

**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

---

## 6 MODELIZACION DEL PROCESO DE HIDRATAACION

---

En un reactor de lecho fijo escurrido (RLFE), el flujo de los reactivos a través del lecho de catalizador puede considerarse próximo al flujo de pistón. En consecuencia, el diseño de un reactor de este tipo requiere plantear un sistema de ecuaciones diferenciales que denominaremos modelo del reactor. En estado estacionario, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) que debe integrarse entre la entrada y la salida del lecho. Las condiciones iniciales están fijadas por los parámetros de operación del proceso. La modelización del reactor no sólo es útil para predecir su comportamiento, sino también para correlacionar datos, encontrar el catalizador y el diseño óptimos y para controlar el proceso.

Los principales factores que influyen sobre la velocidad global de reacción son la velocidad intrínseca en el seno del catalizador, la efectividad de las partículas utilizadas y la velocidad de transferencia de materia entre las diferentes fases (gas, líquido y sólido). Como se expuso en el capítulo 5, la velocidad de transferencia de materia entre fases en un LFE está íntimamente ligada a las características hidrodinámicas del proceso: régimen de flujo, pérdida de carga, retención de líquido y factor de mojado de las partículas.

Se propone en este capítulo un modelo para la hidratación catalítica de isobuteno sobre A-15 en reactor de lecho fijo escurrido. El modelo incluye todos los parámetros cinéticos, de equilibrio y de transporte de materia que han sido determinados previamente en experimentos independientes. El resto de parámetros: pérdida de carga, retención de líquido y coeficiente de transporte de materia líquido-partícula se obtienen a partir de correlaciones de la literatura.

La integración del sistema de ecuaciones diferenciales se lleva a cabo para las condiciones iniciales propias de un reactor integral a escala de laboratorio. Esto permite validar el modelo por comparación con los datos obtenidos experimentalmente en el reactor de hidratación.

A partir del programa de simulación, que resuelve el sistema de EDO para

unas condiciones determinadas, se estudia la influencia de los diferentes parámetros de operación sobre la conversión de isobuteno. En particular, tiene interés el estudio del efecto de la concentración de producto (*ter*-butanol) en la corriente líquida de alimentación del reactor, comprobándose el efecto autocatalítico sugerido por Cáceres *et al.* (1988) para el proceso de hidratación de isobuteno (ver capítulo 1).

El estudio experimental incluye también una serie de ensayos sin reacción donde se mide la pérdida de carga del flujo bifásico. Estos datos se utilizan para seleccionar una correlación apropiada para su inclusión en el modelo de hidratación.

## 6.1 Revisión Bibliográfica.

Debido a la propia complejidad del comportamiento de los reactores de LFE, los modelos propuestos hasta la fecha por diversos autores muestran diferencias substanciales. Los progresos más importantes sobre la modelización de este tipo de reactores han sido resumidos por Goto *et al.* (1977), Herskowitz y Smith (1983), Ramachandran y Chaudhari (1983), Koros (1986), entre otros. El planteamiento de un modelo general que tenga en cuenta todos los factores que pueden influir en la velocidad efectiva de reacción es prácticamente inabordable. Así, diferentes autores proponen modelos que, con la mayor simplicidad posible, son capaces de predecir el comportamiento de un proceso determinado de la forma más aproximada. Se aborda a continuación el estudio de los diferentes factores, cómo se tienen en cuenta y cuándo pueden despreciarse sus efectos.

### 6.1.1 Ecuación cinética.

Los modelos simplificados que permiten obtener soluciones analíticas, suelen considerar reacciones de primer orden e irreversibles (Henry y Gilbert, 1973; Satterfield, 1975; Goto y Smith, 1978; entre otros). Las cinéticas no lineales implican la resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales

(Goto *et al.*, 1977). No obstante, en ciertas condiciones de operación, puede utilizarse una cinética de pseudo-primer orden irreversible. Tal es el caso de la hidratación de isobuteno para bajas concentraciones de producto y exceso de agua (Leung *et al.*, 1986). En general, se requiere que uno de los reactivos sea limitante, mientras los otros se encuentran en exceso. Para algunos sistemas, la hipótesis de cinética de pseudo-primer orden se ha mostrado ineficiente para predecir la conversión del reactor (Yentekakis y Vayenas, 1987; Ruecker y Akgerman, 1987). Considerar orden cero para el reactivo líquido resulta especialmente inadecuado cuando el mojado externo de las partículas es pequeño, tal como demuestran Beaudry *et al.* (1987) y Harold y Ng (1987), entre otros.

### 6.1.2 Fases.

Los modelos pseudo-homogéneos tienen en cuenta únicamente las ecuaciones del balance para la fase líquida. Esta simplificación requiere que el reactivo gaseoso disuelto en la fase líquida se encuentre en exceso frente al reactivo no volátil. Suelen emplearse para modelizar procesos de hidrotatamiento de fracciones pesadas de petróleo. Ejemplos de este tipo de modelos son los de Henry y Gilbert (1973), Schwartz y Roberts (1973), Satterfield (1975), Paraskos *et al.* (1975) y Montagna *et al.* (1977).

### 6.1.3 Transporte de materia.

Cuando la velocidad de reacción en el seno del catalizador es mucho más lenta que la velocidad de transporte entre las diferentes interfases, está justificado modelizar el reactor sin considerar las resistencias a la transferencia de materia. Así, la mayoría de los modelos pseudo-homogéneos no tienen en cuenta resistencias al transporte de materia. No obstante, en muchos casos estos efectos no son despreciables. Para conocer a priori la importancia relativa de las diferentes resistencias es preciso estimar la velocidad intrínseca, la efectividad del catalizador y los coeficientes de transferencia gas/líquido y

líquido/sólido. El efecto de la resistencia al transporte de materia sobre la velocidad efectiva suele resolverse por estimación de los distintos coeficientes ( $k_s a_s$ ,  $K_L a$ ) a partir de correlaciones empíricas. En el capítulo 5 se expusieron, para cada uno de estos parámetros, las correlaciones disponibles y su rango de aplicación, así como los criterios para considerar coeficientes peliculares en lugar de coeficientes globales. Cuando la resistencia de una de las interfases es mucho menor que la otra, ésta puede despreciarse, simplificando el modelo. En el capítulo 3, se expuso el criterio para despreciar la resistencia en la interfase líquido-partícula frente a la debida a la difusión y reacción en el seno de la partícula para reacciones de primer orden irreversibles.

#### 6.1.4 Aspectos hidrodinámicos.

Al igual que para la transferencia de materia, los diferentes parámetros hidrodinámicos suelen evaluarse a partir de correlaciones empíricas. Su influencia directa sobre la velocidad de transferencia de materia se discutió en el capítulo 5. La mayoría de los modelos consideran que la velocidad superficial del líquido y la del gas son constantes a lo largo del lecho. Para que esto sea cierto, tanto la pérdida de carga como el consumo de reactivo gaseoso han de ser insignificantes. La pérdida de carga por fricción suele serlo en reactores en equicorriente descendente siempre que las velocidades superficiales no sean muy elevadas y el lecho no sea muy largo. Si el reactivo gaseoso está diluido en un gas inerte, aunque la conversión sea alta, la variación de la velocidad debida a la conversión puede ser pequeña. Si por el contrario, se trabaja con corrientes puras, la velocidad del gas varía significativamente con la conversión. Este efecto fue tenido en cuenta por Lekshmi-Narayanan *et al.* (1990). Esos autores estudian la influencia de diferentes parámetros y concluyen que la velocidad superficial del gas no varía cuando el gas es poco soluble en el líquido,  $u_G$  es grande o  $K_L a$  es pequeño.

#### 6.1.4.1 Distribución del flujo de gas y líquido.

En una sección transversal del lecho, pueden encontrarse diferentes caudales de gas y/o de líquido en cada punto e incluso zonas del lecho no bañadas por el líquido. Cabe destacar cuatro aspectos importantes:

- a) La distancia, medida desde la parte inicial del lecho, a partir de la cual la distribución del flujo no varía (flujo completamente desarrollado o de "equilibrio").
- b) La distribución del flujo correspondiente al "equilibrio".
- c) El flujo de líquido que circula en la zona de la pared.
- d) La distribución deficiente del flujo debida a factores de diseño o de operación.

Tanto la distribución de equilibrio como la altura a la que se establece dependen de las velocidades de gas y líquido, de las propiedades del líquido, de la forma y tamaño del sólido y del diámetro de columna. La altura a la que se establece el flujo de equilibrio depende además de la distribución inicial (debida a la geometría del distribuidor).

Herskowitz y Smith (1978) estudian en detalle la distribución de flujo, estableciendo un modelo para predecir el flujo de equilibrio, así como la altura a la que se establece, en función de la distribución inicial. Trabajos anteriores sobre distribución de líquido llegan a conclusiones contrapuestas (Weekman y Myers, 1964; Specchia *et al.*, 1974; Sylvester y Pitayagulsarn, 1975). Herskowitz y Smith (1978) sólo obtienen flujos claramente no uniformes en la zona de transición entre el flujo escurrido y el flujo pulsante.

Prchlik *et al.* (1975) postulan que para  $d_r/d_p \gg 25$  el flujo de equilibrio en la pared es menor del 10 % sobre el total de flujo en el lecho. Herskowitz y Smith (1978) proponen un valor de 18 para considerar el flujo de pared despreciable.

Para conseguir eliminar los efectos iniciales, suele disponerse un lecho inerte previo al lecho catalítico. La altura de lecho inerte necesaria para

conseguir una distribución uniforme antes de entrar en el lecho catalítico puede estimarse a partir del modelo de Herskowitz y Smith (1978) o bien, según el criterio de Koros (1986).

$$z \geq \frac{\xi^2}{4 d_p^{0.5}} \quad (6.1)$$

donde  $\xi$ , distancia radial efectiva para la dispersión desde un punto, depende del distribuidor utilizado (todos los parámetros en cm).

Desviaciones importantes del flujo uniforme pueden encontrarse cuando el distribuidor es deficiente, el lecho es anisótropo o la reacción es fuertemente exotérmica. Paraskos *et al.* (1975) estudian la distribución deficiente del flujo en plantas piloto e industriales, Hanika *et al.* (1978) el efecto de esta disfunción sobre la operación del reactor y Chou (1984) el efecto de la instalación de redistribuidores en reactores industriales.

La distribución no uniforme del flujo bifásico en reactores industriales es más un problema de diagnóstico que de modelización. Varios son los métodos propuestos para detectar la existencia de mala distribución en reactores en funcionamiento. Las técnicas de diagnóstico basadas en el análisis de la respuesta de trazadores (Naor y Shinnar, 1963; Schneider y Smith, 1968; Robinson y Tester, 1986; Kennedy y Jaffe, 1986) presentan la dificultad de la separación de las múltiples interacciones entre trazador, fluido y partícula. Recientemente, Hanratty y Duduković (1990) proponen un método para separar la respuesta del flujo en el exterior de las partículas de la respuesta global.

