

E.T.S. D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE BARCELONA

Departament d'enginyeria química de la UPC

**CINÉTICA, EQUILIBRIO Y
TRANSPORTE DE MATERIA EN
LA HIDRATACIÓN CATALÍTICA
DIRECTA DE isoBUTENO A
ter-BUTANOL**

Autor: Enrique Velo García
Director: Francisco Recasens Baxarías

Barcelona, julio de 1992

2 OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA TESIS

2.1 Trabajos Previos.

Los estudios llevados a cabo por el director de esta Tesis junto con el profesor J.M. Smith y colaboradores en la Universidad de California (Davis, CA) sentaron las bases para establecer los objetivos de la tesis. Estos trabajos se centraron en la hidratación de isobuteno sobre Amberlyst-15 en reactor inundado y en reactor de lecho fijo escurrido (Leung *et al.*, 1986; Leung *et al.*, 1987a,b).

Es conocido que las resinas de intercambio iónico catalizan la producción de alcoholes por hidratación de la correspondiente olefina (Odioso *et al.*, 1961; Kaiser *et al.*, 1962; Neier y Woellner, 1973; Dooley *et al.*, 1982). Se escogió la resina Amberlyst-15 (Rohm & Haas, 1972) por su carácter ácido (grupos sulfónicos) y por su estructura macroporosa. Este tipo de resinas son preferibles a las de tipo gel debido a las mayores velocidades de difusión de reactivos y productos a través de la matriz rígida macroporosa (Kun y Kunin, 1967; Pitochelli, 1975).

A bajas temperaturas, pueden obtenerse mayores conversiones de equilibrio. Debido a ello se escogió un rango de temperaturas moderado (303 a 333 K). Las concentraciones de producto fueron tales que no afectaron a la velocidad de reacción o a la difusión intrapartícula (Leung *et al.*, 1986).

Se encontró que la velocidad de reacción es lineal respecto al isobuteno disuelto en el líquido, con limitaciones difusionales internas significativas incluso para tamaños de partícula relativamente pequeños (0.45 mm) y bajas temperaturas (303 K). Mediante ensayos de reacción en lecho inundado utilizando dos tamaños de partícula diferentes (0.45 y 1 mm), se obtuvieron la constante de velocidad intrínseca de pseudo-primer orden y la difusividad efectiva del isobuteno en las partículas de A-15 (Leung *et al.*, 1986).

Se midieron velocidades de hidratación en un reactor diferencial de lecho

fijo escurrido, demostrando que tanto el factor de mojado del catalizador como el coeficiente de transferencia de materia líquido-partícula afectan a la velocidad efectiva de reacción (Leung *et al.*, 1987b).

El estudio de la solubilidad de isobuteno en mezclas *ter*-butanol/agua demostró que el isobuteno disuelto aumenta exponencialmente con la concentración de *ter*-butanol (Leung *et al.*, 1987a). Así, el producto actúa como cosolvente, favoreciendo la solubilidad mutua de la fase orgánica (olefina) y la fase acuosa. De esta forma, al aumentar la concentración de isobuteno en la fase líquida, se favorece la velocidad de hidratación. Sin embargo, la reacción es reversible (Heath y Gates, 1972; Gates *et al.*, 1972; Gates y Rodríguez, 1973; Delion *et al.*, 1986) por lo que una mayor concentración de *ter*-butanol aumenta la velocidad de la reacción inversa (deshidratación).

Atendiendo a este fenómeno, Cáceres *et al.* (1988) estudiaron el efecto autocatalítico en la operación óptima de un reactor de lecho fijo escurrido para el proceso de hidratación. Es sabido (Levenspiel, 1972), que la minimización del tamaño de un reactor tubular por recirculación de producto es la alternativa recomendada para reacciones autocatalíticas. Para altas concentraciones de *ter*-butanol, la reacción directa se ve favorecida por el aumento exponencial de la solubilidad del isobuteno, mientras que la velocidad de la reacción inversa aumenta sólo de forma lineal. En tal caso, y dependiendo de la importancia relativa de la cinética en la velocidad efectiva, puede encontrarse un óptimo de la recirculación de líquido y de la temperatura que minimicen el tamaño del lecho para una producción dada (Cáceres *et al.*, 1988).

2.2 Objetivos.

La presente Tesis es la continuación lógica de los trabajos expuestos. La optimización abordada por Cáceres *et al.* (1988) puso de manifiesto la necesidad de contar con un modelo de hidratación más completo. Este debía ser válido para los márgenes de temperatura (303 a 333 K) y concentración de producto (0 a 3 kmol/m³) que se estimó podrían incluir el punto óptimo de operación. El desarrollo de este modelo ha constituido el objetivo principal de la Tesis.

El estudio de los parámetros característicos del proceso ha dado lugar a un amplio trabajo científico cuyos objetivos principales han sido:

- a) Caracterizar la influencia de la concentración de producto sobre la cinética, el equilibrio químico y la difusión intrapartícula.
- b) Caracterizar la influencia del régimen fluido-dinámico del reactor multifásico sobre los coeficientes de transferencia de materia de interfase.

