

**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

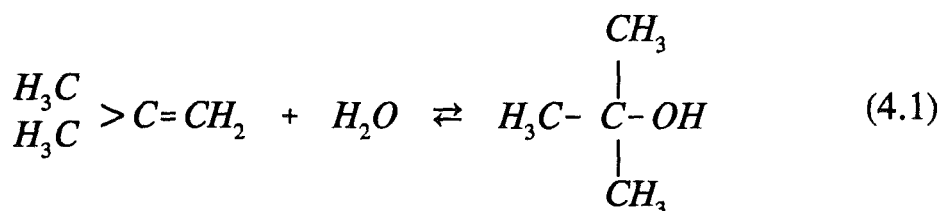
Barcelona, julio de 1992

---

## 4 REACCION DE HIDRATAACION SOBRE AMBERLYST-15

---

La hidratación de isobuteno, exotérmica y reversible a bajas temperaturas (50-90°C), está catalizada por ácido. Estas condiciones son altamente selectivas para la formación de *ter*-butanol, según la estequiometría siguiente:



El catalizador utilizado en el presente estudio, Amberlyst-15 (A-15), es una resina macroporosa de intercambio iónico ácida (Rohm & Haas, 1972). Sus propiedades características se describen en el anexo I. Esta resina incluye grupos sulfónicos insertados en la matriz de estireno-divinilbenceno (Pitochelli, 1975). Una vez hidratada, los poros contienen iones hidronio libres (Gates y Rodríguez, 1973). El isobuteno difunde desde la superficie externa del catalizador hacia los poros del interior, donde reacciona debido a la acidez del medio. Se trata pues de una reacción catalítica heterogénea donde la velocidad efectiva no sólo depende de los parámetros cinéticos y de equilibrio, sino de las propiedades difusionales de reactivos y productos en el medio catalítico.

### 4.1 Revisión Bibliográfica.

Los procesos clásicos de hidratación estaban basados en la absorción de la olefina en un solución acuosa de pH ácido. Lucas y Eberz (1934), Taft y colaboradores (Purlee *et al.*, 1955; Boyd *et al.* 1960) y Nowlan y Tidwell (1977) han estudiado las reacciones de hidratación catalizadas por ácidos minerales. Eberz y Lucas (1934) y Taft *et al.* (1955) determinan las constantes

de equilibrio de la hidratación de isobuteno en soluciones de ácidos minerales. Gehlawat y Sharma (1968) estudian la absorción de iB en soluciones acuosas de ácido sulfúrico, determinando su difusividad a 303 K.

Helffferich (1962) lleva a cabo un estudio sistemático de las resinas de intercambio iónico. Utilizando coeficientes de reparto entre la resina y la fase exterior, elabora una teoría para explicar el comportamiento de las reacciones catalizadas por este tipo de resinas. Aunque hace ya tres décadas que se conocen las propiedades catalíticas de las resinas de intercambio iónico en la síntesis de alcoholes por hidratación de la correspondiente olefina (Odioso *et al.*, 1961; Kaiser *et al.*, 1962), la bibliografía sobre este tipo de reacciones en fase líquida es escasa. La hidratación de propileno es objeto de estudio en los trabajos de Kaiser *et al.* (1962), Neier y Woellner (1973) y Petrus *et al.* (1984). La hidratación de iB lo es en los de Gupta y Douglas (1967a,b), Delion *et al.* (1986), Leung *et al.* (1986) e Ihm *et al.* (1988) y la de los butenos lineales en los de Petrus *et al.* (1986).

Gupta y Douglas (1967a) y Leung *et al.* (1986) separan la constante cinética de primer orden y la difusividad efectiva del iB. Los primeros, sobre resina de tipo gel (Dowex 50) y los segundos, sobre resina macroporosa (A-15). En ambos casos, la fase líquida está libre de solvente. Utilizando A-15 como catalizador y diversos cosolventes que mejoran la solubilidad de la olefina en la fase líquida, Delion *et al.* (1986) estudian la cinética y el equilibrio de la hidratación de iB. Demuestran que los valores de la constante de equilibrio, así como su variación con la temperatura, dependen del cosolvente empleado. Explican este comportamiento a partir de los coeficientes de actividad estimados según el método UNIFAC (Fredenslung *et al.*, 1977a, 1977b; Skjold *et al.*, 1979; Fredenslung *et al.*, 1980). Utilizando también A-15, Colombo *et al.* (1983) estudian el equilibrio químico de la eterificación de isobuteno con metanol (síntesis de MTBE).

