

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

3 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Varias son las alternativas que deben considerarse en la planificación de un trabajo experimental. Se exponen, en este capítulo, las alternativas consideradas en cada caso y se justifican las soluciones adoptadas. La exposición incluye los modelos, criterios y ecuaciones utilizadas para el cálculo de cada parámetro a partir de las variables medidas. La descripción de las instalaciones y la metodología experimental se exponen separadamente en los capítulos siguientes.

3.1 Obtención de una ecuación cinética.

De entre los muy diversos métodos y dispositivos que pueden emplearse en el estudio de la cinética de reacción, la configuración elegida ha sido la de lecho fijo inundado diferencial operando en estado estacionario y en ausencia de resistencias a la transferencia de materia tanto internas como externas. Esta elección se justifica por la sencillez de construcción y operación del reactor tubular con lecho fijo y por la simplicidad en el análisis de los resultados propio del estado estacionario.

3.1.1 Reactor Diferencial en Estado Estacionario.

En un reactor tubular diferencial, la velocidad de reacción calculada a partir de las concentraciones de entrada y salida, ecuación 3.1, puede considerarse como la velocidad efectiva en todo el lecho catalítico.

$$r_B = Q_L \frac{C_{B0} - C_{B1}}{m} \quad (3.1)$$

3.1.1.1 Efectos Difusionales Intrapartícula.

Leung *et al.* (1986) observaron que la hidratación de isobuteno sobre Amberlyst-15 está limitada por difusión para catalizador de tamaño comercial (0.3 a 1.2 mm). La importancia de la resistencia a la difusión intrapartícula en los datos de velocidad de reacción observada se evalúa aquí a partir del criterio de Weisz-Prater para cinéticas reversibles (Bischoff, 1967). En el anexo II se demuestra que para expresiones cinéticas no lineales, Φ es menor que el calculado según la ecuación 3.2. Por tanto, la desigualdad de la ecuación 3.2 es suficiente para garantizar que los datos obtenidos no están afectados por difusión intrapartícula.

$$\Phi_L = \frac{\rho_P r^{obs} (d_P/6)^2}{D_e (C_{BS} - C_{eq})} \ll 1 \quad (3.2)$$

3.1.1.2 Resistencias Externas.

Las limitaciones externas debidas al transporte de materia en la interfase líquido-sólido, se evalúan aquí según el criterio expresado por la ecuación 3.3. Este criterio es apropiado para reacciones de primer orden irreversibles. En el anexo II, se demuestra que esta condición es más restrictiva que la correspondiente a expresiones cinéticas no lineales. Por tanto, queda justificado utilizarla como condición suficiente para desprestigiar los efectos de la resistencia al transporte de materia de la interfase líquido-partícula en la velocidad de reacción.

$$k_s a_s > 10 k_1 \eta_1 \quad (3.3)$$

3.1.1.3 Recirculación de Líquido.

Los ensayos se han llevado a cabo con recirculación del líquido a través de un depósito de reserva. Ello representa una economía de medios importante respecto a la operación en circuito abierto. No obstante, la recirculación de líquido implica la dificultad práctica de conseguir concentraciones de isobuteno

y *ter*-butanol constantes en la entrada del reactor durante el tiempo que dura el ensayo (estado estacionario).

El contenido de isobuteno disuelto en el líquido que entra en el reactor, se consigue mantener constante borboteando isobuteno gaseoso en el líquido en recirculación a caudal, temperatura y presión controlados. Sin embargo, la concentración de *ter*-butanol varía a lo largo del tiempo. Leung *et al.* (1986) demostraron que si la variación de la concentración es inferior a 1 mol/m³ la velocidad de reacción no estará afectada por la acumulación de producto. Esta condición, que representa un estado pseudo-estacionario, puede conseguirse eligiendo convenientemente la masa de catalizador del lecho diferencial y el volumen total de líquido en recirculación.

3.1.2 Equilibrio Químico.

Puede demostrarse (ver ecn. 3.16) que en un reactor con recirculación de líquido a través del lecho catalítico y aislado de la atmósfera, el sistema evoluciona hacia el equilibrio. A tiempo infinito, las concentraciones de reactivos y productos en el líquido son tales que la velocidad de reacción será cero. Tomando una expresión general para la cinética del tipo de la ecuación 3.4, se cumple que

$$r_B = \frac{k (C_B C_W - C_A/K_C)}{(1 + K_B C_B + K_W C_W + K_A C_A)^n} = 0 \quad (3.4)$$

y por tanto

$$K_C = \left[\frac{C_A}{C_W C_B} \right]_{eq} \quad (3.5)$$

A efectos prácticos, puede considerarse alcanzado el equilibrio cuando las concentraciones de isobuteno a la entrada y salida del reactor son iguales y constantes a lo largo del tiempo dentro del margen de error experimental.