Holub *et al.* (1988) presentan un modelo (Three Zone Model) para diagnosticar la importancia de la mala distribución del flujo a partir de variables de operación: pérdida de carga, velocidades de gas y líquido, propiedades del fluido y características lecho/partícula. Este modelo hidrodinámico del reactor permite sustituir los costosos e inciertos análisis con trazadores por simples medidas de los parámetros de operación.

En los últimos años, se han desarrollado varios modelos matemáticos basados en la maximalización de la entropía con el objetivo de simular la distribución del flujo bifásico en reactores de LFE. Fox (1987) propone un

análisis estadístico que reduce la tediosa simulación de Monte Carlo, utilizada por Ahtchi-Ali y Pedersen (1986), a una única expresión. Según Fox (1987), su modelo además de ser más simple, describe mejor los resultados experimentales. Este autor cuestiona la idoneidad de los métodos basados en la teoría de la filtración (Crine y Marchot, 1981) para describir la distribución de flujo.

Zimmerman y Ng (1986) simulan la distribución de líquido en un lecho bidimensional relleno con esferas uniformes. La distribución de las esferas también está generada mediante simulación. Este modelo está basado en la discretización del lecho, donde cada partícula se trata individualmente.

### 6.1.5 Flujo de pistón.

Aunque las desviaciones del flujo de pistón suelen ser despreciables en reactores industriales, no suelen serlo en reactores de laboratorio de pequeña escala, por lo que debe tenerse en cuenta la dispersión axial en la interpretación de los datos experimentales de velocidad de reacción. El esfuerzo realizado para modelizar las desviaciones debidas a la dispersión axial ha sido considerable.

El modelo pistón-dispersión incluye el coeficiente  $E_D$  como único parámetro (Goto *et al.*, 1977; Hofmann, 1978, entre otros). Para el líquido, la ecuación de balance de materia en un diferencial de lecho es

$$E_{DL} \frac{d^2 C_L}{dz^2} - \frac{d(u_L C_L)}{dz} + N_1 - N_2 = 0 \quad (6.2)$$

donde  $N_1$  y  $N_2$  representan las velocidades de transferencia de materia en las interfases con el gas y con el sólido. A pesar de su sencillez, las conversiones predichas por este modelo no difieren mucho de las de otros modelos más complejos según señalan diferentes autores (Schwartz y Roberts, 1973; Goto *et al.*, 1978; Herskowitz y Smith, 1983). No obstante, para grandes desviaciones del flujo de pistón, Satterfield (1975) sugiere la utilización de modelos más complejos. Un análisis crítico de los métodos basados en la evaluación de la función de distribución de tiempos de residencia puede encontrarse en Gianetto

*et al.* (1978) y Sicardi *et al.* (1980), entre otros. El coeficiente de dispersión se obtiene a través de la correlación del número de Peclet.

$$Pe_L = \frac{d_p u_L}{E_D \beta} \quad (6.3)$$

Varias son las correlaciones para el número de Peclet del líquido publicadas en la literatura: Sater y Levenspiel (1966), Hochman y Effron (1969), Furzer y Michell (1970), Michell y Furzer (1972). Las desviaciones entre ellas son apreciables. Goto *et al.* (1978) recomiendan la utilización de la correlación de Sater y Levenspiel (1966) para el diseño de reactores de LFE ya que predice valores más conservadores.

$$Pe_L = 7.58 \times 10^{-3} Re_L^{0.703} \quad (6.4)$$

Esta correlación, sin embargo, corresponde al flujo en contracorriente. Para flujo equicorriente, Hochman y Effron (1969) proponen la siguiente correlación.

$$Pe_L = 0.034 Re_L^{0.5} 10^{-0.003 Re_G} \quad (6.5)$$

Ramachandran y Chaudhari (1983) recomiendan la correlación de Michell y Furzer (1972)

$$Pe_L = \left[ \frac{Re_L}{\epsilon_{LD}} \right]^{0.7} Ga_L^{-0.32} \quad (6.6)$$

Herskowitz y Smith (1983) recomiendan la de Buffham y Rathor (1978). Esta predice una gran dependencia del número de Peclet con el diámetro de partícula

$$Pe_L = 60 Re_L^{0.63} Ga^{-0.73} \quad (6.7)$$

donde

$$Re_L = \frac{u_L a_p \rho_L}{\mu_L \epsilon_L \left[ 1 + \frac{4 d_p}{6 d_T (1 - \epsilon_B)} \right]} \quad (6.8)$$

El único criterio para determinar si la dispersión axial es despreciable es el debido a Mears (1971, 1974).

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20m}{Pe_L} \ln \frac{C_0}{C_1} \quad (6.9)$$

donde  $L$  es la longitud reactor,  $m$  es el orden de la reacción y  $C_0$  y  $C_1$  son las concentraciones de reactivo en la entrada y la salida del lecho, respectivamente. A partir de este criterio Hofmann (1978) concluye que en el régimen de transición próximo al flujo pulsante, la dispersión axial es despreciable. Además, señala que este criterio puede cambiar debido a los efectos del transporte de materia. Para el régimen de alta interacción, Kobayashi *et al.* (1979) encuentran que  $Pe_L$  está próximo al predicho para el flujo monofásico. Lerou *et al.* (1980) concluyen que la dispersión axial es despreciable en el flujo pulsante. Ramachandran y Chaudhari (1983) señalan que, cuando la reacción es de primer orden respecto al gas y de orden cero respecto al líquido, los efectos de dispersión no son importantes.

#### 6.1.5.1 Modelos alternativos.

Ramachandran y Smith (1979b) proponen un método de células mezcladas que supone el lecho dividido en un cierto número de células conectadas en serie. En cada una de ellas, el líquido está completamente mezclado y el gas circula en flujo de pistón. El planteamiento de las ecuaciones de balance de materia en cada célula conduce a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. El grado de retro-mezclado está representado por el número de células en serie. Aunque el flujo de pistón corresponde teóricamente a un número infinito de células, Ramachandran y Smith demuestran que para más de 10 células, la desviación del flujo de pistón es despreciable. Schnitzlein y Hofmann (1987) proponen un modelo que considera el lecho como una red de tanques agitados y reactores en flujo de pistón.

### 6.1.6 Efectividad del catalizador.

En los reactores de LFE las limitaciones difusionales intrapartícula juegan un papel importante en la velocidad efectiva de reacción debido a los tamaños de partícula utilizados (ver capítulo 4). Cuando éstas están completamente bañadas por un líquido de composición homogénea, el factor de efectividad,  $\eta$ , puede calcularse según el método convencional a partir del módulo de Thiele generalizado,  $\phi$ . La expresión para el cálculo de  $\phi$  depende de la ecuación cinética y de la forma del catalizador.

En un RLFE pueden existir zonas en las que el líquido no está suficientemente renovado o bien zonas en las que la superficie del catalizador no está completamente bañada por el líquido. Esto es particularmente cierto para bajas velocidades superficiales del líquido. La evaluación cualitativa de cómo y cuándo afecta el mojado parcial a la efectividad del catalizador ha sido expuesto por varios autores (Satterfield, 1975; Herskowitz y Smith, 1983; Funk *et al.*, 1991, entre otros). En general, se acepta que la efectividad aumenta con el mojado parcial para sistemas en los que el reactivo limitante es volátil (reacciones de hidrogenación y oxidación) y la resistencia a la transferencia de materia líquido partícula es comparable a la resistencia por difusión interna (Sedriks y Kennedy, 1973; Morita y Smith, 1978, Herskowitz *et al.*, 1979; Tan y Smith, 1980; Mata y Smith, 1981, Biscaia y Cid, 1986; Leung *et al.*, 1987b; Haure *et al.*, 1990). Si el reactivo limitante es no volátil como ocurre, por ejemplo, en la hidro-desulfuración e hidro-tratamiento de fracciones pesadas, el efecto observado es el contrario (Bondi, 1971; Montagna, 1977; van Klinken y van Dongen, 1980; Beaudry *et al.* 1986; Chao *et al.* 1990). La evaluación cuantitativa de la efectividad del catalizador en condiciones de mojado parcial implica la integración de las ecuaciones de flujo de materia hacia el interior de la partículas para condiciones de contorno no simétricas. Para evitar este inconveniente, algunos autores han propuesto modelos simplificados.

En cualquier caso, la evaluación de la efectividad global del catalizador requiere poder estimar el factor de mojado del catalizador. Se comentan a continuación tanto los trabajos existentes sobre la estimación del factor de

mojado como los modelos propuestos para cuantificar su efecto sobre la efectividad del catalizador.

#### 6.1.6.1 Estimación del factor de mojado.

El factor de mojado interno, fracción del volumen de poros de la partícula conteniendo líquido, suele ser próximo a la unidad excepto para condiciones muy extremas (reacciones fuertemente exotérmicas o velocidades del líquido muy bajas). El factor de mojado externo, fracción de la superficie externa del catalizador en contacto directo con el líquido, suele estar entre 0.6 y 1.0 en condiciones normales de proceso. Cabe destacar que, aunque el error absoluto en la estimación del factor de mojado no sea muy grande, pequeños cambios en  $f$  pueden afectar apreciablemente a la velocidad global de reacción.

La medida indirecta del factor de mojado ha sido abordada a partir de dos métodos diferentes: directamente a partir de datos de efectividad de reacción, o bien mediante la utilización de trazadores. Satterfield (1975), define  $f$  como la relación entre la constante cinética de primer orden medida en RLFE y la medida en reactor inundado. A partir de datos de procesos industriales, presenta una banda de valores de  $f$  en función del caudal másico superficial del líquido.

Otros autores han utilizado datos de reacción medidos para dos actividades del catalizador diferentes en sistemas donde el reactivo gaseoso es el limitante (Morita y Smith, 1978; Herskowitz *et al.*, 1979; Mata y Smith, (1981); Herskowitz y Mosseri, 1983). La concordancia entre todos ellos es bastante buena. A bajos caudales de líquido, se observan discrepancias que pueden atribuirse al efecto del gas sobre el mojado externo (Herskowitz y Smith, 1983).

Los datos obtenidos a partir de la respuesta de trazadores difieren en mayor medida debido a las diferentes definiciones utilizadas. Sicardi *et al.* (1980), por ejemplo, definen el factor de mojado como la raíz cuadrada del cociente de las difusividades efectivas. Aunque ninguna de estas definiciones coincide exactamente con la fracción de la superficie externa bañada por el líquido, según Mills y Duduković (1981), la de Sicardi *et al.* (1980) confiere

una mayor concordancia entre los datos obtenidos con trazadores y los obtenidos a partir de ensayos de reacción.

Mills y Duduković (1981), a partir de datos para diferentes sistemas, correlacionan  $f$  según la ecuación:

$$f = \tanh \left[ 0.664 Re_L^{0.333} Fr_L^{0.195} We_L^{-0.171} \left( a_r d_p^2 / \epsilon_B^2 \right)^{-0.0615} \right] \quad (6.10)$$

Esta correlación predice valores del factor de mojado superiores a los obtenidos a partir de datos de reacción (Leung *et al.* 1987b; Tukač y Hanika, 1989; entre otros). No obstante, debe mencionarse que en la mayoría de los estudios con reacción, el coeficiente de transferencia de materia líquido-partícula está estimado a partir de correlaciones. Para evitar este inconveniente, Ruecker y Akgerman (1987) proponen la obtención del factor de mojado a partir de datos de reacción incluyendo ensayos con  $f = 1$  y ensayos con  $f = 0$ . De esta forma, quedan caracterizados todos los parámetros necesarios para el cálculo de  $f$ , incluyendo los coeficientes de transferencia de materia gas-sólido y líquido-sólido.

