

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

7 CONCLUSIONES

El modelo de hidratación propuesto para un reactor de lecho fijo escurrido predice aceptablemente los resultados obtenidos en el laboratorio para las condiciones operatorias escogidas. El modelo, aunque matemáticamente sencillo, presenta la ventaja de incluir parámetros medidos experimentalmente. El estudio de la cinética, el equilibrio y el transporte de materia ha revelado aspectos desconocidos hasta ahora. Se resumen aquí las conclusiones más importantes extraídas de este estudio.

Se ha comprobado que la presencia de producto altera el valor de la constante de equilibrio, de forma semejante a como observaron Delion *et al.* (1986) para la síntesis de *ter*-butanol en fase líquida con cosolventes inertes. Este comportamiento puede explicarse a partir de la no-idealidad de la solución. Así, puede estimarse aceptablemente K_C a partir de los coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla. En los rangos de temperatura y concentración de *ter*-butanol estudiados existe un máximo para K_C en torno a $C_A = 1 \text{ kmol/m}^3$, estando acotada por valores determinados experimentalmente para $C_A = 1.2$ y 2.2 kmol/m^3 . Como la diferencia entre ambos es del orden del 50%, la variación de K_C tendrá un efecto despreciable en el cálculo de la velocidad de reacción o en el cálculo del módulo de Thiele. En consecuencia, se propone una correlación de K_C que no depende de la concentración de alcohol, sino sólo de la temperatura. El cambio observado en la estimación de K_C indica que, para rangos de concentración de *ter*-butanol mayores, el efecto puede ser significativo y debe tenerse en cuenta.

Los datos de velocidad de reacción obtenidos en ausencia de efectos difusionales externos e internos muestran cómo la hidratación está fuertemente inhibida por la presencia de *ter*-butanol en los rangos de concentración y temperatura estudiados. Los resultados obtenidos para condiciones pseudo-irreversibles ($C_A < 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$) indican que la relación entre la velocidad de hidratación y la concentración de isobuteno es lineal. La ecuación cinética

derivada del mecanismo de hidratación de butenos lineales propuesto por Petrus *et al.* (1984, 1986) explica bien los resultados en ausencia de producto. El ajuste de esta ecuación a los datos de velocidad en el rango de concentración de producto de hasta 3 kmol/m^3 proporciona una constante de inhibición negativa para el agua. Debido a ello, se ha desestimado el mecanismo de reacción anterior. En el ajuste de los datos a una ecuación simplemente reversible, se obtienen constantes cinéticas que no concuerdan con las de los ensayos cinéticos en ausencia de producto. Las constantes de equilibrio tampoco coinciden con las experimentales. En consecuencia, se han ajustado los datos a ecuaciones semi-empíricas del tipo Langmuir-Hinshelwood, forzándolas a que sean coherentes con los datos de equilibrio. Las constantes cinéticas resultantes del ajuste por mínimos cuadrados concuerdan con las de ensayos en ausencia de producto y con las constantes obtenidas por Leung *et al.* (1986) en ensayos de difusión con reacción por separación de la constante cinética y la difusividad efectiva. Esto revela que los datos son fiables y se corresponden con la velocidad intrínseca de reacción. El efecto inhibitor del *ter*-butanol se tiene en cuenta mediante un término $(1 + K_A C_A)^n$ en el denominador. La constante de inhibición, K_A , puede correlacionarse bien sobre un gráfico de Arrhenius. No obstante, como quiera que K_A aumenta con la temperatura, no puede asociarse a un mecanismo de adsorción. Además, el exponente n toma un valor entre 1 y 2. Los datos experimentales no permiten discernir claramente entre ambos valores. Planteando la ecuación cinética con n como parámetro ajustable se obtiene $n = 1.4$ para 313 y 333 K y $n = 0.8$ para 323 K, no convergiendo el sistema para 303 K.