3.1.3 Condiciones Experimentales Escogidas.

La aplicación de la ecuación 3.1 requiere que el lecho sea diferencial. No obstante, como la determinación cromatográfica de las concentraciones de entrada y salida del reactor lleva implícita una cierta dispersión de valores, el cálculo de la velocidad de reacción puede implicar errores importantes para muy bajas conversiones. Este antagonismo sugiere adoptar una solución de compromiso: trabajar a las mayores conversiones posibles en las que pueda aplicarse la ecuación 3.1. Se ha escogido como más apropiado el rango de conversiones comprendido entre el 10 y 20 % (Massaldi y Maymó, 1969; Vatcha y Dadyburjor, 1986). La acumulación de producto es despreciable debido al volumen de líquido en recirculación y la masa de catalizador utilizados (tabla 3.3).

Para cumplir la condición 3.2, el tamaño de partícula elegido es muy inferior al tamaño medio comercial. La tabla 3.1 muestra los valores de Φ_L estimados para las condiciones experimentales y un tamaño medio de partícula de 0.124 mm. Todos los valores de Φ_L están por debajo del límite aceptado, 0.15 (Levenspiel, 1979).

Tabla 3.1 Módulos de Weisz-Prater^a.

| T K | C_{BS} mol/m ³ | C_{Beq} mol/m ³ | Φ_L^b |
|----------|--------------------------------|---------------------------------|------------|
| 303 | 33.0 | 0.71 | 0.032 |
| 313 | 28.4 | 1.23 | 0.055 |
| 323 | 26.5 | 2.16 | 0.077 |
| 333 | 20.3 | 3.64 | 0.141 |

^a $C_A = 3$ kmol/m³. C_{Beq} calculada a partir de K_C (Taft *et al.*, 1955) y C_{BS} a partir de Leung *et al.* (1987a).

^b Calculado a partir de la ecuación 3.2 con D_e tomada de Leung *et al.* (1986). r^{obs} corresponde a $C_A = 3$ kmol/m³.

La comprobación de la ausencia de efectos difusionales intrapartícula para los datos de velocidad observados, se muestra en el anexo II. En el cálculo del módulo de Weisz-Prater se utilizan las correlaciones propuestas para la constante de equilibrio en función de la temperatura y para difusividad del isobuteno en función de la concentración de alcohol y de la temperatura. Los resultados muestran valores de Φ_L inferiores a 0.1 excepto para los ensayos a 323 y 333 K en ausencia de producto.

La tabla 3.2 muestra los valores mínimos de la velocidad del líquido recirculante que cumplen la condición 3.3. La constante k_1 utilizada para el cálculo es la obtenida por Leung *et al.* (1986) para la misma reacción en condiciones irreversibles (constante de pseudo-primer orden). El factor de efectividad, η_1 , se calcula a partir del módulo de Thiele, ϕ_1 , para el catalizador utilizado.

Tabla 3.2 Valores Mínimos de la Velocidad del Líquido.

| T K | k_1^a $\times 10^5, \text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$ | D_e^a $\times 10^{10}, \text{m}^2/\text{s}$ | η_1^b | u_L $\times 10^5, \text{m/s}$ |
|----------|---|--|------------|------------------------------------|
| 303 | 4.07 | 3.7 | 0.97 | 4.8 |
| 313 | 9.61 | 5.1 | 0.96 | 14.0 |
| 323 | 21.59 | 8.0 | 0.94 | 38.6 |
| 333 | 50.40 | 11.0 | 0.91 | 114.0 |

^a Leung *et al.* (1986)

^b Calculada a partir del módulo de Thiele.

Los trabajos llevados a cabo por Leung *et al.* (1986) demuestran que, para un lecho fijo inundado, los coeficientes $k_s a_s$ pueden estimarse con cierto margen de error a partir de la correlación de Dwivedi y Upadhyay (1977), por lo que se utiliza esta correlación para estimar los valores mínimos de las velocidades de líquido. Los valores usados en los ensayos experimentales son superiores, garantizando sobradamente que las velocidades de reacción medidas no están afectas por la resistencia externa al transporte de materia.

En la tabla 3.3 se resumen las condiciones experimentales para los ensayos de velocidad de reacción y equilibrio químico.

Tabla 3.3 Condiciones experimentales en la determinación de los parámetros cinéticos y de equilibrio.

| | Vel.reacc. | Equilibrio |
|--|------------|------------|
| diámetro de partícula, mm | 0.124 | id. |
| masa de cataliz.(seco), g | 4.0-6.5 | id. |
| caudal de líquido, cm ³ /s | 0.56-5.6 | id. |
| temperatura, K | 303-333 | id. |
| presión, kPa | 100-250 | 100 |
| volumen total de líquido, dm ³ | 3 | id. |
| caudal gas borboteador, cm ³ /s | 8.3 | - |
| concentración de TBA, kmol/m ³ | 0.-3.2 | 1.2-2.2 |
| concentración de iB, mol/m ³ | 1.2-38 | - |
| conversión iB por paso, % | 10-20 | - |