Recientemente, Lakota y Levec (1990) han obtenido  $f$  comparando los datos de transferencia de materia en lecho inundado y en LFE para la disolución de partículas de naftaleno (ver capítulo 5). Sus datos concuerdan con los predichos por la ecuación 6.10 si se utiliza la velocidad real del líquido (ecn. 5.10).

Ruiz *et al.* (1984) estudian cómo la temperatura y la concentración de reactivo afectan al factor de mojado, poniendo en evidencia la importancia de llevar a cabo experimentos hidrodinámicos en condiciones de reacción. Funk *et al.* (1991), a partir de estudios de reacción en un reactor con una única pastilla de catalizador, demuestran que cuando la velocidad de reacción es rápida, ésta disminuye el grado de mojado del catalizador. Estos autores discuten los posibles mecanismos para explicar la relación entre el grado de mojado y la velocidad de reacción.

### 6.1.6.2 Efecto del mojado parcial sobre la velocidad de reacción.

El factor de efectividad del catalizador,  $\eta$ , puede calcularse a partir de la integración de las ecuaciones diferenciales de difusión en el seno del catalizador. Cuando el mojado externo es parcial, las condiciones de contorno, que dependen de las características geométricas de la partícula, de los coeficientes de transferencia de materia (líquido-sólido y gas-sólido) y del factor de mojado, son asimétricas. Herskowitz y Smith (1983) plantean el sistema de ecuaciones y las condiciones de contorno para varias geometrías sencillas. Estos sistemas sólo tienen soluciones analíticas para cinéticas de primer orden irreversibles. A pesar de ello, el cálculo de  $\eta$  requiere un esfuerzo de cálculo considerable. Ramachandran y Smith (1979a) proponen una aproximación más sencilla, considerando la efectividad de la partícula proporcional, según el factor de mojado, a las efectividades que tendría si estuviese completamente cubierta de líquido o de gas.

$$\eta = f\eta_L + (1-f)\eta_G \quad (6.11)$$

Siguiendo el mismo principio, Mills y Duduković (1980) proponen expresiones de  $\eta$  donde también intervienen el módulo de Thiele y el número de Biot. Las comparaciones llevadas a cabo por diferentes autores entre las soluciones aproximadas y otras más exactas (Tan y Smith, 1980, entre otros) demuestran desviaciones inferiores al 10%, siendo mayores para valores del módulo de Thiele inferiores a la unidad. Para ecuaciones cinéticas no lineales, Goto *et al.* (1981) proponen una ecuación similar, donde  $\eta_L$  y  $\eta_G$  son las soluciones numéricas de las ecuaciones diferenciales de difusión en condiciones simétricas, o bien las calculadas a partir del módulo de Thiele generalizado. Haure *et al.* (1990) estudian la aplicabilidad de diferentes modelos para predecir la oxidación de  $\text{SO}_2$  en RLFE. Observan que el de Mata y Smith (1981) es el que mejor se ajusta.

Para evaluar la importancia del factor de mojado sobre la efectividad del catalizador en función de magnitudes observables, puede utilizarse el criterio de Lee y Smith (1982).

Beaudry *et al.* (1986) proponen calcular la eficiencia para una pastilla infinita que puede estar mojada por las dos caras ( $\eta_w$ ), por una ( $\eta_{dw}$ ) o por ninguna ( $\eta_d$ ). Para obtener la efectividad media del lecho, consideran que el factor de mojado es la probabilidad de que una cara de la pastilla esté mojada. En consecuencia, la expresión de  $\eta$  es

$$\eta = (1-f)^2 \eta_d + 2(1-f) f \eta_{dw} + f^2 \eta_w \quad (6.12)$$

Biscaia y Cid (1986) plantean un modelo numérico que resuelve la ecuación de difusión en el seno de las partículas para condiciones asimétricas por el método de colocación ortogonal. Consideran el catalizador como un paralelepípedo plano y largo con transferencia de materia en dos caras e impermeable en las otras dos. La cinética considerada es de primer orden. La solución de la ecuación diferencial de la pastilla está escrita como combinación de funciones. Esta se resuelve una única vez y se usa en la resolución del sistema de ecuaciones del balance de líquido y gas a lo largo del reactor, multiplicando parámetros que son función de la concentración de los reactivos en el líquido y en el gas. De esta forma, según Biscaia y Cid (1986), se reduce unas cien veces el tiempo de computación comparado con otros métodos clásicos. Chao *et al.* (1990) proponen un modelo semejante.

El modelo de Ring y Missen (1986, 1989) considera que tanto la parte mojada como la no mojada están divididas en varias zonas. Estos autores defienden que el modelo multizona predice mejor algunos resultados experimentales para procesos de hidro-desulfuración que los modelos clásicos con dos únicas zonas, mojada y no mojada.

Funk *et al.* (1991) estudian el efecto del mojado parcial en un reactor con una única pastilla de catalizador. Señalan que el comportamiento del catalizador está fuertemente influenciado por fenómenos locales, fenómenos que no se consideraron en los estudios llevados a cabo por otros autores en reactores diferenciales o a escala de laboratorio. Este trabajo constituye la comprobación experimental de los modelos desarrollados por Ng y colaboradores (Harold y Ng, 1987; Funk *et al.*, 1988, 1989). Estos modelos son capaces de predecir el comportamiento de aquellas reacciones para las que existe un máximo de

velocidad de reacción en función del factor de mojado del catalizador, a diferencia de los modelos clásicos que incluyen la hipótesis de que el reactivo líquido está siempre en exceso.

Lai y Tan (1991) proponen un modelo semejante al de Tan y Smith (1980) para reacciones irreversibles de segundo orden. La expresión es diferente según el reactivo de la fase líquida sea o no volátil. Proponen varios métodos simplificados para el cálculo de la efectividad de la pastilla completamente mojada o completamente seca, comparándolos con la solución numérica obtenida por colocación ortogonal. El error cometido en la estimación de las efectividades depende, según señalan Lai y Tan, del número de Biot y del módulo de Thiele, siendo inferior al 40 %.

#### 6.1.6.3 Modelos de Flujo y Reacción.

Consideran que el grado de mojado de las partículas no es uniforme a lo largo del lecho, lo que requiere un conocimiento de la distribución del flujo en cada zona. Crine y colaboradores (Crine *et al.*, 1980; Crine y L'Homme, 1982, 1984; Crine y Marchot, 1981, 1983) basan la modelización en la teoría de la filtración (*percolation theory*).

Ng y colaboradores presentan un modelo discreto (Funk *et al.*, 1990), donde el grado de mojado de cada partícula es tenido en cuenta separadamente. La distribución de flujo es simulada mediante el método descrito por Zimmerman y Ng (1986) y Zimmerman *et al.* (1987). La conversión debida a cada partícula es estimada a partir del modelo propuesto por Funk *et al.* (1988, 1989).

#### 6.1.7 Efectos Térmicos.

Cuando las concentraciones y calores de reacción son elevados, por ejemplo en algunos procesos de reformado, las diferencias de temperatura en las interfases y las variaciones de temperatura a lo largo y ancho del lecho,

pueden ser significativas. La mayoría de los estudios realizados se han centrado en las conductividades radiales efectivas (Weekman y Myers, 1965; Hashimoto *et al.*, 1976; Specchia y Baldi, 1978; Matsuura *et al.*, 1979b) y en los coeficientes de transmisión de calor en la pared (Muroyama *et al.*, 1977; Matsuura *et al.*, 1979c; Specchia y Baldi, 1979). No existe apenas información sobre modelos completos de reactores no isotérmicos. Tampoco existe ninguna correlación para el coeficiente de transferencia de calor líquido-partícula en reactores de LFE.

Los gradientes de temperatura intrapartícula suelen ser despreciables cuando los poros de catalizador están llenos de líquido debido a las bajas difusividades efectivas en la fase líquida (Satterfield, 1975; Baldi, 1980; Pass *et al.* 1990).

### 6.1.8 Resumen.

La evolución en la modelización de reactores de LFE ha sido dividida por Funk *et al.* (1990) según tres tipos principales de modelos: pseudo-homogéneos, heterogéneos con parámetros constantes y modelos de flujo y reacción.

Los modelos pseudo-homogéneos consideran al gas y al líquido formando una única fase. Además no tienen en cuenta las características fluido-dinámicas del lecho escurrido ni los efectos de transporte de materia. Para reacciones de primer orden irreversibles, admiten solución analítica, lo que facilita su aplicación en el cálculo de reactores y en el diseño de procesos a partir de datos de planta piloto. Estos modelos son aplicables para reacciones relativamente lentas y reactivo limitante en la fase líquida, por ejemplo: hidrotratamiento de fracciones pesadas de petróleo, descomposición de peróxido de hidrógeno sobre carbón activado e hidro-denitrogenación de aceites hidrotratados.

Para predecir el comportamiento de sistemas en los que el reactivo limitante está en la fase gas (como ocurre en la hidratación de olefinas) o bien sistemas en los que la reacción es rápida, se han propuesto modelos heterogéneos que incluyen las resistencias a la transferencia de materia entre fases. Para sistemas en los que la hipótesis de flujo de pistón no se cumple, se

han desarrollado modelos que tienen en cuenta, de una forma más o menos directa, la dispersión axial. En los últimos años, se ha llevado a cabo un considerable esfuerzo para estudiar los parámetros involucrados en este tipo de modelos (factor de mojado, coeficientes de dispersión y coeficientes de transferencia de materia) y los parámetros fluido-dinámicos asociados al flujo bifásico. Aunque los modelos heterogéneos han ganado aceptación y han sido comprobados experimentalmente en el laboratorio, su aplicación directa al diseño de reactores industriales es cuestionable, principalmente debido a la no uniformidad del flujo en este tipo de reactores.

Ng y colaboradores defienden la idea de que un modelo heterogéneo en el que se considera que todos los parámetros son constantes a lo largo del reactor, es inapropiado para describir el complejo comportamiento del flujo bifásico y su relación con la velocidad global de reacción y los fenómenos de transferencia de materia. Esto ha dado lugar a una tercera etapa en la modelización de los reactores de LFE: modelos de flujo y reacción. Su filosofía es la de predecir primero la distribución (no uniforme) del flujo, a partir de la cual puede analizarse la velocidad efectiva de reacción por zonas o, incluso, para cada una de las partículas catalíticas (modelos discretos). Esto representa contar con potentes herramientas de cálculo. Los modelos hasta ahora planteados pueden considerarse sólo como una primera aproximación debido a las hipótesis simplificadoras que incorporan.

