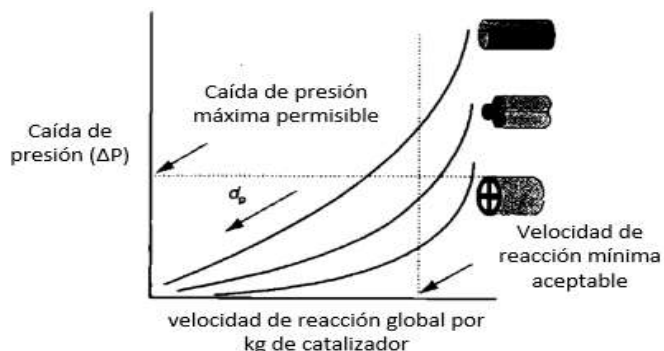


Figura 5. Relación general entre la caída de presión y la productividad del reactor para extruidos
 Fuente: Krishna, y Sie (1994)

La elección de un catalizador de forma cilíndrica presenta una mayor resistencia a la compresión (ver Figura 6) características importante que debe ser considerada en un catalizador, puesto que en él, se ejercen la fuerza de flujo (propileno y cloro), además del peso que representa el lecho, si este no cuenta con una buena resistencia a la compresión, el catalizador empieza romperse, generando partículas de menor tamaño que pueden conllevar a taponamiento y mayores caídas de presión en el sistema, cabe destacar que los problemas de caída de presión serán bajos ya que en las especificaciones de la propuesta se muestran que el catalizador forma una porosidad de 0.5 lo cual representa el espacio del volumen vacío entre pellets con respecto al volumen total del reactor y entre mayor sea este más espacio hay entre los pellets a lo largo del lecho lo que da como resultado una baja caída de presión.

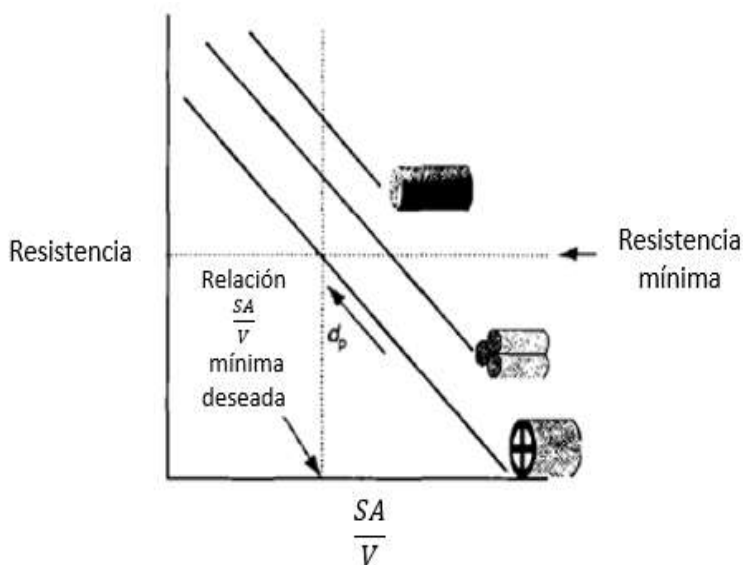


Figura 6. Resistencia en función de la relación superficie/volumen de algunos catalizadores
Fuente: Krishna y Sie (1994)

Efectos de la limitación de difusión en la selectividad

La limitación de difusión no solo afecta la actividad aparente de un catalizador, sino que también puede afectar la selectividad. El efecto más conocido de la limitación de difusión es negativo. Esto se aplica a un caso de reacciones en serie, donde el producto deseado es el intermedio. La limitación de difusión reduce las posibilidades de que el producto intermedio escape de la partícula del catalizador, por lo que la selectividad de su producción se verá disminuida debido al aumento de las posibilidades de que el producto intermedio (deseado) siga reaccionando.

Ahora bien, el proceso de cloración directa del propileno se da en reacciones en paralelo, por lo que su selectividad no va a estar definida por algún efecto de difusivo, sino que va a estar sujeta a las propiedades químicas intrínsecas del catalizador, al igual que depende de la temperatura a la cual se da la reacción deseada, ya que en el proceso se indica que una de las reacciones secundarias (2-cloropropeno) se da a 200°C por debajo de la reacción de cloruro de alilo y la otra reacción secundaria, se da por un exceso de cloro, además de la descomposición térmica del cloruro de alilo que se da por encima de los 700°C.

Efecto del control difusional en la desactivación de un catalizador

Si el catalizador se desactiva como consecuencia de la ocurrencia de una reacción que está sujeta a limitación de difusión, el acceso regulado de la partícula de catalizador a las moléculas generadoras de veneno mediante el diseño de la morfología del catalizador ofrece un medio para controlar la vida útil del material. Al variar la morfología del mismo, es decir, cambiar el tamaño y la forma del catalizador, la textura porosa o la distribución del metal activo, se puede regular con precisión la profundidad relativa de penetración de los metales y, de esta manera, controlar la vida útil del catalizador y su actividad para las reacciones principales.

Al momento de estudiar la desactivación del CuCl_2 como consecuencia del envenenamiento por impurezas presentes en las corrientes de cloro y propileno, es importante considerar las características morfológicas del catalizador, debido a que regulará el acceso de las moléculas que generan la desactivación o envenenamiento del mismo. Un diseño óptimo de un catalizador, preservará la integridad y por consiguiente la vida útil del mismo.