3.2 Determinación de la Difusividad Efectiva.

Cuando se conoce la cinética intrínseca, la difusividad efectiva puede determinarse a partir de datos de velocidad de reacción en estado estacionario. En un lecho diferencial, existe la dificultad de medir la velocidad global con precisión. Si se utiliza un lecho integral, éste debe operar en circuito abierto, ya que operando con recirculación de líquido se obtiene una acumulación de producto no despreciable. Otra alternativa consiste en obtener datos de velocidad de reacción en un reactor diferencial con recirculación de líquido y sin aporte de gas nuevo (discontinuo). Midiendo la desaparición de reactivo a lo largo del tiempo es posible obtener datos precisos de la difusividad efectiva. La acumulación de producto en el líquido recirculante puede considerarse despreciable si la concentración inicial de producto es varios órdenes de magnitud superior a la concentración inicial de reactivo.

Esta última opción requiere resolver un modelo matemático más complejo que para un reactor integral en estado estacionario. No obstante, ofrece una mayor economía de medios (agua bidestilada y desionizada, isobuteno, *ter*-butanol, etc.), siendo la alternativa escogida en este trabajo. Este procedimiento es, de hecho, una combinación de los métodos clásicos (Goto *et al.*, 1977): ensayos de reacción en estado estacionario y ensayos dinámicos de absorción o desorción.

3.2.1 Reactor Diferencial Discontinuo.

La variación a lo largo del tiempo de la concentración de reactivo en un reactor discontinuo con recirculación, puede analizarse por cualquiera de los métodos clásicos para tratamiento de la respuesta dinámica de un sistema. Se ha optado aquí por plantear un modelo de difusión con reacción y ajustar su solución en el dominio temporal, $C_L(t)$ a los datos experimentales. El modelo de difusión con reacción contiene la difusividad efectiva del reactivo como único parámetro desconocido, ya que los parámetros cinéticos y de equilibrio se han obtenido en experimentos independientes.

3.2.1.1 Modelo de Difusión con Reacción.

Si la concentración del reactivo limitante, en este caso isobuteno disuelto, es varios ordenes de magnitud inferior a la del producto (tabla 3.4), ésta última puede considerarse constante en el fluido circulante y en los poros de catalizador durante todo el tiempo que dura un ensayo. Bajo estas condiciones, el reactivo difunde a través de un líquido de composición constante.

La ecuación de conservación del isobuteno en el líquido de los poros es

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} \right] = \rho_P r_B + \epsilon_P \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (3.6)$$

y para el líquido en recirculación, suponiendo que está bien mezclado,

$$\frac{3 m D_e}{\rho_B R} \left[- \frac{\partial C_B}{\partial r} \right]_{r=R} = V \frac{dC_L}{dt} \quad (3.7)$$

donde D_e es la difusividad efectiva en la mezcla multicomponente. Las condiciones iniciales y de contorno, en ausencia de gradiente externo, son

$$C_B = C_{B0} = 0 \quad ; \quad t = 0, \quad r > 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad ; \quad t > 0, \quad r = 0 \quad (3.9)$$

$$C_B = C_L \quad ; \quad t > 0, \quad r = R \quad (3.10)$$

$$C_L = C_{L0} \quad ; \quad t = 0 \quad (3.11)$$

3.2.1.2 Solución del Modelo.

A partir de las hipótesis anteriores, el sistema de ecuaciones 3.6 a 3.11 admite solución analítica (ver anexo III). En la ecuación 3.6, se necesita una expresión para la velocidad intrínseca de reacción r_B . En este caso, se utiliza la ecuación obtenida en el trabajo sobre cinética y que se discute en el apartado 4.3.2, ésta es

$$r_B = \frac{k (C_B C_W - C_A / K_C)}{1 + K_A C_A} \quad (3.12)$$

donde los valores de las constantes cinéticas y de equilibrio son funciones conocidas de la temperatura.

La solución se encuentra por transformación en el dominio de Laplace, seguido de la identificación de los polos de la transformada, $C_L(s)$. La inversión de la misma se lleva a cabo utilizando el desarrollo en serie de Heaviside (Crank, 1975). La solución exacta del sistema es la expresada por las ecuaciones 3.13 a 3.16. El tiempo adimensional θ se expresa según la ecuación

3.13, donde ϕ es el módulo de Thiele basado en la constante cinética de pseudo-primer orden, k_1 .