## **6.2 Bases del modelo.**

Como se ha comentado, el planteamiento de un modelo general capaz de predecir el complejo comportamiento del lecho fijo escurrido es prácticamente inabordable. El modelo propuesto es pues un modelo simplificado que puede clasificarse dentro de los modelos heterogéneos. Las hipótesis simplificadoras que facilitan la resolución del sistema de ecuaciones, se han escogido tratando de distorsionar al mínimo la descripción del comportamiento del reactor. Estas hipótesis se justifican en base a los criterios recogidos en la literatura.

### 6.2.1 Condiciones de operación.

El reactor integral utilizado para la comprobación del modelo opera en las siguientes condiciones:

- Flujo equicorrente descendente de gas y líquido.
- Isotérmico.
- Estado Estacionario.
- Sin recirculación de líquido ni de gas.
- Sin inertes en el gas de alimentación (isobuteno puro).
- Régimen de flujo pulsante.

### 6.2.2 Hipótesis simplificadoras.

- (1) No hay gradientes térmicos.
- (2) Gas y líquido circulan en flujo de pistón.
- (3) Las partículas de catalizador son esféricas y están completamente bañadas por el líquido.
- (4) La distribución del flujo es uniforme.
- (5) La velocidad superficial del líquido es constante a lo largo del lecho.
- (6) La concentración del agua en el líquido de los poros es constante e igual a la concentración en el líquido en circulación.
- (7) La transferencia de materia gas-líquido para el isobuteno está controlada por la resistencia en el lado líquido.
- (8) La transferencia de materia gas-líquido para el agua y para el *ter*-butanol está controlada por la resistencia en el lado gas.
- (9) El gas cumple la ley de los gases perfectos.

El diseño del reactor con camisa para circulación de agua y calorifugado externo asegura la operación isotérmica. Los gradientes de temperatura observados experimentalmente entre la entrada y la salida del lecho fueron

inferiores a 1 K. Los gradientes térmicos en el seno de las partículas pueden despreciarse al estar éstas completamente mojadas y ser la reacción moderadamente exotérmica (Satterfield, 1975; Baldi, 1980; Pass *et al.*, 1990).

Debido a las bajas conversiones ( $x_B < 0.2$ ) y a una elevada relación longitud del lecho / diámetro de partícula (900) puede considerarse que el reactor experimental cumple sobradamente el criterio de Mears (1974) (ecuación 6.9), por lo que puede desestimarse la dispersión axial.

El mojado total se comprueba a partir de la correlación de Mills y Duduković (1981). Esta se ha representado sobre el mapa de flujo (fig. 6.3), observándose que para las condiciones escogidas  $f > 0.99$ . De la misma forma, al estar todos los puntos en el régimen de flujo pulsante, puede esperarse un flujo uniforme (Herskowitz y Smith, 1978).

El flujo de pared es despreciable según el criterio de Prchlik *et al.* (1975). El flujo uniforme está favorecido por el diseño del distribuidor (fig. 5.2) y por el lecho inerte inicial. Las hipótesis (6), (7) y (8) se demostraron en capítulos anteriores al tratar de la difusión intrapartícula y la transferencia de materia gas/líquido.

### 6.3 Sistema de Ecuaciones.

#### 6.3.1 Ecuaciones de balance.

Los balances de materia de cada uno de los componentes en las diferentes fases en un elemento diferencial de lecho, pueden expresarse como:

Fase gas,

$$-\frac{d}{dz}(u_G C_{BG}) = (K_L a)_B [C_{BG}/H_B - C_{BL}] \quad (6.13)$$

$$-\frac{d}{dz}(u_G C_{AG}) = (K_G a)_A [C_{AG} - H_A C_{AL}] \quad (6.14)$$

$$-\frac{d}{dz}(u_G C_{WG}) = (K_G a)_W [C_{WG} - C_{WL}^*] \quad (6.15)$$

Fase líquida,

$$-\frac{d}{dz}(u_L C_{BL}) = (k_S a_S)_B [C_{BL} - C_{BS}] - (K_L a)_B [C_{BG}/H_B - C_{BL}] \quad (6.16)$$

$$-\frac{d}{dz}(u_L C_{AL}) = (k_S a_S)_A [C_{AL} - C_{AS}] - (K_G a)_A [C_{AG} - H_A C_{AL}] \quad (6.17)$$

Partículas,

$$(k_S a_S)_B [C_{BL} - C_{BS}] = \rho_B \eta r \quad (6.18)$$

$$(k_S a_S)_A [C_{AL} - C_{AS}] = -\rho_B \eta r \quad (6.19)$$

El balance de materia del agua en la fase líquida y en las partículas no se incluye debido a la hipótesis de concentración constante en ambas fases.

A partir del balance de energía mecánica se obtiene la variación de presión en el elemento diferencial. No obstante, debido a la complejidad del comportamiento fluido-dinámico del flujo bifásico es preferible utilizar una correlación empírica. La correlación empleada se comentará más adelante al tratar de los resultados experimentales de pérdida de carga. Así, el balance de energía mecánica queda limitado a la expresión

$$-\frac{dP}{dz} = \delta_{GL} \quad (6.20)$$

donde  $\delta_{GL}$  es función de las velocidad, densidad y viscosidad de ambas fases fluidas; del tamaño de partícula y de la porosidad del lecho.

### 6.3.2 Parámetros.

La cinética intrínseca utilizada es la correspondiente al estudio de la velocidad de hidratación expuesto en el capítulo 4. Debido a que las dos ecuaciones propuestas tienen un margen de error semejante sobre los datos experimentales, se considera un exponente del denominador  $n=1$  por presentar una mayor simplicidad en el tratamiento matemático.

$$r = k \frac{C_{BS} C_{WS} - C_{AS}/K_C}{1 + K_A C_{AS}} \quad (6.21)$$

donde

$$k = \exp(15.03 - 8844/T) \quad (6.22)$$

$$K_A = \exp(26.6 - 8540/T) \quad (6.23)$$

$$K_C = \exp(3160/T - 6.78) \quad (6.24)$$

Para partículas catalíticas esféricas completamente mojadas, el factor de efectividad es

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[ \frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right] \quad (6.25)$$

El módulo de Thiele generalizado para la cinética propuesta es (ver anexo

II)

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k(C_W + 1/K_C)}{2D_e(1 + K_A C_{AS})}} \frac{\psi_S}{\sqrt{(1 + \psi_S) \ln(1 + \psi_S) - \psi_S}} \quad (6.26)$$

donde

$$\psi_S = \frac{K_A(C_{BS} - C_{Be})}{1 + K_A C_{AS}} \quad (6.27)$$

siendo  $C_{Be}$  la concentración de isobuteno correspondiente al equilibrio químico en el interior del catalizador. A partir del balance de materia en la partícula, y suponiendo  $C_W$  constante, se obtiene:

$$C_{Be} = \frac{C_{AS} + C_{BS}}{1 + K_C C_W} \quad (6.28)$$

Para valores de  $\psi_S$  muy pequeños ( $< 0.01$ ), el cálculo del módulo de

Thiele presenta problemas en el ordenador. Esto ocurre para condiciones de operación en las que la concentración de producto es elevada. En tal caso, el término en  $\psi_s$  en la ecuación 6.26 puede substituirse por  $\sqrt{2}$ , que es el límite cuando  $\psi_s$  tiende a cero (ver anexo II).

En la deducción del módulo de Thiele, se ha considerado que la difusividad del isobuteno es constante en el interior de cada partícula. Debe remarcarse que, aunque  $D_e$  varía con la concentración de *ter*-butanol en el líquido, la variación de ésta en el seno de una partícula es suficientemente pequeña como para no afectar a la difusividad efectiva. No obstante, para diferentes condiciones de operación, con un rango de concentraciones de producto hasta 3 kmol/m<sup>3</sup>, debe tenerse en cuenta el cambio en la difusividad efectiva. Para ello se emplea la correlación propuesta en el estudio de difusión con reacción (capítulo 4)

$$D_e = \exp(-9.52 - 0.551 C_A - 3690/T) \quad (6.29)$$

En el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia gas-líquido, se utilizan las correlaciones propuestas en esta tesis, ecuaciones 5.6 a 5.11. La estimación del coeficiente de transferencia líquido-partícula, se lleva a cabo utilizando los datos obtenidos por Leung *et al.* (1986) para el mismo sistema. Estos se correlacionan según la expresión utilizada por Cáceres *et al.* (1988) en función de la velocidad del líquido, corrigiéndola para el diámetro de partícula.

$$k_s a_s = 0.643 \times 10^{-3} \frac{u_L^{0.382}}{d_p} \quad (6.30)$$

La constante de la ley de Henry se calcula a partir de los datos de solubilidad del isobuteno en mezclas *ter*-butanol/agua publicados por Leung *et al.* (1987a).

$$H_B = \frac{101.3}{C_T R T \exp(B + A/T)} \quad (6.31)$$

donde  $A$  y  $B$  son función de  $C_{AL}$  según

$$\begin{aligned} A &= 2322 - 662.4 C_{AL} \\ B &= -16.975 + 2.101 C_{AL} + 0.259 C_{AL}^2 \end{aligned} \quad (6.32)$$

Para el *ter*-butanol, la constante de la ley de Henry se calcula mediante la correlación obtenida a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor publicados por Kenttämäa *et al.* (1959) para el sistema *ter*-butanol/agua.

$$H_A = \frac{100}{C_T RT \exp(-23.72 + 7248/T)} \quad (6.33)$$

El cálculo de las viscosidades de las mezclas *ter*-butanol/agua, determinadas experimentalmente en este trabajo, se expone en el anexo IV. La estimación del resto de propiedades de las dos fases fluidas se expone en detalle en el anexo VI.