Siguiendo el mismo orden de ideas con respecto al efecto de envenenamiento que tienen las impurezas presentes principalmente en la corriente de propileno. Según Bracho (2010) expone que tales contaminantes son el H_2O , H_2S , CO_2 , COS , NH_3 , PH_3 y otros hidrocarburos oxigenados como alcoholes, cetonas y ésteres, etc. La distribución del metal activo (cobre) en el catalizador, dependerá de esta condición de envenenamiento, pero además como se expuso anteriormente, la forma del catalizador empleado es cilíndrica extruida. Al tener impurezas en el flujo de propileno, se considera que la mejor opción de distribución del metal activo es la forma clara de huevo, dado que por efecto de limitaciones difusionales evita que los contaminantes encontrados en la corriente de propileno envenenen los sitios activos. Esta es preferida en situaciones en las que el centro del pellet se restringe debido a efectos difusivos y la superficie puede encontrarse expuesta a un envenenamiento.

Efectos del calor intraparticular

Por otro lado, el transporte de calor entre partículas también puede tener un efecto sobre la selectividad, ya que la reacción de cloruro de alilo es exotérmica, por ende, se generan cantidades significativas de calor. Un perfil de temperatura sobre la partícula del catalizador, puede formar picos en el interior, debido a la dificultad en la remoción del calor generado localmente, dando lugar a la descomposición térmica del cloruro de alilo generando hollín en el sistema. En este caso, se optó por acortar la trayectoria de conducción de calor interparticular seleccionando partículas pequeñas.

Empaques estructurados y monolitos

Es importante resaltar las diversas configuraciones que se pueden aplicar en un lecho catalítico para evitar grandes caídas de presión cuando se manejan grandes volúmenes de gases. Entre las configuraciones se tiene empaques estructurados catalíticos que es donde el catalizador está anexo dentro de unas bolsas en una malla de fibra de vidrio, con dimensiones diversas de acuerdo al tamaño de paca. La malla se enrolla con capas alternadas de malla de acero inoxidable para formar una capa cilíndrica, mientras que los monolitos son un bloque cerámico que consta de un gran número de pequeños canales paralelos. Los monolitos se realizan por extrusión, que es la acción de dar forma o moldear una masa haciéndola salir por una abertura especialmente dispuesta. En las paredes de los canales se aplica una capa de activador catalítico en la cual la reacción química toma lugar. Debido al gran número de canales, el área de contacto entre la capa catalítica y el flujo que viaja dentro de los canales es muy grande. Además, los canales son lisos y paralelos, por lo tanto, el flujo no es obstruido y la caída a través del empaque monolítico es baja.

Cabe destacar que durante la selección del catalizador se consideraron todos los aspectos establecidos para su selección, de acuerdo a las características del sistema incluido la caída de presión, por lo que no es necesario emplear alguna de estas estructuras para un buen funcionamiento. De acuerdo a la estrategia del nivel I, se concluye que el diseño del catalizador que mejor se adapta a las consideraciones expuestas en el caso de estudio, es la morfología cilíndrica extruida con una distribución de metal activo del tipo clara de huevo. Todo esto de acuerdo a las características presentadas por el sistema reactivo.

- ***Estrategia nivel II: Estrategias de inyección y dispersión***

- a) Inyección de reactivos y energía y estrategia de dispersión de fase

Es esencial establecer la inyección adecuada de la alimentación de acuerdo al sistema reactivo presente, el cual se describe a continuación:

- ✓ Existen 3 reacciones, de las cuales dos son de 1er orden (deseada e indeseada) y la 3er reacción tiene es de 2do orden para el cloro.
- ✓ Las constantes cinéticas siguen la siguiente ruta: $k_1 > k_2 > k_3$, donde k_1 es la constante cinética de la reacción deseada.
- ✓ Son reacciones exotérmicas que siguen el orden de exotermicidad: $\Delta H_1 < \Delta H_2 < \Delta H_3$
- ✓ Los reactantes y productos están en fase gaseosa.

Debido a estas características se plantea la conveniencia de la selección entre dos formas de inyección de flujo, las cuales son:

La inyección por etapas, se emplea cuando existen reacciones de competencia, y se desea evitar la formación de reacciones no deseadas, ya que se basa en mantener el control del reactante más crítico.

En la problemática planteada en el caso de estudio, es conocido que la reacción con la constante cinética mayor es la deseada (formación de cloruro de alilo). Si bien es cierto que, en el proceso de producción del cloruro de alilo ocurren reacciones secundarias (no deseadas), como la formación del 2-3-dicloropropeno, en donde la velocidad de reacción depende de un exceso en la concentración de cloro presente en el reactor catalítico y la cual se quiere suprimir. Para evitar dicha reacción secundaria, existe una vía alternativa para aumentar la selectividad y, por ende, evitar la formación del 2-3-dicloropropeno, la cual consiste en la inyección por etapas del cloro a lo largo del lecho, esto permitirá mantener una concentración de cloro controlada, evitando así la formación del producto no deseado. Es por ello que este método de inyección se considera factible.

b) Elección del estado óptimo del estado de mezcla de concentración y temperatura

Desde el punto de vista de la configuración ideal del reactor, es necesario decidir si se desea aspirar a un comportamiento flujo pistón de una fase dada o de un estado perfectamente mezclado. Para lograr el estado óptimo de las dos condiciones dentro del reactor, ambas deben considerarse por separado.