El primer término de la ecuación 3.16 representa la solución de estado estacionario o de equilibrio ($t = \infty$, polo $s = 0$). El segundo término representa la respuesta dinámica del sistema. El sumatorio se lleva a cabo sobre las raíces de la ecuación trascendente 3.17, donde u_n está relacionado con la variable de Laplace, s , por la relación 3.18.

$$\theta = \frac{m k_1}{\phi^2 V} t \quad (3.13)$$

$$\phi = \frac{R}{3} \left[\frac{k_1 \rho_P}{D_e} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

$$k_1 = \frac{k C_W}{1 + K_A C_A} \quad (3.15)$$

$$\frac{C_L(\theta)}{C_{L0}} = \frac{C_{Beq}}{C_{L0}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[1 - \frac{\phi^2 X_e}{u_n^2} \right] \exp \left[(u_n^2 - \phi^2) \frac{\theta}{\alpha} \right]}{1 + \frac{3\alpha}{2} \left[\frac{\coth(3u_n)}{3u_n} - \coth^2(3u_n) + 1 \right]} \quad (3.16)$$

$$3(u_n^2 - \phi^2) + \alpha [3u_n \coth(3u_n) - 1] = 0 \quad (3.17)$$

$$s = \frac{(u_n^2 - \phi^2)}{\alpha} \quad (3.18)$$

Para valores dados de ϕ y de α , las raíces de la ecuación 3.17 pueden determinarse a partir de un algoritmo numérico convencional. Durante la

manipulación de la solución, la serie de la ecuación 3.16 puede truncarse después de pocos términos, ya que converge a un valor constante con un error menor que la sexta cifra decimal. Se demuestra en el anexo III que todas las raíces de la ecuación 3.17 son reales y negativas en el dominio de s . Así, el modelo predice un sistema estable, tal como se observa experimentalmente.

3.2.2 Condiciones Experimentales Escogidas.

Las condiciones experimentales para los ensayos de difusión con reacción son las de la tabla 3.4. El reactor dispone de un lecho catalítico de partículas de Amberlyst-15 cuya masa es tal que las conversiones por paso son inferiores al 20%. Como se justificó en el apartado 3.1.1, esto permite considerar el reactor como diferencial y, por tanto, que la velocidad de reacción es constante a lo largo del lecho.

Tabla 3.4 Rango de medidas para los ensayos de difusión con reacción.

| | |
|---|---------------------|
| presión | atmosférica |
| temperatura, K | 303, 313, 323, 333 |
| diámetro medio catalizador ^a , mm | 0.51, 1.07 |
| masa de catalizador seco, g | 9, 13 |
| caudal líquido recirculación, cm ³ /s | 22 |
| conc. inicial de isobuteno, mol/m ³ | menor de 10 |
| concentración de <i>ter</i> -butanol, kmol/m ³ | 0.1, 0.5, 1, 2, 2.5 |
| volumen total de líquido, dm ³ | 3 |

^a tamaños húmedos efectivos después de tamizar en seco Amberlyst-15 comercial.

El tamaño de las partículas de catalizador se ha elegido dentro del rango comercial, de forma que se asegura el retraso de la velocidad efectiva de reacción debido a los efectos difusionales intrapartícula (Leung *et al.*, 1986). Se tamiza el catalizador con el fin de tener una distribución estrecha y tamaños

medios de partícula (0.5 y 1 mm) semejantes a los utilizados por Leung *et al.* (1986, 1987b).

El caudal de líquido empleado garantiza la ausencia de resistencias externas al transporte de materia, siguiendo el mismo criterio expuesto en el apartado anterior, ecuación 3.3.

Las concentraciones de *ter*-butanol son lo suficientemente elevadas (excepto para 0.1 y 0.5 kmol/m³) como para cumplir la condición de concentración constante tanto dentro como fuera del catalizador, hipótesis en la que se basa el modelo planteado.

3.3 Determinación de Coeficientes de Transporte Externo.

Los métodos experimentales clásicos para determinación de coeficientes de transferencia de materia en la interfase gas-líquido, han sido resumidos y comentados por Goto *et al.* (1977). El procedimiento seguido en este trabajo, consiste en la realización de ensayos de absorción y desorción física con lecho inerte. Esta metodología es la más apropiada para sistemas en los que la reacción tiene lugar en la fase sólida, en contraposición a los ensayos de absorción con reacción química o desorción de componentes puros.

Los coeficientes se calculan a partir de los datos experimentales de las concentraciones de entrada y salida del lecho. La relación entre coeficientes de transferencia de materia y concentraciones se deduce (ver anexo V) adoptando la teoría de la doble capa en la interfase gas-líquido y planteando las ecuaciones de flujo y balances de materia. Aceptando las hipótesis expuestas en el capítulo V, el balance de materia en la fase líquida es

$$u_L \frac{d(C_L)}{dz} = K_L a \left[\frac{C_G}{H} - C_L \right] = K_G a (C_G - H C_L) \quad (3.19)$$

donde

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} = H \left[\frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L} \right] = \frac{H}{K_L} \quad (3.20)$$

Haciendo un balance de materia entre la entrada y un punto cualquiera del lecho se obtiene C_G en función del resto de concentraciones. Sustituyendo ésta en la ecuación 3.19, se llega a la expresión de la ecuación 3.21, donde la única variable es C_L . Integrando entre la entrada (C_{L0}) y la salida del lecho (C_{L1}) se deduce la expresión de $K_L a$ en función de velocidades y concentraciones (ecn. 3.22).