Los resultados experimentales de difusión con reacción indican que la velocidad de transferencia de materia en el seno de la partícula es menor cuanto mayor es la concentración de producto. Se observa además que la tortuosidad aparente varía con la temperatura, incluso para concentración de alcohol nula. Se ha demostrado que, considerando la tortuosidad como un parámetro geométrico constante, la difusividad efectiva debe cumplir aproximadamente la ecuación de Stokes-Einstein ($D_e \mu/T = \text{constante}$) en el rango de concentraciones de *ter*-butanol en estudio. Se observa, sin embargo, una

desviación importante, cumpliéndose que: $D_e \mu^{1.86}/T = \text{constante}$. Ello implica una tortuosidad aparente variable con la temperatura y la concentración de *ter*-butanol. Se ha razonado que si el mecanismo dominante fuese la difusión en el líquido de los poros de catalizador la tortuosidad aparente debería ser constante y que, en consecuencia, deben estar implicados otros mecanismos de transporte. Descartada la difusión restringida, se demuestra que la difusión de superficie puede explicar satisfactoriamente el comportamiento observado. No obstante, la hipótesis de que la temperatura y la concentración de *ter*-butanol no afectan a la estructura geométrica de la matriz macroporosa (léase tortuosidad) es cuestionable. Se concluye, así, que es necesario profundizar más en el tema para confirmar los mecanismos de difusión involucrados en el transporte de materia intrapartícula en presencia de solventes orgánicos para catalizadores de intercambio iónico.

El estudio de los coeficientes de transferencia de materia en la interfase gas-líquido en reactor de lecho fijo escurrido, se ha llevado a cabo en la zona de transición entre el flujo escurrido y el flujo pulsante. Se ha encontrado un cambio de orden de magnitud para el coeficiente lado líquido. Para el coeficiente lado gas, sin embargo, no aparece ningún cambio brusco. Por otro lado, se muestra cómo el coeficiente lado líquido presenta un fenómeno de histéresis. Este fenómeno se ha justificado atendiendo las conocidas características hidrodinámicas de los lechos escurridos. La comparación de los datos experimentales con los predichos por correlaciones de otros autores revela una dispersión bastante grande entre las diferentes correlaciones. Estas predicen valores superiores o inferiores a los datos propios con desviaciones importantes. Para establecer una correlación que se ajuste a los datos experimentales, se ha estudiado el efecto de las velocidades de gas y líquido sobre los coeficientes. La variación de $k_L a$ con la velocidad del gas puede justificarse a partir de la retención de líquido. En efecto, se demuestra que $k_L a/(1-\beta)$ depende únicamente de la velocidad real del líquido ($u_L^* = u_L/\epsilon_L$), elevada a una potencia diferente para cada régimen de flujo (escurrido, transición y pulsante). Se observa un mejor ajuste de los datos experimentales cuando se utiliza la retención externa total (correlación de Midoux *et al.*, 1976) en lugar de la retención dinámica

(correlación de Ellman *et al.*, 1990). Para el coeficiente lado gas, $k_G a/(1-\beta)$ depende tanto de la velocidad real del líquido como la del gas. Haciendo la hipótesis de que k_L no depende de la velocidad del líquido en el flujo escurrido se deduce que $a/(1-\beta)$ es proporcional a $(u_L^*)^{0.17}$. Como el área de la interfase es la misma cuando se mide $k_L a$ o $k_G a$, y dado que no se observa cambio brusco en $k_G a$ se concluye que el cambio de orden de magnitud para $k_L a$ se debe al coeficiente k_L . Esto puede justificarse a partir de las observaciones de otros autores que indican que el líquido pasa de régimen laminar en el flujo pulsante a régimen turbulento en el flujo pulsante. Se acepta, en cambio, que el gas circula en régimen turbulento tanto en la zona de alta como en la de baja interacción. Representando $k_G a/[(1-\beta)(u_L^*)^{0.17}]$ frente a la velocidad real del gas, u_G^* , se obtiene una única recta. Se concluye, entonces, que k_G sólo depende de la velocidad real del gas. Tal como ocurre con el coeficiente lado líquido, el ajuste de los puntos experimentales es mejor cuando se utiliza la retención externa total de líquido.

El análisis del comportamiento de un reactor de hidratación mediante simulación, muestra una compleja interconexión entre los efectos de la temperatura, de las velocidades de gas y líquido y de la concentración de producto en la corriente líquida de alimentación, sobre la conversión de isobuteno. No obstante, pueden destacarse algunos aspectos interesantes. Aunque la temperatura óptima depende de la concentración de alcohol y de las velocidades de gas y líquido, el rango de temperaturas más favorable puede acotarse entre 323 y 333 K. Para bajas concentraciones de *ter*-butanol, las mejores condiciones de operación corresponden a bajos caudales de gas y altos caudales de líquido. No obstante, para concentraciones de alcohol por encima de 2.5 kmol/m³ las curvas se invierten siendo más favorable un bajo caudal de líquido y un elevado caudal de gas.