2.3 Alcance.

Se han obtenido las constantes de equilibrio, K_C , para varias temperaturas (303 a 333 K) y concentraciones de *ter*-butanol (1.2, 2.2 kmol/m³). Los resultados son comparados con los de la literatura para sistemas semejantes (Eberz y Lucas ,1934; Taft *et al.*, 1955; Delion *et al.*, 1986) y con los valores de K_C estimados a partir de los coeficientes de actividad de la mezcla multicomponente y de la constante termodinámica. Se discute el efecto de la no idealidad del sistema sobre las constantes de equilibrio.

A partir de datos de velocidad de hidratación en ausencia resistencias difusionales internas y externas, se ha establecido una ecuación cinética válida para los márgenes de temperatura y concentración de producto en estudio. Se demuestra que el *ter*-butanol inhibe la velocidad de hidratación más de lo que puede esperarse a partir de una cinética reversible.

Mediante ensayos de difusión con reacción, se ha determinado la difusividad efectiva del isobuteno en partículas de Amberlyst-15. Las condiciones de reacción incluyen cuatro temperaturas (303 a 333 K), varias concentraciones de producto (0.1 a 2.5 kmol/m³) y dos tamaños de partícula (0.5 y 1 mm). Para abordar el estudio de la influencia del *ter*-butanol sobre la difusividad del isobuteno en A-15, se han determinado experimentalmente las viscosidades de las mezclas *ter*-butanol agua (anexo IV) en el rango de temperaturas y concentraciones antes expuesto. Los resultados se discuten a la luz de los diferentes mecanismos de difusión.

Mediante pruebas isotérmicas (323 K) de absorción y desorción de

isobuteno (en agua pura) en reactor de lecho fijo escurrido, se ha determinado el coeficiente pelicular lado líquido, $k_L a$. El coeficiente pelicular lado gas, $k_G a$, se ha obtenido a partir de ensayos isotérmicos (323 K) de desorción de *ter*-butanol, utilizando nitrógeno como fase gaseosa y una solución de *ter*-butanol 1 molar como fase líquida. El margen de velocidades superficiales de líquido (0.002 a 0.02 m/s) y de gas (0.005 a 0.05 m/s) incluye varios regímenes fluido-dinámicos (flujo escurrido a flujo pulsante).

Se propone, por último, un modelo apto para simular el proceso de hidratación de isobuteno en un reactor isotérmico a escala de laboratorio (45 mm diámetro interior, 1 m de longitud). El modelo incluye, a través de las ecuaciones de conservación correspondientes, todos los parámetros cinéticos, de equilibrio y de transporte de materia determinados experimentalmente. Las hipótesis del modelo se discuten en el capítulo 6. El sistema se resuelve por integración numérica utilizando subrutinas de la biblioteca FORTRAN IMSL (IMSL, 1987).

Los datos obtenidos en el laboratorio en el reactor piloto para diferentes condiciones de operación, se comparan con los valores calculados mediante simulación, comprobándose la validez del modelo propuesto. Se estudia la sensibilidad de la conversión respecto a los principales parámetros de operación: temperatura, caudal de gas, caudal de líquido y concentración de *ter*-butanol en el líquido de alimentación. Se comprueba la fuerte variación de la conversión con la concentración inicial de producto debido al efecto autocatalítico del sistema.

2.4 Aportaciones.

Desde un punto de vista científico, se pretende contribuir a la modelización de un reactor catalítico multifásico, poniendo especial énfasis en el estudio del efecto autocatalítico de la reacción, aspecto no abordado anteriormente por otros autores para reactores de este tipo.

Se estudian algunos aspectos hasta ahora desconocidos en la hidratación de olefinas sobre catalizador de intercambio iónico. En primer lugar, el

producto (*ter*-butanol) retarda la reacción de hidratación mucho más de lo que cabría esperar de una cinética simplemente reversible. Por otro lado, actúa como cosolvente, afectando al equilibrio de la reacción a través de los coeficientes de actividad de la fase líquida. Por último, se ha observado que la presencia de *ter*-butanol en cantidades importantes en los poros del catalizador afecta también al coeficiente de difusión efectiva del isobuteno, haciendo disminuir la velocidad de difusión.

Existen muy pocos datos en la literatura que tengan en cuenta los cambios de régimen de flujo en la determinación de los coeficientes de transferencia de materia gas-líquido en reactores de lecho fijo escurrido. Se aborda aquí el estudio en detalle de los coeficientes peliculares lado gas y lado líquido en la zona de transición entre el régimen de flujo escurrido y el régimen de flujo pulsante. A partir del análisis global de los resultados obtenidos para $k_L a$ y $k_G a$ se proponen correlaciones para ambos coeficientes que se ajustan de forma muy satisfactoria a los puntos experimentales. Se confirma el salto significativo que tiene lugar en $k_L a$ al pasar de la zona de baja a la de alta interacción (Fukushima y Kusaka, 1977b). Se muestra además, la existencia de histéresis en la zona de transición de forma semejante a como ocurre con la pérdida de carga (Kan y Greenfield, 1978; entre otros).

Desde un punto de vista tecnológico, esta Tesis pretende contribuir al desarrollo de un nuevo proceso químico de interés industrial. La simulación y la optimización del reactor de hidratación, posibles gracias al modelo aquí desarrollado, representan una parte fundamental en la futura concepción del nuevo proceso.