$$u_L \frac{d(C_L)}{dz} = \frac{K_L a}{H} \left[\left[\frac{u_L C_{L0}}{u_G} + C_{G0} \right] - \left[H + \frac{u_L}{u_G} \right] C_L \right] \quad (3.21)$$

$$K_L a = \frac{u_L \frac{H}{L}}{H + \frac{u_L}{u_G}} \ln \frac{C_{L0} - \frac{C_{G0}}{H}}{C_{L1} - \frac{C_{G0}}{H} + (C_{L1} - C_{L0}) \frac{u_L}{H u_G}} \quad (3.22)$$

Substituyendo el valor de C_{G1} obtenido por balance de materia entre la entrada y salida del lecho,

$$K_L a = \frac{u_L \Gamma}{L} \ln \frac{C_{L0} - \frac{C_{G0}}{H}}{C_{L1} - \frac{C_{G1}}{H}} \quad (3.23)$$

donde

$$\Gamma = \frac{H}{H + \frac{u_L}{u_G}} \quad (3.24)$$

La misma expresión permite obtener $K_G a$ con sólo dividir por H (ver ecuación 3.20). Esta es una expresión general que puede simplificarse en cada uno de los casos particulares que se expondrán más adelante.

3.3.1 Reactor de Lecho Fijo Escurrido Integral.

La utilización de un reactor integral para determinar los coeficientes de transferencia de materia se justifica, en primer lugar, a partir de la ecuación 3.23. Para unas velocidades de gas y líquido determinadas, cuanto mayor sea la altura del lecho, L , mayor será la diferencia de concentraciones entre entrada y salida, reduciéndose el error debido a la determinación experimental de las concentraciones. Por otro lado, cuanto menor es la altura del lecho mayor importancia relativa tienen los efectos terminales (contacto gas-líquido en el separador de fases del fondo del reactor).

3.3.2 Eliminación de los efectos terminales.

El método propuesto por Goto y Smith (1975a) consiste en realizar, para cada una de las condiciones experimentales (u_L , u_G), un ensayo con lecho y otro sin lecho. Aplicando la ecuación 3.23 a cada una de las zonas de la figura 3.1a, se obtiene el coeficiente de transferencia de materia en cada una de ellas en función de las concentraciones de entrada y salida.

$$\frac{C_{LO} - \frac{C_{GO}}{H}}{C_{LT} - \frac{C_{GT}}{H}} = \exp \left[\frac{(K_L a)_T z_1}{\Gamma u_L} \right] \quad (3.25)$$

$$\frac{C_{LT} - \frac{C_{GT}}{H}}{C_{LB} - \frac{C_{GB}}{H}} = \exp \left[\frac{(K_L a)_L L}{\Gamma u_L} \right] \quad (3.26)$$

$$\frac{C_{LB} - \frac{C_{GB}}{H}}{C_{LI} - \frac{C_{GI}}{H}} = \exp \left[\frac{(K_L a)_B z_2}{\Gamma u_L} \right] \quad (3.27)$$

Multiplicando las tres expresiones entre sí, se deduce la ecuación

$$\frac{C_{L0} - \frac{C_{G0}}{H}}{C_{L1} - \frac{C_{G1}}{H}} = \exp \left[\frac{(K_L a)_T z_1 + (K_L a)_L L + (K_L a)_B z_2}{\Gamma u_L} \right] \quad (3.28)$$

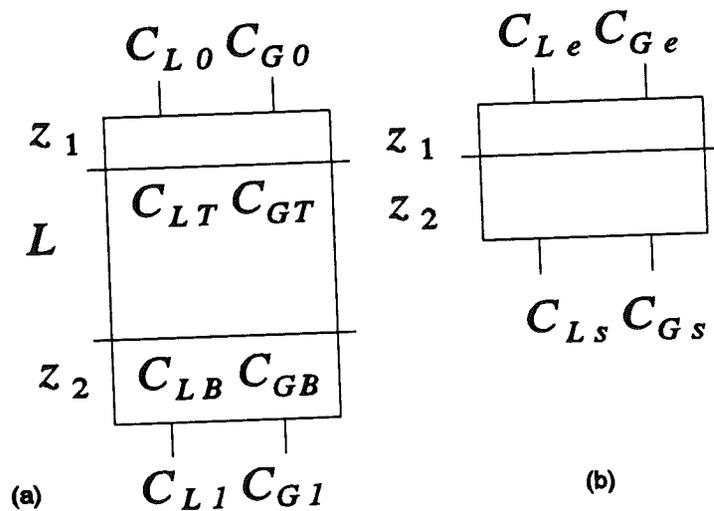


Figura 3.1 Balance de materia en el reactor: a) con lecho, b) sin lecho.