Se tienen tres reacciones, donde la deseada y una de las no deseadas es de primer orden para el propileno y cloro, la 3ra reacción (no deseada) es de primer orden para el propileno, pero de segundo orden para el cloro, por ello, se puede decir que la misma será favorecida con altas concentraciones de cloro. Cabe destacar que la reacción deseada por ser de menor orden para ambos reactantes, se beneficia a bajas concentraciones de los mismos. Razón por la cual, es viable pensar en un modelo flujo pistón, donde se favorece la formación de productos con baja concentración para reacciones de orden bajo, con esta selección, la reacción deseada y la segunda reacción (no deseada) serán favorecidas. (Levenspiel, 2004 y Krishna, 1994).

Ahora bien, las reacciones con mayor energía de activación se verán favorecidas a mayores temperaturas que las que poseen menor energía de activación, el cual es el caso de dos reacciones del sistema (generación de cloruro de alilo y generación del 2,3 dicloropropano). Los picos calientes pueden dar paso a la formación de 2,3 dicloropropano, además si los picos exceden los 600°C se favorece la reacción de descomposición de cloruro de alilo y la formación de carbono en el reactor, es por ello, que la temperatura debe ser uniforme, ya que se debe emplear un sistema de enfriamiento que retire la energía como un intercambiador de calor de tubo y carcasa.

c) Separación de producto(s) in situ de la zona del reactor, suministro de reactivos in situ, suministro o extracción de energía en el reactor in situ

Para el caso de estudio no es viable realizar separación de productos debido a que no se está dando reacciones en serie donde el producto requerido sea el intermediario, además, de que las técnicas aplicadas son para sistemas en fase líquido o bifásicos y el caso de estudio es fase gaseosa, por lo tanto, la separación de productos se hace de forma externa mediante trenes de separación y purificación.

De igual forma, la eliminación de temperatura in situ no es necesaria porque las técnicas empleadas son para sistemas líquidos y es fácilmente controlables con un intercambiador externo.

d) Contacto en contracorriente, en co-corriente o cruzado

En el caso de estudio, la reacción principal tiene una constante cinética alta en comparación con las constantes cinéticas de las demás reacciones presentes en el sistema reactivo, por lo tanto, el tiempo necesario de contacto para que ocurra la reacción deseada es mínimo. Si el tiempo de contacto es mayor al requerido, este aumenta la posibilidad de formar 2,3 dicloropropano (reacción secundaria). En base a

ello, se estableció que la inyección del flujo de alimentación sería por etapas para el cloro a lo largo del lecho catalítico, esto conlleva a un contacto controlado de los reactantes. Hasta el momento de acuerdo a las características requeridas por el sistema, es necesario trabajar en un sistema con las características flujo pistón porque es conveniente que exista un gradiente de concentración a lo largo del reactor.

Es importante tener en consideración para el contacto de los flujos, que el sistema necesita operar en el modelo de flujo pistón, así como tener en cuenta las fases presentes (gas-sólido) para seleccionar una alternativa óptima. Con la información planteada se realizó la selección basándose en el árbol de toma de decisiones suministrado por (Krishna y Sie, 1994), donde se visualizó que la opción más favorable que cumpliera con las condiciones mencionadas, es el contacto co-corriente.

- ***Estrategia nivel III: elección de regímenes de flujo hidrodinámico***

Una vez culminadas las estrategias I y II que tienen que ver con el diseño del catalizador y la inyección de los reactantes al sistema catalítico respectivamente, se procede ahora a seleccionar el régimen del flujo hidrodinámico del sistema reactivo para la producción de cloruro de alilo vía cloración directa del propileno. Es muy importante considerar para el desarrollo del Nivel III, las decisiones tomadas en las estrategias anteriores, debido a que estas sustentan las bases para seleccionar la configuración más adecuada para el sistema catalítico estudiado. Ahora bien, hasta los momentos la definición de la configuración del reactor no está completa; aún queda la selección del régimen apropiado de fluidización gas-sólido. Según el planteamiento del problema, se desea seleccionar el mejor reactor que se ajuste a las condiciones expuestas en el caso de estudio entre un reactor de lecho fijo o uno de lecho fluidizado.

Las principales dificultades para el diseño de un reactor son el flujo no ideal del fluido en los lechos fluidizados, y en los lechos fijos el comportamiento no isoterma, y evaluar e implementar los dispositivos para eliminar (o suministrar) calor. Para seleccionar una apropiada configuración para este tipo de reactores el criterio de selección se basa en las necesidades de eliminar calor. Con reacciones exotérmicas es preciso eliminar desarrollos elevados (o incontrolados) de temperatura por su influencia desfavorable sobre la conversión de equilibrio, la selectividad y la actividad del catalizador. También pueden incrementar la peligrosidad de la operación. Con reacciones endotérmicas influye sobre el apagado de la reacción.

En el reactor de lecho fijo las partículas están inmovilizadas, y por tanto en íntimo contacto unas con otras. En el reactor de lecho fluidizado las partículas están en suspensión, pero la velocidad del fluido no es suficiente para arrastrarlas. Según Iborra, Tejero y Cunill (2013) y Krishna y Sie (1993) exponen los factores a tener en cuenta para decidir entre uno u otro, los cuales son: el contacto sólido-fluido, el control de temperatura, el tamaño de partícula a emplear (ligado íntimamente con la pérdida de presión permisible) y la manera de afrontar el problema de la regeneración si el catalizador sufre desactivación rápida.



Figura 7. Factores a tener en cuenta para la selección del régimen de flujo hidrodinámico

Contacto sólido-fluido: En el lecho fijo el fluido al circular por el espacio libre entre las partículas sigue un modelo de flujo muy próximo al flujo en pistón. El funcionamiento del reactor es fácil de comprender y de modelizar. En el reactor de lecho fluidizado, el movimiento ascensional del fluido mantiene las partículas en suspensión. El modelo de flujo es complejo. Para describirlo se emplea comúnmente el modelo de borboteo que supone mezcla perfecta para el sólido y flujo en pistón para el fluido. En el fluido se forman burbujas (cortocircuitos o “bypass”), que contribuyen a reducir la eficacia del contacto sólido-fluido.