### 6.3.3 Resolución.

El sistema de ecuaciones planteado es marcadamente no lineal, por lo que se aborda su resolución numéricamente. La integración numérica presenta además la ventaja de poder recalcular parámetros y propiedades a cada paso de integración. El sistema propuesto, ecuaciones 6.13 a 6.20 consta de dos ecuaciones algebraicas (6.18 y 6.19; sistema I) y 6 ecuaciones diferenciales (sistema II). La integración numérica del sistema II se efectúa mediante la subrutina IVPAG (IMSL, 1987). Esta subrutina, que puede emplear tanto el algoritmo de Adams-Moulton como el de Gear, precisa disponer de las derivadas de las variables en forma explícita. Si el gas cumple la ley de los gases perfectos, las ecuaciones 6.13 a 6.15 pueden escribirse en función de las presiones parciales (ecns. 6.34 a 6.36). Sumando las tres ecuaciones se obtiene la expresión de la derivada de la velocidad del gas (ecuación 6.37), ya que la suma de presiones parciales es igual a la presión total del reactor y la suma de las derivadas de las presiones parciales es igual a la pérdida de carga total.

$$P_B \frac{du_G}{dz} + u_G \frac{dP_B}{dz} = (k_L a)_B [RTC_{BL} - P_B/H_B] \quad (6.34)$$

$$P_A \frac{du_G}{dz} + u_G \frac{dP_A}{dz} = (k_G a)_A [RTH_A C_{AL} - P_A] \quad (6.35)$$

$$P_W \frac{du_G}{dz} + u_G \frac{dP_W}{dz} = (k_G a)_W [P_W^v - P_W] \quad (6.36)$$

$$\frac{du_G}{dz} = R_{1A} + R_{1B} + R_{1W} + \frac{u_G}{P} \delta_{LG} \quad (6.37)$$

donde

$$R_{1B} = (k_L a)_B \left[ \frac{RT}{P} C_{BL} - \frac{y_B}{H_B} \right] \quad (6.38)$$

$$R_{1A} = (k_G a)_A \left[ \frac{RT}{P} H_A C_{AL} - y_A \right] \quad (6.39)$$

$$R_{1W} = (k_G a)_W [P_W^v/P - (1 - y_A - y_B)] \quad (6.40)$$

Poniendo las ecuaciones 6.34 y 6.35 en función de las fracciones molares en la fase gas y substituyendo en ellas la ecuación 6.37 se obtiene

$$\frac{dy_B}{dz} = \frac{1}{u_G} [R_{1B} (1 - y_B) - (R_{1A} + R_{1W})y_B] \quad (6.41)$$

$$\frac{dy_A}{dz} = \frac{1}{u_G} [R_{1A} (1 - y_A) - (R_{1B} + R_{1W})y_A] \quad (6.42)$$

A partir de las definiciones de las ecuaciones 6.38 a 6.40 y aceptando la hipótesis de que la velocidad del líquido es constante, las ecuaciones de balance en la fase líquida (6.16 y 6.17) pueden reescribirse como

$$\frac{dC_{BL}}{dz} = \frac{1}{u_L} (R_{2B} - R_{1B} P/RT) \quad (6.43)$$

$$\frac{dC_{AL}}{dz} = \frac{1}{u_L} (R_{2A} - R_{1A} P/RT) \quad (6.44)$$

donde

$$R_{2B} = (k_S a_S)_B [C_{BS} - C_{BL}] \quad (6.45)$$

$$R_{2A} = (k_S a_S)_A [C_{AS} - C_{AL}] \quad (6.46)$$

De esta forma, el comportamiento del reactor queda descrito a partir de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (sistema II)

$$\frac{dP}{dz} = -\delta_{GL} \quad (6.20)$$

$$\frac{du_G}{dz} = R_{1A} + R_{1B} + R_{1W} + u_G \frac{\delta_{GL}}{P} \quad (6.37)$$

$$\frac{dy_B}{dz} = \frac{R_{1B} (1 - y_B) - (R_{1A} + R_{1W}) y_B}{u_G} \quad (6.41)$$

$$\frac{dy_A}{dz} = \frac{R_{1A} (1 - y_A) - (R_{1B} + R_{1W}) y_A}{u_G} \quad (6.42)$$

$$\frac{dC_{BL}}{dz} = \frac{R_{2B} - R_{1B} P/RT}{u_L} \quad (6.43)$$

$$\frac{dC_{AL}}{dz} = \frac{R_{2A} - R_{1A} P/RT}{u_L} \quad (6.44)$$

y un sistema de ecuaciones algebraicas (sistema I)

$$R_{2B} + \rho_B \eta r = 0 \quad (6.47)$$

$$R_{2A} - \rho_B \eta r = 0 \quad (6.48)$$

La subrutina IVPAG evalúa las derivadas a cada paso de integración. Para ello es preciso calcular  $C_{AS}$  y  $C_{BS}$ . Estas concentraciones se obtienen (dentro de la propia subrutina de cálculo de las derivadas) por resolución del sistema I (ecuaciones 6.47 y 6.48). Como el sistema es implícito en  $C_{AS}$  y  $C_{BS}$ , se resuelve numéricamente utilizando la subrutina NEQNF de la biblioteca IMSL (1987).

Como resultado se obtiene, a cada altura del lecho, la presión, la

velocidad del gas, las fracciones molares de los tres componentes en el gas y las concentraciones de *ter*-butanol e isobuteno en la fase líquida. Mediante balance de materia, se calcula la conversión global de isobuteno según:

$$X_B = 1 - \frac{u_{GI} C_{BGI} + u_{LI} C_{BLI}}{u_{GO} C_{BGO} + u_{LO} C_{BLO}} \quad (6.49)$$

## 6.4 Verificación del Modelo.

### 6.4.1 Metodología experimental.

Se han llevado a cabo diversos ensayos de reacción en un LFE en las condiciones expuestas en el apartado 3.4. La instalación es la misma descrita en el capítulo 5 (figura 5.1). La parte superior del lecho (0.1 m) está ocupada por bolas de vidrio al igual que en los ensayos de transferencia de materia. La parte inferior (0.9 m) contiene partículas de Amberlyst-15 de 1 mm de diámetro medio. El acondicionamiento del lecho se lleva a cabo según el método expuesto en el capítulo 4. Los métodos de análisis de las concentraciones en la fase gas y en la fase líquida son los descritos en el capítulo 5.

Debido a que la pérdida de carga del flujo bifásico a través del lecho es superior a la presión de vapor del isobuteno a temperatura ambiente, es necesario calentar el depósito de isobuteno (figura 5.1) hasta 303 K. Para evitar condensaciones en la línea y en el rotámetro, se calientan los tubos de suministro de gas al reactor mediante resistencias eléctricas flexibles (Bascan S.A., Barcelona) controladas mediante un relé térmico.

Los ensayos para la determinación de la pérdida de carga, se han llevado a cabo tanto en lecho inundado como en lecho escurrido en equicorriente descendente de gas y líquido. Para mayor simplicidad y economía, se han utilizado agua y nitrógeno como corrientes fluidas, en condiciones isotérmicas (318 K). El lecho es el mismo que para los ensayos de reacción. Las variables estudiadas han sido las velocidades de gas y de líquido.

### 6.4.2 Resultados.

#### 6.4.2.1 Pérdida de carga.

Aunque el catalizador tiene una distribución estrecha de tamaños de partícula, es de esperar que, debido a la diferencia de tamaños, la porosidad del lecho sea inferior a la teórica. Además, se ha comprobado visualmente una reducida proporción de partículas seccionadas por la mitad. Para comprobar tanto la porosidad del lecho como el diámetro medio de partícula, se ha llevado a cabo una serie de ensayos de pérdida de carga con flujo monofásico. El reactor operaba a inundación con flujo ascendente de líquido. Los resultados se muestran en la tabla 6.1. Utilizando la ecuación de Ergun (1952) con un diámetro de partícula equivalente igual a  $d_p \epsilon_B / (1 - \epsilon_B)$  (Clements y Schmidt, 1980a; Sáez y Carbonell, 1985; Levec *et al.*, 1986) se obtiene, para un diámetro de  $d_p = 1$  mm, una porosidad del lecho de 0.35.

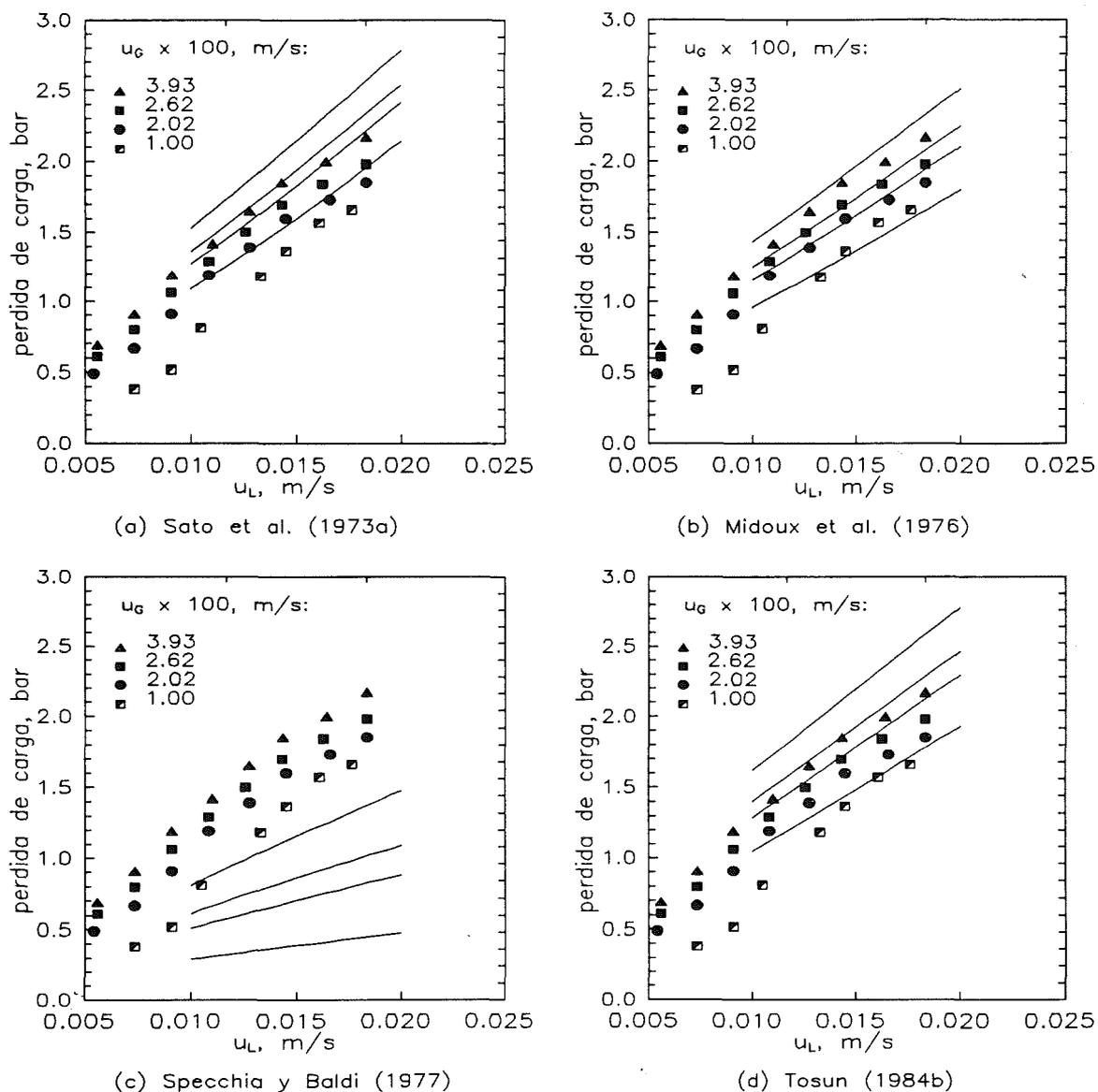
Tabla 6.1 Datos experimentales para la pérdida de carga ( $d_p = 1$  mm).