Los resultados de este estudio confirman el efecto autocatalítico de la reacción de hidratación de isobuteno. No obstante, los perfiles de conversiones ilustrados en las figuras 6.11 y 6.12 muestran un mínimo para concentraciones de alcohol entre 1 y 2 kmol/m³. Este comportamiento, que no había sido descrito con anterioridad en la literatura sobre el tema, altera significativamente

las predicciones de Cáceres *et al.* (1988) sobre el comportamiento de un reactor de hidratación con recirculación de líquido. Esto se debe, principalmente, a los efectos del producto sobre la cinética y la difusión intrapartícula.

En la aplicación de los resultados expuestos en este trabajo al diseño de un reactor industrial con recirculación de líquido, deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones.

En primer lugar, los parámetros cinéticos, de equilibrio, de difusión intrapartícula y de solubilidad sólo son aplicables para concentraciones de producto hasta 3 kmol/m^3 . La extrapolación a concentraciones mayores puede llevar a conclusiones erróneas, en especial debido al brusco descenso predicho para la constante de equilibrio a partir de los coeficientes de actividad de las mezclas *ter*-butanol/agua.

El rango de validez del modelo para velocidades de gas y líquido corresponde al régimen de flujo pulsante. En el régimen de transición o en el de flujo escurrido, debe tenerse especial cuidado en el posible efecto del mojado parcial de las partículas. Este efecto, que ha sido estudiado por Leung *et al.* (1987b) para la reacción de hidratación en condiciones irreversibles, puede ser diferente en presencia de producto. Una valoración cuantitativa de este fenómeno requiere del conocimiento del coeficiente de transferencia de materia gas-partícula. No obstante, puede hacerse una valoración cualitativa. Tal como se comenta en el apartado 6.1, para un sistema con el reactivo limitante en la fase gas, el efecto del mojado parcial depende, en gran medida, de la relación velocidad efectiva de reacción vs. velocidad de transporte en la interfase líquido-partícula. El estudio llevado a cabo demuestra que la velocidad efectiva está fuertemente retardada por la presencia de producto en la fase líquida. La velocidad de transporte externo, sin embargo, se ve favorecida por el incremento de la concentración de reactivo en la fase líquida debido a una mayor solubilidad en presencia de producto. En consecuencia, el efecto del factor de mojado debe disminuir al aumentar la concentración de *ter*-butanol en el líquido, siendo mayor para condiciones pseudo-irreversibles. En estas condiciones, puede aplicarse el criterio expuesto en el capítulo 4 para desprestigiar la resistencia al transporte en la interfase sobre la velocidad efectiva en el seno

de la partícula. En el peor de los casos ($T = 333 \text{ K}$, $\eta_1 = 1$) y utilizando la ecuación 6.30 para correlacionar $k_s a_s$, se obtiene que para $u_L > 1.2 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ la resistencia al transporte en la interfase es inferior al 1 % sobre la resistencia debida a la difusión y reacción en el seno de la partícula. Debido a ello, el mojado parcial tendrá escasa influencia en la eficiencia del catalizador, pudiéndose extrapolar los datos del modelo al flujo escurrido. Para el régimen de transición, debe tenerse especial precaución en comprobar la posible aparición de no-uniformidad del flujo, tal como indican Herskowitz y Smith (1978).

Otro aspecto a considerar es que, para reactores industriales las conversiones suelen ser más altas que las obtenidas en el estudio de simulación. Así, para el rango de concentraciones entre 2 y 3 kmol/m³, aunque puede obtenerse una mayor velocidad de reacción, las conversiones de equilibrio serán menores, pudiendo hacer poco atractiva la operación en estas condiciones.

No obstante, si se considera el proceso de síntesis de *ter*-butanol en su conjunto, mayores concentraciones a la salida del reactor implican costes más reducidos en la etapa de purificación. Así, la optimización del proceso requiere la evaluación conjunta de las etapas de reacción y purificación.