En el caso de estudio, se tiene un contacto sólido-gas (catalizador de cloruro de cobre-propileno/cloro). Este apartado está muy relacionado con la Estrategia del Nivel II en dos puntos del mismo que son el estado óptimo del estado de mezcla de concentración y el contacto de los reactantes dentro del reactor. Ahora bien, teniendo en cuenta estos dos parámetros, en el sistema reactivo la reacción principal (producción de cloruro de alilo) es de primer orden y por ser la de menor orden entre las reacciones que conforman el sistema reactivo se favorece a bajas concentraciones, por ende, se decidió trabajar en el sistema con un modelo flujo pistón, ya que promueve la formación del producto deseado, lo cual se ve favorecido por la inyección por etapas del reactivo más crítico, aunado al contacto en co-corriente a lo largo del reactor, el cual contribuye a ese gradiente de concentración característico del flujo pistón. Todo esto nos lleva a seleccionar la mejor opción para el contacto óptimo en el sistema reactivo sólido-gaseoso, partiendo de que si la eficacia de contacto es factor primordial resulta más adecuado el lecho fijo (flujo de pistón), debido a que el flujo de fluido próximo en esta configuración, en conjunto de las decisiones tomadas en la estrategia de Nivel II se asemeja a este comportamiento, lo que conlleva a que la eficacia del contacto sea elevada.

Control de temperatura: La conducción térmica es el mecanismo principal de transmisión de calor en un lecho fijo. Como la conductividad térmica del lecho es reducida, suelen formarse perfiles axiales y/o radiales de temperatura en el lecho, que pueden ser un problema para la estabilidad térmica del catalizador. En el lecho fluidizado, por el contrario, el mecanismo básico es por convección en el fluido. Éste es un mecanismo más eficaz que la conducción, y el resultado es que el lecho fluidizado, en la práctica, es casi isoterma.

Para mitigar el problema de las zonas calientes y el control de temperatura en reactores de lecho fijo, se tienen diversas configuraciones como se muestra a continuación en la Figura 8: (a) rellenos típicos,

(b) puede reducirse aumentando el área de refrigeración o (c) vía multietápica con enfriamiento intermedio.

En este caso en particular convendría trabajar con una configuración de lecho fijo, si bien es cierto que una de las desventajas de trabajar con este tipo de reactores es el control de la temperatura, este problema se puede solventar empleando un reactor de tubo y carcasa de lecho fijo tipo (a) o (b) para mantener la temperatura en el rango de (400 – 540 °C), siendo el tipo (b) el más indicado, debido a que existirá una mayor área de contacto del refrigerante por todo el lado de la carcasa en el reactor.

Tamaño de partícula de catalizador: Para facilitar la fluidización las partículas son generalmente de tamaño reducido (típicamente de 50 a 100 μm). Con este tamaño no hay problemas de difusión en la partícula, y la eficacia de partícula es próxima a la unidad. Por otro lado, la configuración del reactor hace que la pérdida de presión del fluido sea muy pequeña. En el reactor de lecho fijo, para reducir la pérdida de presión por circulación del fluido se emplean partículas que oscilan desde 1-2 mm. a varios cm. Con este tamaño la eficacia de partícula es baja, de forma que el tamaño de partícula se optimiza para hacer compatible una pérdida de presión aceptable con una eficacia de partícula superior al 50%.



Figura 8. Medios de control de temperatura para reactores de lecho fijo

Fuente: Adaptado de “Catalizadores, cinética y lecho fijo” (s.f.), Universidad Politécnica de Madrid

Este apartado está directamente relacionado con la morfología y tamaño del catalizador que se seleccionó en la Estrategia del Nivel I que corresponde al diseño del catalizador. Cuando se habla de los reactores de lecho fijo, es importante maximizar la vida, resistencia y porosidad del catalizador, y minimizar la caída de presión y resistencia a la difusión en los poros, logrando una mejor compatibilidad entre estas características que suelen estar contrapuestas. La caída de presión como condición de operación, está directamente relacionada al tamaño de partícula y morfología del mismo, es por ello que, su influencia en la selección del mejor catalizador es sumamente importante. Hay que tener en cuenta que una mala selección del tamaño y forma, conlleva a posibles pérdidas económicas en el diseño del reactor. De acuerdo a Iborra, Tejero y Cunill (2013), establecen las especificaciones de tamaño de partícula que debería tener un catalizador para emplearlo en un reactor de lecho fijo y fluidizado (ver Figura 9). Por otra parte, se tiene la especificación indicada en el caso de estudio, claramente al comparar

dicha condición, se hace evidente que la configuración más idónea en función del tamaño de partícula es el reactor de lecho fijo.