$u_L \times 10^2$ , m/s	$u_G \times 10^2$ , m/s					
	0. <sup>a</sup>	1.00	2.02	2.62	3.93	
	pérdida de carga $\times 10^{-2}$ , kPa					
0.37	0.195					
0.55	0.235		0.49	0.61	0.69	
0.73		0.38	0.66	0.80	0.91	B.I.
0.91	0.335	0.52	0.91	1.06	1.19	
1.08		0.81	1.19	1.29	1.42	
1.27		1.18	1.39	1.50	1.65	A.I.
1.45		1.36	1.60	1.70	1.85	
1.66	0.595	1.57	1.73	1.84	2.00	
1.83	0.660	1.66	1.85	1.98	2.17	

<sup>a</sup> lecho inundado

B.I. Baja interacción

A.I. Alta interacción



**Figura 6.1** Comparación de los datos experimentales con diferentes correlaciones de literatura.

Como las pruebas de reacción se llevan a cabo en flujo pulsante, el estudio de la pérdida de carga se limita a este régimen de flujo, no considerándose los datos para el flujo escurrido. Las correlaciones consideradas son las válidas para la zona de alta interacción: Sato *et al.* (1973a), Midoux *et al.* (1976), Specchia y Baldi (1977) y Tosun (1984b) (ver tabla 5.1). La correlación de Clements y Schmidt (1976, 1980a) se desestima por la incerteza que representa el cálculo de la tensión superficial para las mezclas *ter*-butanol/agua.

La figura 6.1 muestra los datos experimentales y las diferentes predicciones obtenidas a partir de las correlaciones en estudio. Se observa como la correlación de Midoux *et al.* (1976) ajusta satisfactoriamente en el rango de velocidades correspondientes al flujo pulsante.

6.4.2.2 Ensayos con reacción.

La primera serie de ensayos se han llevado a cabo con agua pura ( $C_{ALO}=0, C_{BLO}=0$ ) como corriente de alimentación del reactor. Debido a la dificultad práctica que representa determinar la conversión de isobuteno tal como se expresa en la ecuación 6.49, se ha optado por utilizar la concentración de producto en la salida del reactor como variable de comprobación del modelo. La figura 6.2 muestra que la variación de  $C_{ALI}$  con  $u_L$  y  $T$  es suficiente como para ser medida experimentalmente. El rango de velocidades de líquido y gas corresponde al flujo pulsante y mojado total, tal como muestra la figura 6.3.

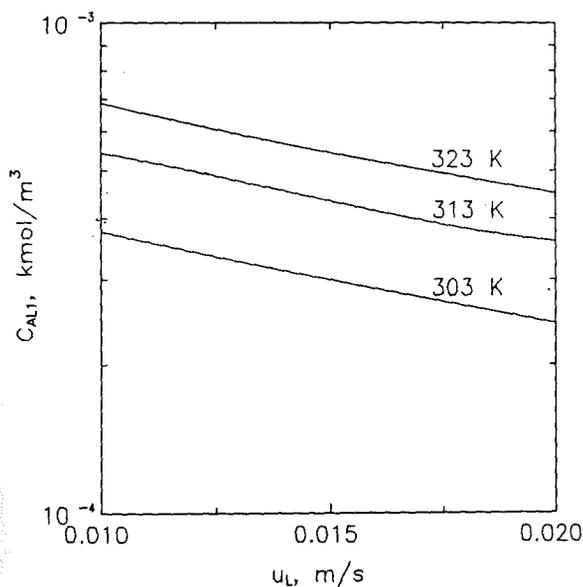


Figura 6.2 Variación de  $C_{ALI}$  con la velocidad del líquido y la temperatura. ( $q_G=2.07 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ )

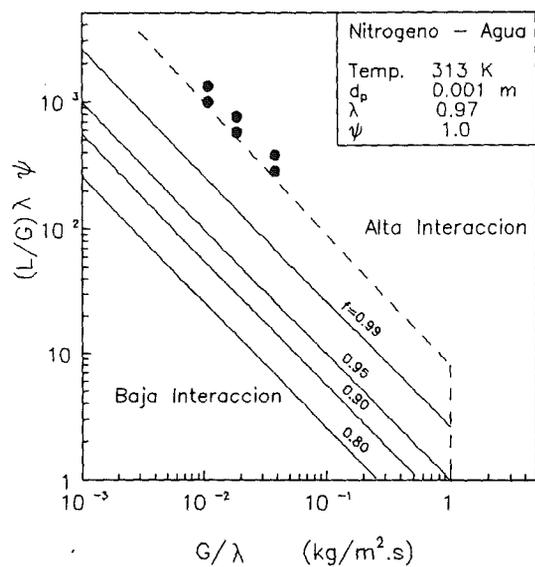
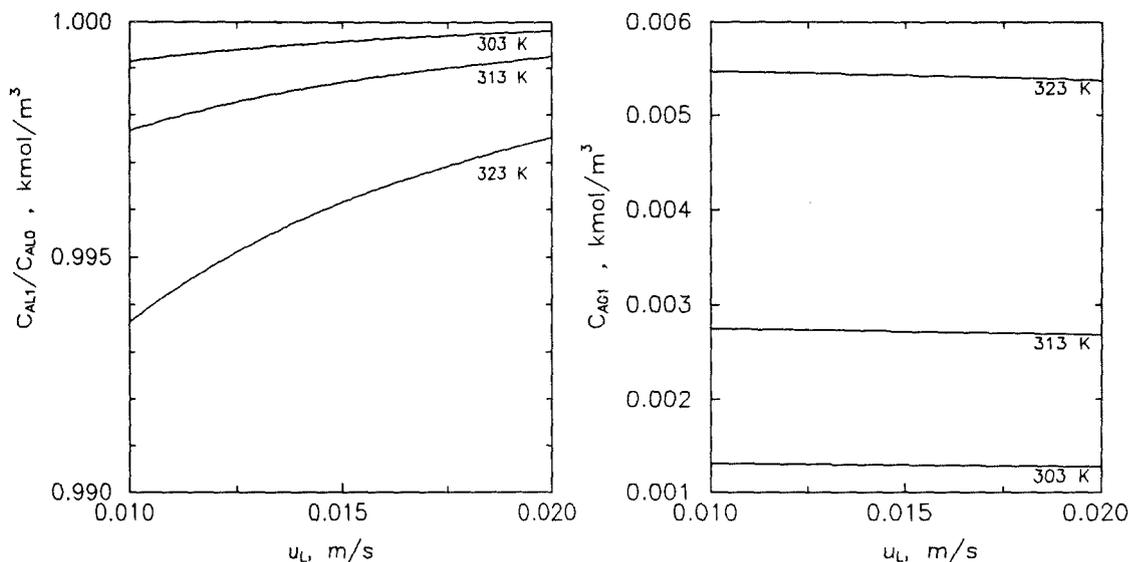


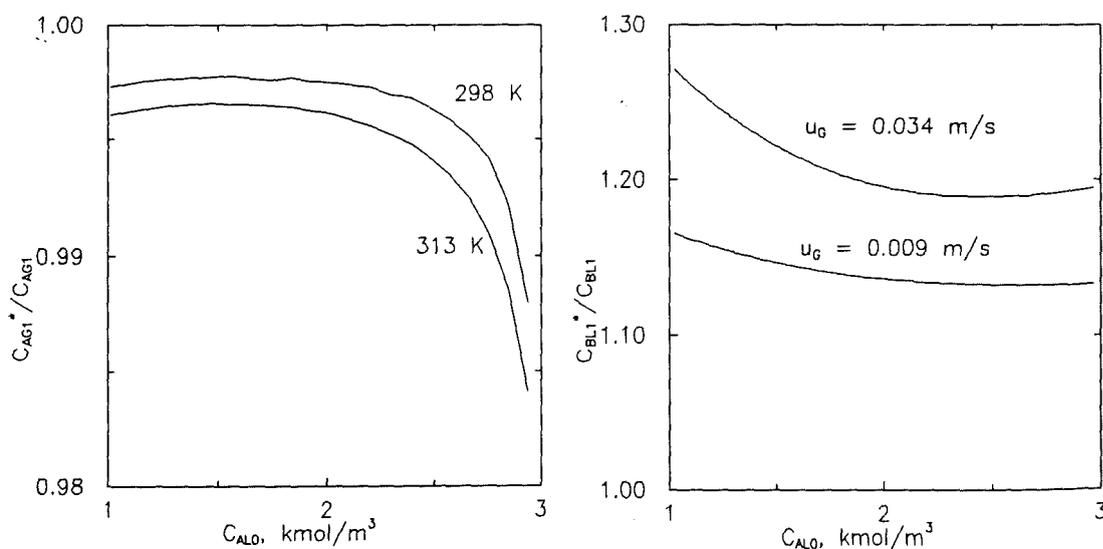
Figura 6.3 Situación de los puntos experimentales en el diagrama hidrodinámico de Tosun (1984a).

La segunda serie de ensayos tiene como objetivo comprobar el efecto autocatalítico de la reacción de hidratación. Para ello se realizan ensayos a

diferentes concentraciones de producto (*ter*-butanol), a dos temperaturas (303 y 313 K) y velocidad de gas y líquido constante. En este caso, el modelo predice variaciones de  $C_{ALI}$  inferiores al error propio del análisis por cromatografía de gases (figura 6.4a).



**Figura 6.4** Variación de la concentración de producto predicha por el modelo: (a) fase líquida (b) fase gas;  $q_G=2.07 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $C_{AL0}=2.0 \text{ kmol}/\text{m}^3$ .



**Figura 6.5** Comparación de las concentraciones predichas por el modelo para un lecho inerte y un lecho catalítico.  $T = 333 \text{ K}$ . (a)  $q_G=q_L=1.95 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  (b)  $q_L=1.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$

Aunque  $C_{AGI}$  es sensible a la temperatura, la figura 6.4b indica que su variación con la velocidad del líquido es pequeña. Esto sugiere que la fase gas está cerca del equilibrio líquido/vapor por lo que respecta al producto. En efecto, la figura 6.5a muestra la relación entre la concentración de *ter*-butanol en el gas para un lecho inerte,  $C_{AGI}^*$ , y la que se obtendría con un lecho catalítico de 0.9 m. Haciendo la misma comparación para el isobuteno en la fase líquida (figura 6.5b), se observa como esta variable es sensible a la velocidad de reacción debida al lecho catalítico, siendo menor para bajas velocidades de gas.