Análogamente, para el reactor sin lecho (figura 3.1b) se deduce la expresión

$$\frac{C_{Le} - \frac{C_{Ge}}{H}}{C_{Ls} - \frac{C_{Gs}}{H}} = \exp \left[\frac{(K_L a)_T z_1 + (K_L a)_B z_2}{\Gamma u_L} \right] \quad (3.29)$$

Si el distribuidor de líquido está montado directamente sobre el lecho, puede considerarse $z_1 = 0$. Dividiendo la ecuación 3.28 entre la 3.29, se obtiene el coeficiente volumétrico del lecho en función de las concentraciones de entrada y salida obtenidas en ensayos con y sin lecho (a velocidades de gas y líquido constantes).

$$\frac{\left[C_{LO} - \frac{C_{G0}}{H} \right] \left[C_{Ls} - \frac{C_{Gs}}{H} \right]}{\left[C_{LI} - \frac{C_{G1}}{H} \right] \left[C_{Le} - \frac{C_{Ge}}{H} \right]} = \exp \left[\frac{(K_L a)_L L}{\Gamma u_L} \right] \quad (3.30)$$

3.3.3 Condiciones Experimentales Escogidas.

Los ensayos experimentales se han llevado a cabo en las condiciones resumidas en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Condiciones experimentales en la determinación de los coeficientes de transferencia de materia líquido-gas.

| | |
|-----------------------------|-------------------|
| temperatura, K | 323. +/- 1 |
| velocidad del líquido, cm/s | 0.15 a 1.9 |
| velocidad del gas, cm/s | 0.50 a 5.0 |
| altura del lecho, mm | 200 y 30 |
| diámetro del lecho, mm | 45 |
| sólido | esferas de vidrio |
| d_p medio, mm | 1 |

Como se ha señalado, la altura del lecho debe ser tal que la diferencia entre las concentraciones de entrada y salida sea medible. No obstante, tiene un límite. A medida que se aumenta la altura, gas y líquido se aproximan más al equilibrio respecto al gas disuelto o soluto desorbido. En tal caso, el término $C_{LI} - C_{G1}/H$ de la ecuación 3.23 tiende a cero, siendo más difícil su evaluación experimental. Para obtener datos fiables, se han estimado las alturas de lecho necesarias para cumplir la condición 3.31 en los ensayos de absorción y la condición 3.32 en los de desorción. Así pues, se utiliza un lecho de 0.2 m para el isobuteno y de 0.03 m para el *ter*-butanol.

$$0.2 < \frac{C_{L1}}{C_{L1}^*} = \frac{C_{L1} H}{C_{G1}} < 0.8 \quad (3.31)$$

$$0.2 < \frac{C_{G1}}{C_{G1}^*} = \frac{C_{G1}}{C_{L1} H} < 0.8 \quad (3.32)$$

Las velocidades de gas y líquido son tales que abarcan la zona de transición entre el régimen de flujo escurrido y el de flujo pulsante (figuras 5.4 y 5.12). El diámetro de partícula elegido está situado en la zona superior de la distribución de tamaños del Amberlyst-15 comercial, ya que permite obtener pérdidas de carga menores (hipótesis de u_G constante).

3.3.3.1 Coeficiente pelicular lado líquido, $k_L a$.

Absorción de isobuteno.

Utilizando agua pura como corriente líquida ($C_{L0} = 0$), (operando sin recirculación de líquido) e isobuteno puro como corriente gaseosa, se puede considerar $C_{G0}/H_B = C_L^*$, donde C_L^* es la concentración de saturación (en equilibrio) del isobuteno en agua a la presión parcial del isobuteno correspondiente a la temperatura de trabajo. Esta concentración es conocida (Kazanskii *et al.*, 1959; Leung *et al.*, 1987a). La ecuación 3.22 se simplifica de la siguiente forma:

$$k_L a = \frac{u_L \Gamma}{L} \ln \frac{C_L^*}{C_L^* - \frac{C_{L1}}{\Gamma}} \quad (3.33)$$

donde $K_L a$ ha sido sustituido por $k_L a$ debido a que al tratarse de un gas puro, la absorción depende sólo de la resistencia en el lado líquido. A partir de la expresión 3.30 para ensayos con y sin lecho, se obtiene

$$k_L a = \frac{u_L \Gamma}{L} \ln \frac{C_L^* - \frac{C_{Ls}}{\Gamma}}{C_L^* - \frac{C_{Ll}}{\Gamma}} \quad (3.34)$$

Desorción de isobuteno.

Como el isobuteno es un gas muy poco soluble en agua (H_B toma un valor relativamente grande), $K_L a$ es aproximadamente igual a $k_L a$. La comprobación experimental se discute en el capítulo 5. Utilizando agua pura como corriente líquida, en lugar de soluciones de *ter*-butanol, se obtienen H_B mayores (Leung *et al.*, 1987a), favoreciendo la hipótesis de resistencia en el lado líquido.