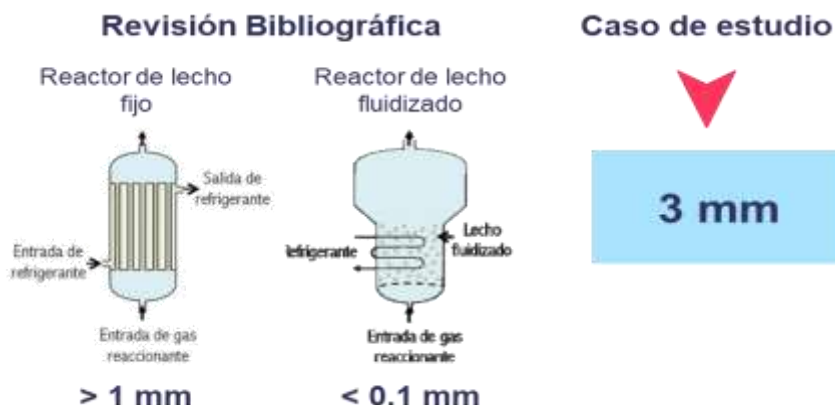


Figura 9. Especificación del tamaño de partícula para los reactores de lecho fijo, fluidizado y caso de estudio
 Fuente: Adaptado de Ibarra, Tejero y Curnil (2013)

Regeneración: Los catalizadores sufren desactivación cuando están en operación. Si la pérdida de actividad es lenta, puede usarse un reactor de lecho fijo. La dificultad se salva entonces sobredimensionando el reactor y sustituyendo el catalizador usado en las paradas programadas. El lecho fluidizado permite diseñar dispositivos que facilitan el sustituir una fracción del catalizador en operación por una cantidad equivalente de catalizador fresco, de forma que el lecho mantiene la actividad media con el tiempo. Este dispositivo se utiliza, por consiguiente, con catalizadores que se desactivan muy rápidamente.

Frecuentemente la eficacia catalítica disminuye con el uso, a veces de forma muy rápida incluso en un orden de hasta segundos y otras tan lento que se precisa la sustitución solo después de años. El fenómeno de desactivación es una cadena que está relacionada por varios parámetros a la vez, siendo la temperatura y las impurezas contenidas en los reactantes, factores limitantes para el proceso de desactivación. En la Estrategia del Nivel I, se consideró la desactivación del catalizador como un problema a resolver, para ello se diseñó un catalizador que emplea una distribución del metal activo tipo clara de huevo, siendo una distribución intermedia entre la cáscara y la yema, la cual es preferida en situaciones en las que el centro del pellet se restringe debido a efectos difusivos y la superficie puede encontrarse expuesta a un veneno (impurezas). Debido a las características del catalizador y la forma de distribución del metal activo seleccionado, se considera que el catalizador tiene un tiempo de regeneración prolongado, ya que las impurezas presentes tienen menos posibilidades de afectar los sitios activos, además con las consideraciones para el control de temperatura disminuye la posibilidad de sinterización del mismo. En base a ello, es posible el empleo de un reactor de lecho fijo.

Tipos de reactores de lecho fijo y modos de operación

Según Iborra, Tejero y Cunill (2013) establecen las diferentes disposiciones para el flujo de fluidos, ajuste de temperatura y configuraciones para lechos de sólido en reactores de lecho fijo. Éstas se presentan de forma resumida en la Figura 10.

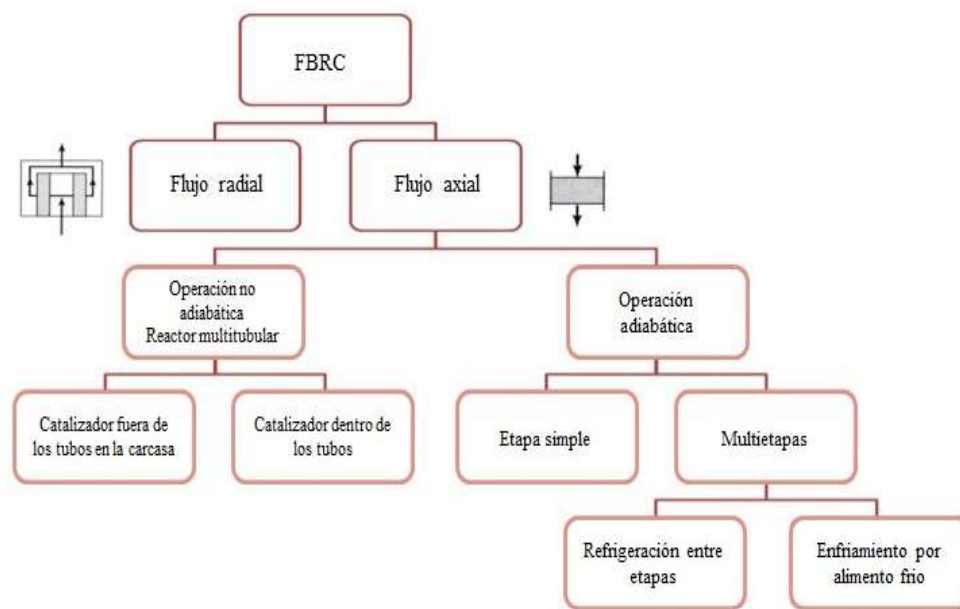


Figura 10. Modos de operación en reactores catalíticos de lecho fijo (RCLF) para reacciones de dos fases.

Nota: Cada rectángulo representa un lecho de catalizador, cada círculo un intercambiador de calor

Fuente: Iborra, Tejero y Curnill (2013)

1) *Disposición del flujo:* tradicionalmente, la mayor parte de reactores de lecho fijo operan con flujo axial descendente de fluido. Una tendencia moderna es operar en flujo radial hacia el interior o el exterior con el objetivo de reducir la pérdida de presión ($-\Delta P$) al incrementar el área de paso por unidad de volumen de lecho (por ejemplo, en la producción de estireno monómero).

2) *Disposición del lecho y de eliminación de calor:* Con flujo axial de fluido, considerando si hay o no intercambio de calor, se distingue entre operación adiabática y no adiabática.