**Tabla 6.2** Resultados experimentales para  $C_{ALO}=0$ .

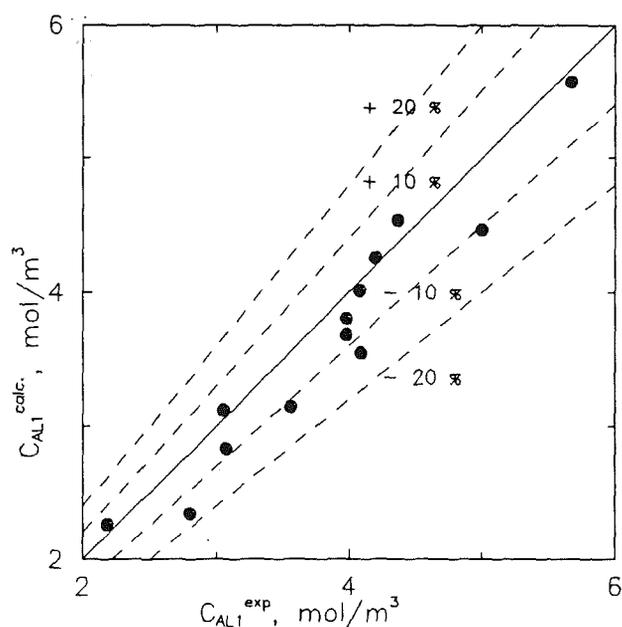
$q_L \times 10^5$ m <sup>3</sup> /s	$q_G \times 10^5$ m <sup>3</sup> /s	$C_{ALI}$ , mol/m <sup>3</sup>		
		303 K	313 K	323 K
1.09	1.59	2.63	3.56	3.98
	2.91	3.07	3.98	5.00
	5.64	-	4.37	5.67
1.45	1.59	2.18	3.05	-
	2.26	-	-	4.08
	2.91	-	4.09	4.20

**Tabla 6.3** Resultados experimentales para ensayos con adición de producto en la alimentación líquida.

$q_L = 1.85 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/s ,  $q_G = 1.77 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/s

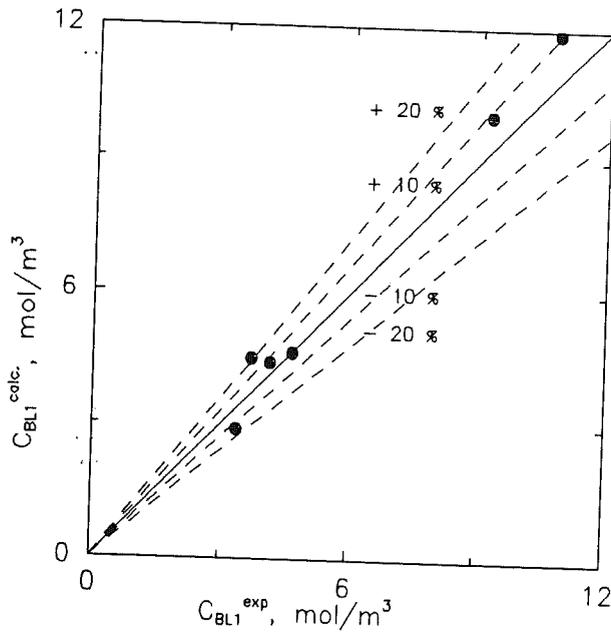
T K	$C_{ALO}$	$C_{BLI} \times 10^2$ kmol/m <sup>3</sup>	$C_{BGI} \times 10^2$	$C_{BGO} \times 10^2$
303	0.	0.414	3.39	3.54
	0.6	0.370	3.38	3.57
	2.2	1.080	2.88	3.50
313	0.	0.337	3.42	3.48
	1.3	0.466	3.00	3.48
	2.2	0.925	2.75	3.42

La tabla 6.2 contiene los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de reacción con alimentación de agua pura. En ellos se comprueba el efecto de la temperatura y las velocidades de gas y líquido. En la figura 6.6 se comparan estos resultados con los predichos por el modelo. Las diferencias obtenidas son inferiores al 20%. La tabla 6.3 muestra los valores experimentales para ensayos con adición de producto en la alimentación líquida. Estos se comparan con las predicciones del modelo en la figura 6.7.

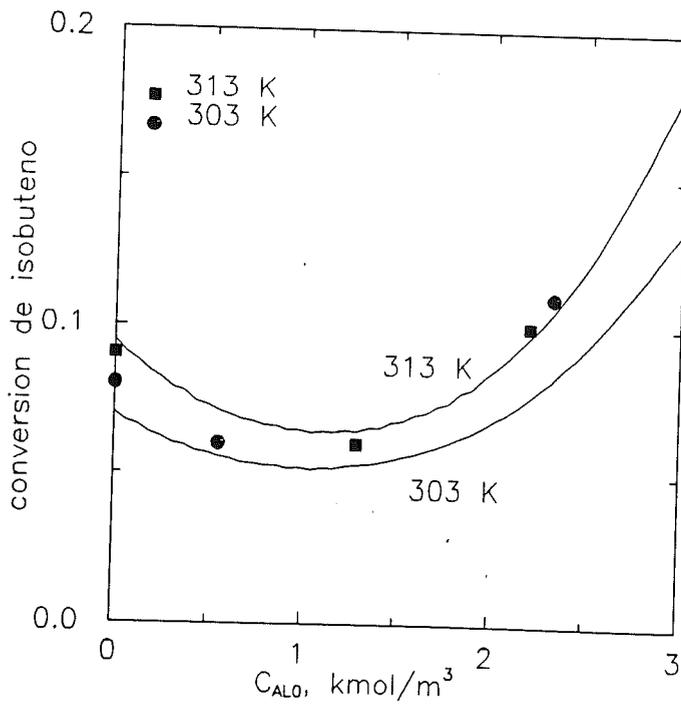


**Figura 6.6** Comparación de los resultados experimentales con los predichos por el modelo para alimentación con agua pura.

A partir de los datos de la concentración de isobuteno en la entrada y la salida del reactor y tomando la velocidad del gas calculada por el modelo, puede evaluarse la conversión utilizando la ecuación 6.49. En este caso, debe tenerse en cuenta que la acumulación de errores experimentales es mayor debido al análisis cromatográfico de la fase gas. No obstante, la figura 6.8 muestra una buena concordancia para la conversión de isobuteno, siendo mejor para los datos a 313 K. Los datos experimentales a 303 K, aunque sensiblemente mayores a los calculados, muestran un cierto paralelismo en la variación respecto a  $C_{AL0}$ .



**Figura 6.7** Comparación de los resultados experimentales con los predichos por el modelo para altos contenidos de producto en el líquido de alimentación del reactor. ( $C_{AL0} = 0$  a  $2.2 \text{ kmol/m}^3$ ).



**Figura 6.8** Comparación de la conversión obtenida experimentalmente con la predicha por el modelo.

Debe remarcarse que, aunque hubiese sido deseable obtener datos experimentales de conversión en el rango de concentraciones de producto entre 3 y 4 kmol/m<sup>3</sup>, esto no ha sido posible con el diseño actual de la instalación experimental. Para altas concentraciones de *ter*-butanol en la fase líquida, gran parte del isobuteno es absorbido por el líquido de forma que la velocidad del gas a la salida del reactor es prácticamente nula. Para comprobar el efecto autocatalítico de la hidratación sería preciso operar con el isobuteno disuelto en un gas inerte. Esto implicaría modificar tanto la instalación experimental como el modelo de hidratación. Debido a la complejidad propia de la operación de un reactor de lecho fijo escurrido en equicorriente descendente, los resultados obtenidos pueden considerarse plenamente satisfactorios.

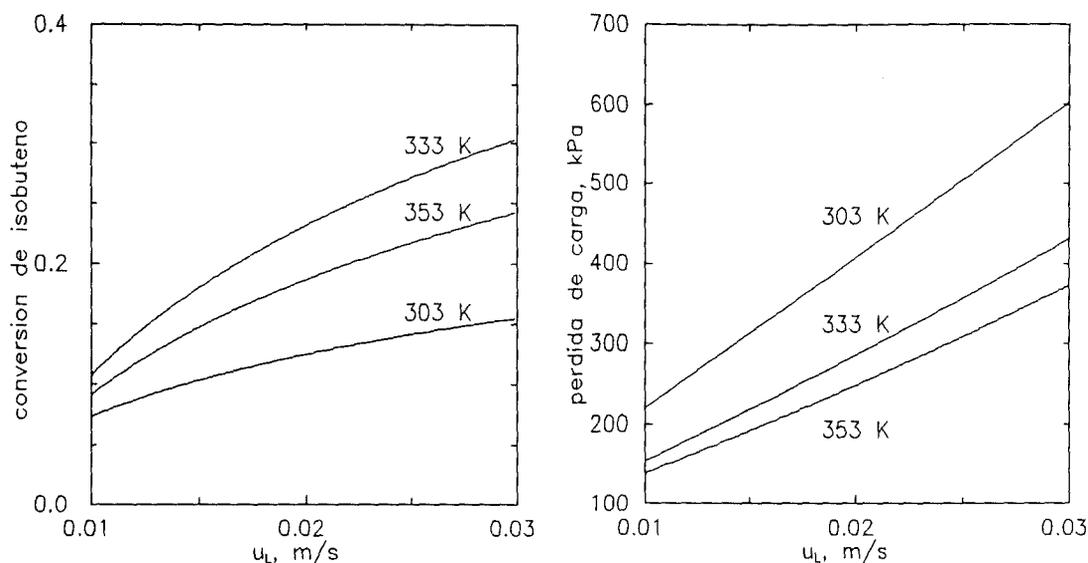
## 6.5 Sensibilidad de Parámetros.

Aunque no es el propósito de éste trabajo abordar la optimización del proceso de hidratación catalítica de isobuteno, se estudia en este apartado la influencia de algunas variables de operación del reactor sobre la conversión de isobuteno, acotando los valores que son más favorables.

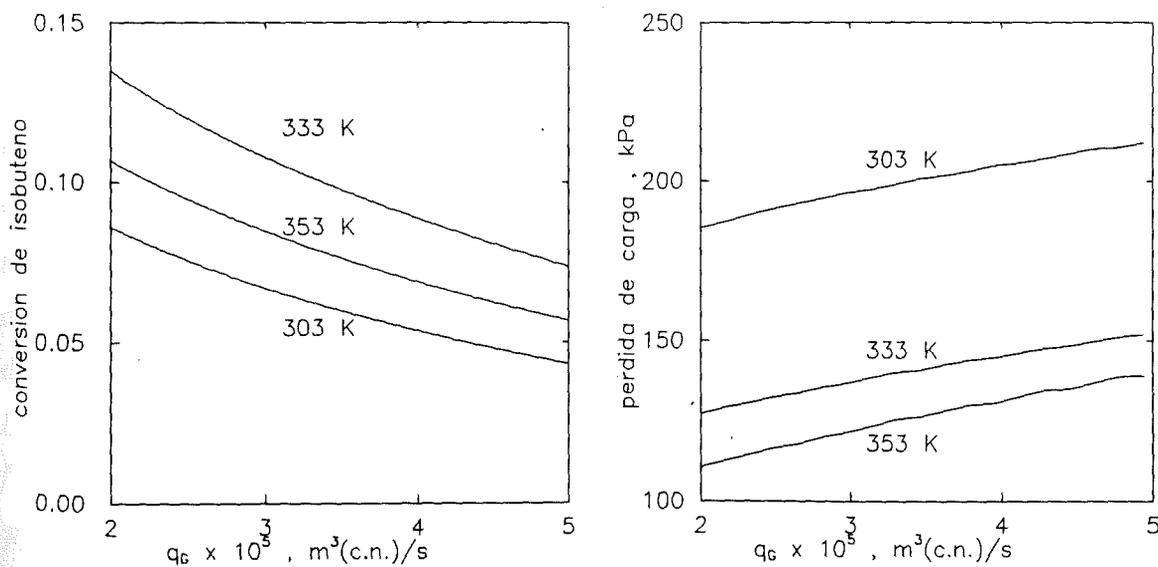
La figura 6.9 muestra la conversión y la pérdida de carga para un reactor sin recirculación con agua pura como corriente líquida de alimentación. En estas condiciones, una velocidad mayor mejora la conversión aunque con una mayor pérdida de carga. Como la pendiente de la conversión disminuye con la velocidad, cabe esperar la existencia de un óptimo económico. Para un rango de temperatura entre 303 y 333 K, al aumentar esta, aumenta la conversión al tiempo que disminuye la pérdida de carga, por lo que resulta doblemente favorable aumentar la temperatura. No obstante, para temperaturas mayores el efecto sobre la conversión se invierte. Así, las mayores conversiones se obtienen para temperaturas del orden de 333 K.