Utilizando nitrógeno puro ($C_{G0}=0$) como corriente gaseosa y una solución acuosa con isobuteno disuelto de concentración C_{L0} conocida y constante, se deduce

$$k_L a = \frac{u_L \Gamma}{L} \ln \frac{C_{L0}}{\frac{C_{Ll}}{\Gamma} - C_{L0} \frac{u_L}{u_G H_B}} \quad (3.35)$$

o bien, a partir de la ecuación 3.30

$$k_L a = \frac{u_L \Gamma}{L} \ln \frac{\frac{C_{Ls}}{C_{Le}} \left[1 + H_B \frac{u_G}{u_L} \right] - 1}{\frac{C_{Ll}}{C_{L0}} \left[1 + H_B \frac{u_G}{u_L} \right] - 1} \quad (3.36)$$

Si se cumple que tanto la velocidad de absorción como la de desorción de isobuteno están controladas por la resistencia en el lado líquido, los coeficientes medidos por absorción y desorción deben coincidir. Se puede escoger, pues, uno u otro método para estudiar los coeficientes $k_L a$.

Se elige aquí el método de la desorción debido a que ofrece varias ventajas. En primer lugar, existe una economía al emplear nitrógeno en lugar de isobuteno. En segundo lugar, puede operarse con recirculación de líquido (que se resatura antes de volver al reactor) consiguiendo un ahorro importante en agua de proceso (bidestilada). Por último, la ecuación 3.36 puede expresarse en función de las áreas obtenidas como respuesta del análisis cromatográfico del líquido de entrada y salida. Esto evita el error debido a la utilización de patrón externo. En el apartado 5.2.2 se discute la adecuación del método en función de los resultados obtenidos.

3.3.3.2 Coeficiente pelicular lado gas, $k_G a$.

Se utiliza nitrógeno puro ($C_{G0}=0$) como corriente gaseosa y una solución acuosa de *ter*-butanol de concentración C_{L0} conocida (aprox. 1 kmol/m³). Siendo el *ter*-butanol infinitamente soluble en la fase acuosa (H_A muy pequeño), se cumple que $K_G a$ es aproximadamente igual a $k_G a$. La comprobación experimental se discute en el apartado 5.2.2.

Teniendo en cuenta que $K_G a = K_L a / H_A$ y $C_{G0}=0$, la ecuación 3.22 se simplifica para dar:

$$k_G a = \frac{u_L \Gamma}{H_A L} \ln \frac{C_{L0}}{\frac{C_{L1}}{\Gamma} - C_{L0} \frac{u_L}{u_G H_A}} \quad (3.37)$$

Como la diferencia porcentual entre C_{L0} y C_{L1} es inferior al porcentaje de error experimental (debido a la alta solubilidad del *ter*-butanol), es preferible medir la concentración de *ter*-butanol en el gas, C_{G1} (Goto *et al.*, 1977). Utilizando el balance de materia entre la entrada y la salida del lecho,

$$C_{L1} = C_{L0} - u_G \frac{C_{G1}}{u_L} \quad (3.38)$$

y sustituyendo en la ecuación 3.37

$$k_G a = \frac{u_L \Gamma}{H_A L} \ln \frac{C_{L0} H_A}{C_{L0} H_A - C_{G1} \left[1 + H_A \frac{u_G}{u_L} \right]} \quad (3.39)$$

o bien, a partir de la ecuación 3.30

$$k_G a = \frac{u_L \Gamma}{H_A L} \ln \frac{\frac{C_{Gs}}{C_{Le}} (1 + H_A u_G/u_L) - H_A}{\frac{C_{G1}}{C_{L0}} (1 + H_A u_G/u_L) - H_A} \quad (3.40)$$

3.4 Comprobación Experimental del Modelo de Hidratación.

Varias son las condiciones operatorias que influyen sobre la conversión de isobuteno: caudal de gas, caudal de líquido, temperatura, diámetro de partícula, altura del lecho y concentraciones de reactivos y productos a la entrada del reactor (tabla 3.6).

Tabla 3.6 Condiciones experimentales en la comprobación del modelo de hidratación.

| | |
|---|------------------------|
| diámetro medio de partícula, mm | 1 |
| altura de lecho inerte, m | 0.1 |
| altura de lecho catalítico, m | 0.9 |
| temperatura, K | 303 a 323 |
| líquido alimentación: | solución acuosa de TBA |
| concentración de TBA, kmol/m ³ | 0. a 2.3 |
| concentración de iB, kmol/m ³ | 0. |
| caudal, cm ³ /s | 1.7 a 2.4 |
| gas de alimentación: | isobuteno puro |
| caudal, cm ³ /s | 1.4 a 3.0 |

Como el número de parámetros es muy elevado, se han seleccionado los más significativos. Así, el diámetro de partícula, la altura del lecho, la concentración de isobuteno en el líquido y del *ter*-butanol en el gas a la entrada del reactor se mantienen constantes.

Las velocidades de gas y líquido se escogen dentro del régimen pulsante, de modo que se cumpla la hipótesis del modelo según la cuál las partículas están completamente bañadas por el líquido (Satterfield, 1975; Mills y Duduković, 1981; Herskowitz y Abuelhaja, 1985).