Operación adiabática: No se intercambia calor con el exterior. En consecuencia, la temperatura aumenta si la reacción es exotérmica y disminuye si es endotérmica. Si el reactor consiste en un único lecho de catalizador (reactor de una etapa) esto define la situación desde el punto de vista térmico. Sin embargo, si el catalizador está dividido en dos o más lechos dispuestos en serie (reactor multietapa) hay la oportunidad de ajustar la temperatura entre etapas. Puede hacerse de dos formas. La primera es por intercambio de calor entre etapas con intercambiadores de calor. Este método puede utilizarse tanto con reacciones exotérmicas como endotérmicas. El segundo, llamado por inyección de fluido frío, puede ser empleado con reacciones exotérmicas. Implica dividir el caudal original de fluido frío, de forma que una fracción entra en la primera etapa, y parte se añade a la corriente saliente de cada etapa (entrando en la etapa siguiente), excepto la última. Así, la temperatura de la corriente que abandona cada etapa (excepto la última) puede reducirse al mezclarse con alimento frío sin emplear intercambiadores de calor. La cantidad en que se reduce la temperatura depende de la distribución de flujo entre etapas. Independientemente de cómo se alcance, el propósito de ajustar la temperatura es doble: (1) evitar las limitaciones del equilibrio químico, aumentando la conversión fraccional o el rendimiento y (2) mantener la velocidad de reacción relativamente elevada, para reducir la cantidad de catalizador y el tamaño del reactor necesario.

Operación no adiabática: En operación no adiabática, se intercambia calor con el lecho para controlar la temperatura. El reactor es esencialmente un intercambiador de carcasa y tubos, con el

catalizador en el interior o exterior de los tubos y, correspondientemente, con un fluido refrigerante circulando por la carcasa o los tubos.

De acuerdo a lo antes expuesto, la mejor configuración para un lecho fijo sería una disposición de flujo axial, trabajando a condiciones de operación no adiabática, ya que se tendrá una transferencia de calor con el medio exterior (refrigerante). Además, se tendrá un reactor multitubular (tubo y carcasa), donde el catalizador se encuentre dentro de los tubos, todo esto para que haya un mejor control de la temperatura al tener mayor área de contacto el refrigerante por todo el lado de la carcasa en el reactor.

4. Análisis de Resultados

En la Figura 11 se esquematiza cada una de las decisiones tomadas de acuerdo a la metodología aplicada en el presente artículo.

En la primera fase, es decir, la estrategia de nivel I, se abordó el diseño del catalizador, donde se definieron todos los aspectos relacionados a las características y dimensionamiento del catalizador empleado para el sistema reactivo. En esta etapa se consideraron aspectos fundamentales tales como la velocidad de reacción y la termodinámica que rige tal sistema. En primera instancia, se realizó la revisión bibliográfica para determinar la especie más activa y selectiva en la producción del cloruro de alilo ya que, durante la misma, se generan diferentes reacciones secundarias como la formación de los subproductos *cis* y *trans*-1,3-dicloropropeno y 2-cloropropeno. Es por ello que es fundamental que el catalizador seleccionado aporte un alto porcentaje de selectividad.

Estrategia del nivel I: Diseño del catalizador		Estrategia del nivel II: Estrategias de inyección y dispersión		Estrategia del nivel III: Elección del régimen de flujo hidrodinámico	
Tipo de catalizador	CuCl ₂ LiCl	Inyección de reactivos y energía y estrategia de dispersión de fase	Etapas Pulsado Inversión periódica de flujo	Contacto sólido-fluido	Lecho fijo (flujo de pistón), mayor eficiencia de contacto
Cinética	Lineal No lineal	Elección del estado óptimo del estado de mezcla de concentración y temperatura	Flujo pistón Mezcla completa Temperatura uniforme	Control de la temperatura	Enfriamiento en un solo paso por la carcasa Aumento del área de contacto de enfriamiento por medio de pasos dentro del reactor Enfriamiento por inter etapas
Forma del catalizador	Cilindro extrudido Rueda de carro	Separación de producto(s) in situ de la zona del reactor, suministro de reactivos in situ, suministro o extracción de energía en el reactor in situ	No requiere separación dentro del reactor	Tamaño de partícula	Lecho fijo > 1 mm; Caso de estudio: 3 mm Lecho fluidizado < 0.1 mm
Selectividad	Difusión Propiedad intrínseca del catalizador Temperatura			Regeneración	Lecho fijo: desactivación lenta Lecho fluidizado: desactivación rápida
Desactivación del catalizador (Distribución del metal activo)	Uniforme Cascara de huevo Yema de huevo Clara de huevo	Contacto de los reactivos en el reactor	Flujo en co-corriente Flujo en contracorriente Flujo cruzado		
Estructuras empaquetadas y monolitos	Empaque de pellets Empaque de monolitos Empaque de espumas				

Figura 11. Resumen de la toma de decisiones en los tres niveles de la metodología

Durante la revisión, se determinó que existían diferentes especies activas para la producción de cloruro de alilo, en el cual se observó que los mejores resultados venían dados por los catalizadores CuCl_2 y el LiCl , sin embargo, la especie que mostró mayor selectividad según las patentes descritas anteriormente es el CuCl_2 . De igual forma, se visualizó que la expresión cinética es lineal, razón por la cual no se aplica alguna condición especial en el diseño del catalizador.

Por su parte, diferentes factores como el aspecto económico, la caída de presión, el tamaño de partícula del catalizador, la difusividad, entre otros; llevaron a seleccionar que la opción adecuada para el sistema descrito es el cilindro extruido.