La figura 6.10 muestra el efecto del caudal de gas. En este caso, no se considera la velocidad superficial ya que varía a lo largo del lecho. El efecto de la temperatura es el mismo observado en la figura 6.9, mientras que el efecto del caudal es el contrario. La conversión aumenta al disminuir el caudal,

al tiempo que disminuye la pérdida de carga. Al disminuir  $q_G$ , disminuye la desorción de producto sin afectar a la absorción de reactivo y, además, aumenta el tiempo de residencia del reactivo en la fase gaseosa. Todo ello hace que las condiciones más favorables correspondan a un bajo caudal de gas.

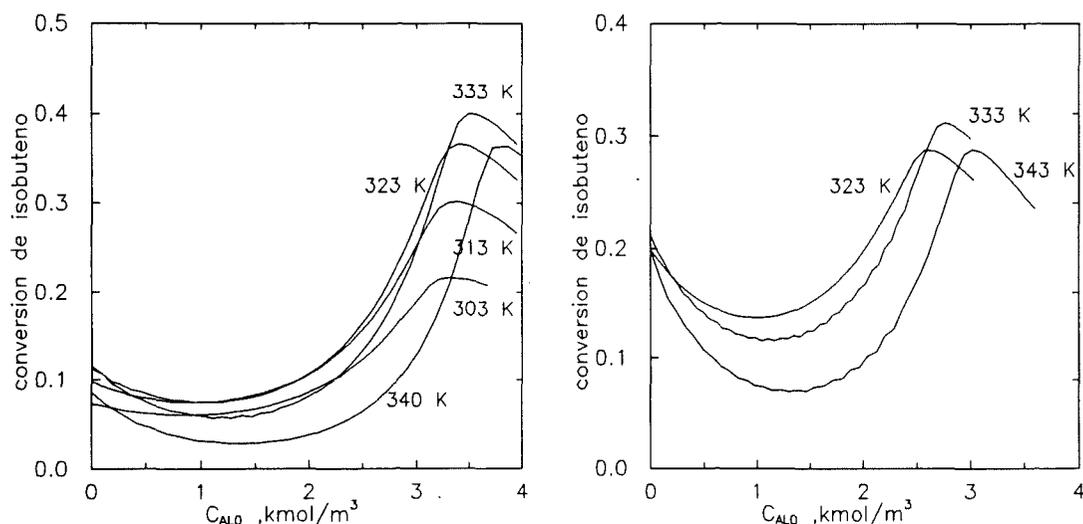


**Figura 6.9** Efecto de la velocidad del líquido y la temperatura sobre la conversión de isobuteno y la pérdida de carga. ( $q_G = 3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ).



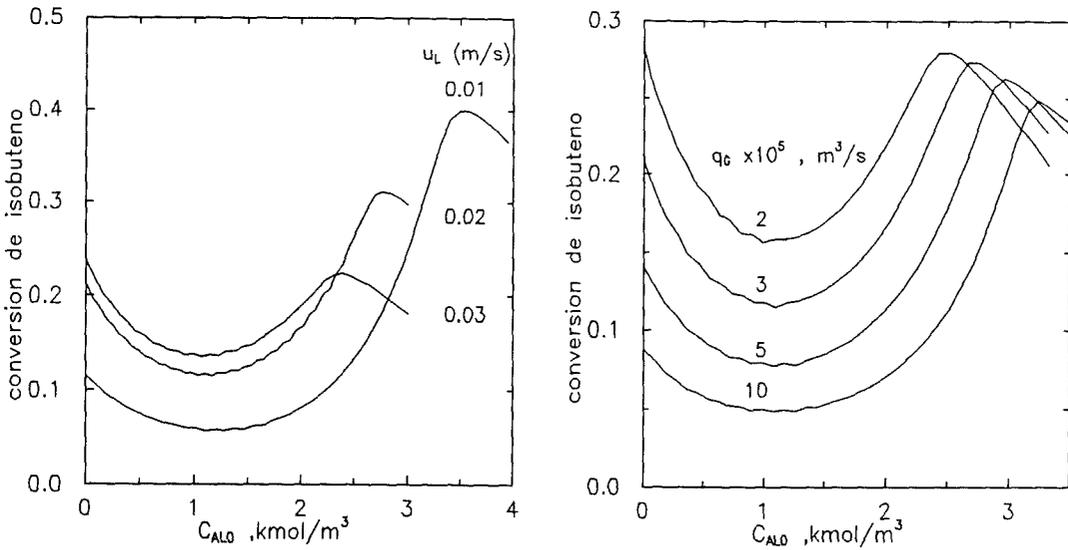
**Figura 6.10** Efecto de la velocidad del gas y la temperatura sobre la conversión de isobuteno y la pérdida de carga ( $u_L = 0.01 \text{ m/s}$ ).

Si el reactor opera con recirculación de líquido, puede aumentarse la concentración de producto en la alimentación. Esto afecta a la cinética, el equilibrio y al transporte de materia, tal como se ha demostrado en capítulos anteriores. En la figura 6.11 puede observarse cómo varía la conversión en función de la concentración de producto en la alimentación. Debido al entrecruzamiento de las curvas, la temperatura óptima depende del rango de concentración de producto en la fase líquida. No obstante, se encuentra un óptimo absoluto para una temperatura del orden de 333 K.



**Figura 6.11** Variación de la conversión de isobuteno con la concentración de producto en la fase líquida para diferentes temperaturas y dos velocidades de líquido (0.01 y 0.02 m/s) ( $q_G = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ).

Las figuras 6.11 y 6.12 muestran cómo el efecto autocatalítico de la reacción depende acusadamente de las velocidades de gas y líquido. A bajas temperaturas (303 K, fig. 6.11a) y velocidades de gas y líquido moderadas, se observa cómo puede aumentarse la conversión al aumentar la concentración de producto en el líquido. No obstante, a altas velocidades de líquido y bajas velocidades de gas, la curva ofrece un mínimo acusado seguido de un máximo. En estas condiciones, la conversión para agua pura ( $C_{ALO}=0$ ) puede ser mayor que la obtenida a altas concentraciones de producto.



**Figura 6.12** Variación de la conversión de isobuteno con la concentración de producto en la fase líquida para diferentes velocidades de líquido y de gas ( $T = 333 \text{ K}$ ). (a)  $q_G = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  (b)  $u_L = 0.02 \text{ m/s}$ .

### 6.6 Nomenclatura.

- A-15 Amberlyst-15
- $a$  Area específica de la interfase gas-líquido,  $\text{m}^2/\text{m}^3$
- $a_p$  Area específica de las partículas,  $\text{m}^2/\text{m}^3$
- $a_s$  Area específica de la interfase líquido-partícula,  $\text{m}^2/\text{m}^3$
- $C$  Concentración molar,  $\text{kmol}/\text{m}^3$
- $C^*$  Concentración en el líquido en equilibrio con el gas,  $\text{kmol}/\text{m}^3$
- $C_T$  Concentración total en la fase líquida,  $\text{kmol}/\text{m}^3$
- $D_e$  Difusividad efectiva del isobuteno,  $\text{m}^2/\text{s}$
- $d_p$  Diámetro de partícula,  $\text{m}$
- $d_T$  Diámetro del reactor,  $\text{m}$
- $E_{DL}$  Coeficiente de dispersión axial,  $\text{m}^2/\text{s}$
- $f$  Factor de mojado
- $Fr$  Número de Froude,  $Fr = u^2/gd_T$
- $Ga$  Número de Galileo,  $Ga = d_p^3 \rho_L^2 g / \mu_L^2$
- $H$  Constante de la ley de Henry [ $H = (C_G/C_L)_{eq}$ ]

$k$	Constante cinética de segundo orden, $\text{m}^6/(\text{kmol kg}_{\text{cat}} \text{s})$
$K_A$	Constante de inhibición debida al producto, $\text{m}^3/\text{kmol}$
$K_C$	Constante de equilibrio químico, $\text{m}^3/\text{kmol}$
$K_L, K_G$	Coefficiente global de transferencia de materia gas-líquido, $\text{m/s}$
$k_G$	Coefficiente de transferencia de materia lado gas, $\text{m/s}$
$k_L$	Coefficiente de transferencia de materia lado líquido, $\text{m/s}$
$k_S$	Coefficiente de transferencia de materia líquido-partícula, $\text{m/s}$
$L$	Longitud del reactor, $\text{m}$
LFE	Lecho fijo escurrido
$m$	Orden de la reacción, ecn. 6.9
$N_1, N_2$	Velocidades de transferencia de materia en las interfases gas-líquido y líquido-sólido.
$P$	Presión, $\text{kPa}$
$P^v$	Presión de vapor, $\text{kPa}$
$Pe$	Número de Peclet, ecn. 6.3
$P_i$	Presión parcial del componente $i$ ( $i=A, B, W$ ), $\text{kPa}$
$q$	Caudal volumétrico, $\text{m}^3/\text{s}$ (para el gas, 298 K y 0.1 MPa)
$r$	Velocidad de hidratación, $\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
$R$	Constante de los gases perfectos, $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
$R_1$	Parámetro de velocidad de transferencia de materia, ecuaciones 6.38 a 6.40, $\text{s}^{-1}$
$R_2$	Parámetro de velocidad de transferencia de materia, ecuaciones 6.45 y 6.46, $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
$Re$	Número de Reynolds
RLFE	Reactor de lecho fijo escurrido
$T$	Temperatura, $\text{K}$
$u$	Velocidad superficial, $\text{m/s}$
$We$	Número de Weber, $We = u \mu / (\rho \sigma)$
$x$	Conversión
$y$	Fracción molar en la fase gas
$z$	Coordenada axial del lecho, $\text{m}$

$\beta$	Retención de líquido, $m^3/m^3$ lecho vacío
$\delta_{GL}$	Pérdida de carga, kPa/m
$\epsilon_B$	Porosidad del lecho, $m^3/m^3$ lecho
$\epsilon_L$	Retención de líquido, $m^3/m^3$ lecho
$\eta$	Factor de efectividad del catalizador, $r^{\text{observada}} / r^{\text{intrínseca}}$
$\mu$	Viscosidad dinámica, Pa.s
$\xi$	Distancia radial efectiva para la dispersión desde un punto, cm
$\rho$	Densidad, $kg/m^3$
$\rho_B$	Densidad del lecho, (kg catalizador/ $m^3$ lecho)
$\phi$	Módulo de Thiele generalizado
$\psi$	Parámetro para el cálculo del módulo de Thiele, definido en la ecuación 6.27

### Subíndices

0	Entrada del lecho
1	Salida del lecho
A	<i>ter</i> -Butanol
B	isoButeno
e	Equilibrio
G	Gas
L	Líquido
S	Sólido, superficie del sólido
W	Agua