Los márgenes de temperaturas y concentraciones de *ter*-butanol corresponden al rango de validez de la ecuación cinética y correlaciones propuestas para los parámetros cinéticos, de equilibrio y de transporte.

La medida experimental de la conversión de isobuteno requiere determinar caudales y concentraciones tanto a la entrada como a la salida del reactor. Debido a la dificultad práctica que esto representa, se ha optado por comprobar el modelo a partir de la comparación de las concentraciones de reactivos y productos a la salida del lecho con las predichas por el modelo. Se discute en el capítulo 6, la variable escogida para cada tipo de ensayo en función de las curvas de respuesta obtenidas con el programa de simulación.

3.5 Nomenclatura.

| | |
|------------|--|
| a | Area específica de la interfase gas-líquido, m^2/m^3 |
| a_s | Area específica de la interfase líquido-partícula, m^2/m^3 |
| C_A, C_W | Concentración molar en la fase líquida ($A = ter$ -butanol, $W =$ agua), $kmol/m^3$ |
| C_B | Conc. molar en la fase líquida ($eq =$ equilibrio químico, $O =$ entrada reactor inundado, $I =$ salida reactor inundado, $S =$ para el líquido saturado), $kmol/m^3$ |
| C_G | Conc. molar en la fase gas (ver figura 3.1), $kmol/m^3$ |
| C_{GI}^* | Conc. fase gas en equilibrio con C_{LI} , $kmol/m^3$ |
| C_L | Conc. en el líquido circulante (ver figura 3.1), $kmol/m^3$ ($0 =$ tiempo cero) |

| | |
|-----------------|--|
| C_{Ll}^* | Conc. del líquido en equilibrio con C_{G1} |
| D_e | Difusividad efectiva del isobuteno, m^2/s |
| d_p | Diámetro de partícula, m |
| H | Constante de la ley de Henry, $H = (C_G / C_L)_{eq}$ ($A = ter$ -butanol, $B = isobuteno$). |
| k | Constante cinética de segundo orden, $m^6/(kg.kmol.s)$ |
| k_1 | Constante cinética de pseudo-primer orden, $m^3/(kg.s)$ |
| K_A, K_B, K_W | Constantes de inhibición, $m^3/kmol$ |
| K_C | Constante de equilibrio químico, $m^3/kmol$ |
| K_G | Coefficiente global de transferencia de materia gas-líquido, m/s |
| k_G | Coefficiente pelicular de transferencia de materia lado gas, m/s |
| K_L | Coefficiente global de transferencia de materia gas-líquido $K_L = K_G H$, m/s |
| k_L | Coefficiente pelicular de transferencia de materia lado líquido, m/s |
| k_s | Coefficiente de transferencia de materia líquido-partícula, m/s |
| L | Longitud del lecho, m |
| m | Masa de catalizador, kg |
| Q_L | Caudal de líquido, m^3/s |
| R | Radio del catalizador esférico, m |
| r | Variable radial en el seno de las partículas, m |
| r_B | Velocidad de reacción del isobuteno, $kmol/(kg s)$ |
| r^{obs} | Velocidad de reacción observada, $kmol/(kg s)$ |
| s | Variable de Laplace, s^{-1} |
| T | Temperatura, K |
| t | Tiempo, s |
| u_L | Velocidad superficial del líquido, m/s |
| u_G | Velocidad superficial del gas, m/s |
| u_n | Soluciones sucesivas, ecuaciones 3.16 a 3.18 |
| V | Volumen de líquido en recirculación, m^3 |
| X_e | Relación de equilibrio, C_{Beq} / C_{BL0} |
| z | Variable axial del lecho, m |

| | |
|--------------|--|
| z_1 | Distancia entre el lecho y el distribuidor de líquido, m |
| z_2 | Distancia entre el lecho y la superficie del líquido del separador de fases, m |
| α | Relación (volumen de poros)/(volumen de líquido en recirculación), $m \epsilon_p / (\rho_p V)$ |
| Γ | $H / (H + u_L / u_G)$ |
| ϵ_B | Porosidad del lecho, $m^3 / (m^3 \text{ lecho})$ |
| ϵ_P | Porosidad de la partícula, $m^3 / (m^3 \text{ partícula})$ |
| η_1 | Factor de efectividad para partículas esféricas, $r_{obs} / r_{intrínseca} = (1/\tanh(3\phi) - 1/3\phi) / \phi$ |
| θ | Tiempo adimensional, ecn. 3.13 |
| ρ_B | Densidad del lecho, (kg sólido)/(m^3 lecho) |
| ρ_P | Densidad de la partícula, (kg sólido)/(m^3 partícula) |
| Φ_L | Módulo de Weisz-Prater para cinéticas reversibles lineales. |
| ϕ | Módulo de Thiele generalizado para la ecuación cinética 3.12 |
| ϕ_1 | Módulo de Thiele para una cinética de primer orden irreversible, $(d_p/6) (\rho_p k_1/D_e)^{1/2}$ |