En cuanto a la selectividad, la difusión y las propiedades intrínsecas del catalizador (propiedades químicas que favorecen la reacción) son los factores que rigen esta. Cabe destacar lo crucial de evitar la desactivación del catalizador, por lo que, en la etapa del dimensionamiento, se consideran características del sistema reactivo como lo es la pureza de las corrientes de alimentación, así como, productos secundarios o condiciones operacionales que puedan generar ensuciamiento o sinterización del catalizador. Para ello, se seleccionó la distribución de clara de huevo del metal activo, para evitar la deposición de impurezas en la fase activa y de esta forma asegurar el tiempo de vida útil. Finalmente, en esta fase se estableció que la disposición adecuada para el sistema en cuestión es la colocación de los pellets dispuestos aleatoriamente en el lecho (empaquete de pellets) ya que, este aspecto involucra la disminución de caída de presión considerada al momento de dimensionar y establecer la forma del catalizador.

En la estrategia de nivel II, se tomaron cuatro decisiones fundamentales de acuerdo con el sistema reactivo, donde se estableció que la inyección de alimentación se realice por etapas, ya que la misma se emplea cuando existen reacciones de competencia, y se desea evitar la formación de reacciones no deseadas. Esta se basa en mantener el control del reactante más crítico, lo cual es característico del sistema estudiado, debido a que existen reacciones de competencia y se desea mantener el control del Cl_2 (reactivo crítico), la variación del mismo, puede aumentar o disminuir la formación de productos secundarios. Otra decisión ilustrada en esta fase hace referencia a la elección del estado óptimo del estado de mezcla de concentración y temperatura, por ende, se concluye que el estado óptimo en el proceso es flujo pistón, ya que la reacción deseada por ser de menor orden para ambos reactantes, se beneficia a bajas concentraciones. Razón por la cual, es viable pensar en un modelo flujo pistón, donde se favorece la formación de productos a baja concentración para reacciones de menor orden y, en cuanto a la temperatura, se concluye que es adecuado la uniformidad de la misma, ya que todas las reacciones posibles son exotérmicas y la formación de picos calientes pueden dar paso a la formación de 2,3 dicloropropano. Además, si los picos exceden los 600°C se favorece la reacción de descomposición de cloruro de alilo y la generación de carbono en el reactor, lo que conlleva a la sinterización del catalizador y una disminución de selectividad y actividad. Por ello, se estableció un sistema de enfriamiento que retire la energía generada. Adicionalmente, debido a que la reacción principal tiene una constante cinética alta en comparación con las constantes cinéticas de las demás reacciones presentes en el sistema reactivo, el tiempo necesario de contacto para que ocurra la reacción deseada es mínimo, aunado con las decisiones tomadas hasta el momento. La opción viable es mantener el flujo en co-corriente entre el propileno y el cloro que se suministra de forma controlada para minimizar la formación de subproductos. Debido a las características de los reactivos productos no es necesario establecer separación de productos in situ.

En el tercer y último nivel de la estrategia aplicada, es decir, la elección del régimen de flujo hidrodinámico, las decisiones tomadas en las estrategias anteriores sustentan las bases para seleccionar

la configuración más adecuada para el sistema catalítico estudiado. En esta fase, se consideran cuatro aspectos fundamentales para que el reactor quede completamente definido, los mismos son ilustrados en la Figura 10. Para el primero, hay que conocer el contacto de los componentes del sistema, el cual es sólido-gas. Con un modelo flujo pistón, se promueve la formación del producto deseado, lo cual se ve favorecido con la inyección por etapas del reactivo más crítico, aunado al contacto en co-corriente a lo largo del reactor, el cual contribuye a ese gradiente de concentración característico del flujo pistón, como se establece en la fase II. Para el control de la temperatura se establece el aumento del área de enfriamiento por medio de pasos dentro del reactor, ya que la reacción llevada a cabo es exotérmica y hay que mantener la temperatura adecuada de reacción para evitar la formación de subproductos. En cuanto al tamaño de partícula, el caso de estudio indicó un diámetro de 3 mm, lo que conllevó a la configuración de lecho.

Por último, se considera la regeneración del catalizador, este punto fue tomado en cuenta igualmente en la estrategia del nivel I, ya que se establece una distribución del metal activo que implica la desactivación lenta del catalizador, por lo tanto, se confirma la viabilidad de la configuración del lecho fijo para el reactor. Definiendo entonces que el reactor adecuado para el sistema reactivo es un reactor de tubo y carcasa, con flujo axial, con inyección de reactivo por etapa y flujo en co-corriente.

5. Conclusiones

El diseño conceptual es una fase temprana del proceso de diseño, en la que se articulan las líneas generales de la función y la forma de obtener dominio tecnológico. A partir de la implementación de la metodología propuesta por Krishna y Sie (1993), se logró fundamentar un diseño conceptual de un reactor de cloración directa para la producción de cloruro de alilo como se presenta a continuación:

- De la Estrategia del Nivel I (Diseño del catalizador), se concluye que el diseño del catalizador que mejor se adapta a las consideraciones expuestas en el caso de estudio, es la morfología cilíndrica extruida con una distribución de metal activo del tipo clara de huevo.
- En cuanto a la estrategia del nivel II (Inyección de los reactantes), se obtuvo que el sistema reactante trabajara como flujo pistón y en co-corriente con una inyección por etapas del cloro a lo largo del reactor, para así evitar un exceso de este reactivo dentro del sistema, el cual conduzca a reacciones secundarias.
- La estrategia del nivel III (Selección del régimen hidrodinámico), arrojó que la mejor configuración es un reactor de lecho fijo, la cual consta de una disposición de flujo axial, que trabajará en condiciones de operación no adiabática, ya que se tendrá una transferencia de calor con el medio exterior (refrigerante). Además, se tendrá un reactor multitubular (tubo y carcasa), donde el catalizador se encuentre dentro de los tubos. Todo esto para que haya un mejor control de la temperatura al tener mayor área de contacto el refrigerante por todo el lado de la carcasa en el reactor.

Finalmente, a partir de las consideraciones expuestas en el caso de estudio sobre el tamaño del catalizador y aplicando la metodología propuesta por Krishna y Sie (1993), se concluye que la configuración óptima del reactor para la producción de cloruro de alilo es un lecho fijo multitubular, en contraste con la tecnología industrialmente comercializada basada en un lecho fluidizado. No obstante, resulta indispensable profundizar en el análisis de esta propuesta para evaluar su viabilidad técnica y económica de manera integral.

Referencias

- Bracho, N. (2011). Evaluación de tamices moleculares en la purificación de propileno utilizado en la producción de polipropileno. Recuperado el 27 de noviembre de 2023: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3640202>
- Catalizadores, cinética y lecho fijo. (s.f.). [Archivo PDF de la Universidad Politécnica de Madrid]. Recuperado el 26 de abril de 2025, de https://moodle.upm.es/en-abierto/pluginfile.php/866/mod_label/intro/cap5.pdf
- Donald, E. (1960). Preparation of Allyl chloride. (United States patents. No. 2966525).
- Ferrer, J. (2017). Fases de ingeniería de un proyecto. Recuperado 27 de noviembre del 2023: (<https://es.linkedin.com/pulse/fases-de-ingenieria-un-proyecto-jos%C3%A9-ferrer>)
- Gonzalez, D. (2019). Diseño de un reactor químico para la obtención del monocloruro de vinilo (VCM). Instituto Politécnico Nacional. Recuperado el 27 de noviembre del 2023: <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/27936>
- Galiasso, Roberto, Riviere, Sheila, & Verruschi, Elisa. (2010). Diseño de un modelo en frío de un reactor de lecho fijo con empaques estructurados. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 14(57), 239-250. Recuperado el 27 de noviembre de 2023: https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-48212010000400004
- Gonzalez, D. (2006). Diseño de un reactor químico para la obtención del monocloruro de vinilo (VCM)
- Hornig, L., Lendle, W., Mau, G., Schmitz Heinz. (1970) Process for preparing allyl chloride and its monomethyl-substitution products. (United States patents. No. 3513207).
- Hornig, L., Lendle, W., Mau, G., Schmitz Heinz. (1969). Process for preparing allyl chloride and its monomethyl-substitution products. (United States patents. No. 3545661).
- Iborra, M., Tejero, J., Curnill, F. (2013). Reactor multifásicos. Universidad de Barcelona, p. 61.
- Kneupper, C. & Saathoff, L. (1993). Chlorocarbons, -hydrocarbon, (allyl chloride). In: Kroschwitz, J.I. & Howe-Grant, M., eds, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 6, New York, John Wiley, pp. 59–69.
- Krahling, L. Key, J., Jakonson, G. (1985). "Allyl compounds" In *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. ed. W. Gerhartz. 425-445. 5th ed., Vol. A1. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- Krishna, R., Sie, S. (1994). Strategies for multiphase reactor selection. *Chemical Engineering Science*. Vol 49. No 24A. pp. 4029-4065.
- Krishna, R., Sie, S. (1994). A systems approach to multiphase reactor selection. *Chemical Engineering Science*. Vol 19. pp. 201-249.
- Levenspiel, O. (2004). Ingeniería de las reacciones químicas. Limusa Wiley. 3ra Edición. pp.240
- Marsella, A., Carmello, D., Fatutto, P. (2011). Catalizador y procedimiento de oxiclорación que lo usa. (ES. Número de patente. 2226288T3). Recuperado el 27 de noviembre de 2023: <https://patents.google.com/patent/ES2226288T3/es>
- Martínez, J. (1986). El Dominio Tecnológico Clave para el Desarrollo, conceptos e implicaciones técnicas, sociales y políticas, revista espacios, vol. 7 n°. 1. Recuperado el 11/03/2024: <https://www.revistaespacios.com/a86v07n01/86070140.html>

- Minor, E. (s.f). Cinética química de reacciones heterogéneas. Recuperado el 27 de noviembre del 2023:
<https://reactorquimico.wordpress.com/unidad-iv/cinetica-quimica-de-reacciones-heterogeneas/>
- Mordor Intelligence. (2023). Cloruro de alilo análisis de tamaño y participación del mercado - tendencias de crecimiento y pronósticos (2023 - 2028). Recuperado el 27 de noviembre del 2023:
<https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/allyl-chloride-market>
- Porter, L., Rust, F. (1956). "Pyrolysis of Allyl Chloride". Journal of American Chemical Society. 78:5571-5573.
- Potapov, A., Rafikov, S. (1987). Some mechanisms of catalytic direct and oxidative chlorination of propylene. Organic Chemistry. Plenum Publishing Corporation. P. 2252.
- Sazuki, Y., Takenoue, A., Kojima, Hideo (1972) Oxychlorination process. (United States patents. No. 3699178).
- Turton, R., Bailie, R., Whiting, W., Shaeiwitz, A. (2009). Analysis, Synthesis, and design of chemical Processes.
- Verruschi, E. (2011). Optimización de reactores químicos. Editorial académica española. pp. 59-71.
- Yabroff, D., Anderson, J. (1951). "A new chemical industry based on allyl chloride". In world petroleum congress III - Section V in, 22-30.