Heath y Gates (1972), Gates *et al.* (1972) y Gates y Rodríguez (1973) utilizan tanto resinas de tipo gel como macroporosas en el estudio de la deshidratación de *ter*-butanol (reacción inversa). Postulan dos mecanismos de reacción diferentes: uno basado en la catálisis por iones hidronio libres en el

líquido de los poros y otro basado en la catálisis por grupos sulfónicos adheridos a la matriz. Las ecuaciones cinéticas derivadas de ambos mecanismos se ajustan a los datos de velocidad de reacción en rangos de concentración de *ter*-butanol diferentes, siendo el primer mecanismo válido cuando la resina está fuertemente hidratada.

Basándose en la catálisis por iones hidronio libres y en la teoría de reparto de Helfferich (1962), Petrus *et al.* (1984) proponen un mecanismo de reacción para la hidratación de butenos lineales sobre resina de intercambio iónico similar al A-15.

Gupta y Douglas (1967a,b), demuestran que la difusión de superficie juega un importante papel en el transporte de materia intrapartícula para la hidratación de isobuteno sobre resina geliforme. Utilizando resinas macroporosas (cuya estructura macro-reticular fue descrita por Kun y Kunin, 1967), Dooley *et al.* (1982) estudian ciertas reacciones reversibles en fase gas (reesterificaciones), encontrando que las velocidades de reacción pueden ser descritas a partir de un modelo que tiene en cuenta la difusión en los macroporos seguida de adsorción de Langmuir y reacción en superficie sobre las partículas hinchadas. Komiyama y Smith (1974 a,b) estudian los fenómenos de difusión superficial en los poros llenos de líquido, encontrando que tanto la naturaleza hidrófoba/hidrófila de la resina como la del líquido influyen en la difusión de superficie de los compuestos orgánicos.

Leung *et al.* (1986) determinan, por porosimetría de mercurio, la distribución del volumen de poros de la resina A-15 seca en términos de volumen acumulado frente a diámetro de poro. A partir de los datos de difusividad efectiva obtenidos en ensayos de hidratación de isobuteno en condiciones irreversibles, Leung *et al.* (1986) sugieren que la velocidad de transporte del isobuteno hacia el interior de la partícula está afectada por la difusión en los macroporos. Ihm y colaboradores (Ihm y Oh, 1984; Ihm *et al.*, 1988), postulan un modelo micro-macro poro con diferentes velocidades de difusión en cada región. Sugieren, sin embargo, que la resistencia a la difusión en las micropartículas es prácticamente despreciable por su reducido tamaño, siendo difícil evaluar la difusividad en los microporos.

## 4.2 Ensayos Experimentales.

### 4.2.1 Instalación.

La figura 4.1 muestra un esquema de la instalación experimental en la que se han llevado a cabo los estudios de equilibrio químico, cinética intrínseca y difusión intrapartícula. El reactor, 1, es un tubo encamisado de 12.1 mm de diámetro interior, construido en acero inoxidable ANSI 316. En su interior, el catalizador está situado entre dos mallas de acero inoxidable. El borboteador, 2, es un tubo embridado y encamisado (ANSI 316) de 3 dm<sup>3</sup> de capacidad.

Una bomba de engranajes de teflon y cabezal de acero inoxidable (Prominent 120), 5, impulsa el líquido desde el borboteador hacia el reactor, que opera en inundación con flujo ascendente y recirculación de líquido. La línea de circulación de líquido está equipada con un rotámetro calibrado (Fluidal PB-15-120), 8. El caudal se regula mediante las válvulas 11 (estrangulamiento) y 12 (cortocircuito).

La temperatura del reactor está controlada por circulación, a través de la camisa, de agua procedente del baño termostático, 4. El circuito de agua caliente se cierra a través de la camisa del borboteador. La temperatura del reactor se lee mediante una sonda Pt-100  $\Omega$  conectada a un termómetro digital (Crison Instruments, mod. 641). La sonda, montada en el interior de una vaina de acero inoxidable, está insertada en el interior del lecho catalítico.

El borboteador cuenta con una entrada de isobuteno conectada a un dispersor. De esta forma, se consigue disolver isobuteno en las soluciones acuosas utilizadas. El borboteador está abierto a la atmósfera a través de un condensador de reflujo, 3, y una válvula de contrapresión, 13. El flujo de salida del gas se mide con un contador húmedo de gases, 7 (Flonic Schlumberger, 1 dm<sup>3</sup>/vuelta). Utilizando agua fría (2 °C) en el condensador, se consigue minimizar las pérdidas de agua y *ter*-butanol.

El circuito de líquido cuenta con dos septa, 9 y 10, situados antes y después del reactor. Su misión es la de permitir la toma de muestras de líquido mediante jeringa.

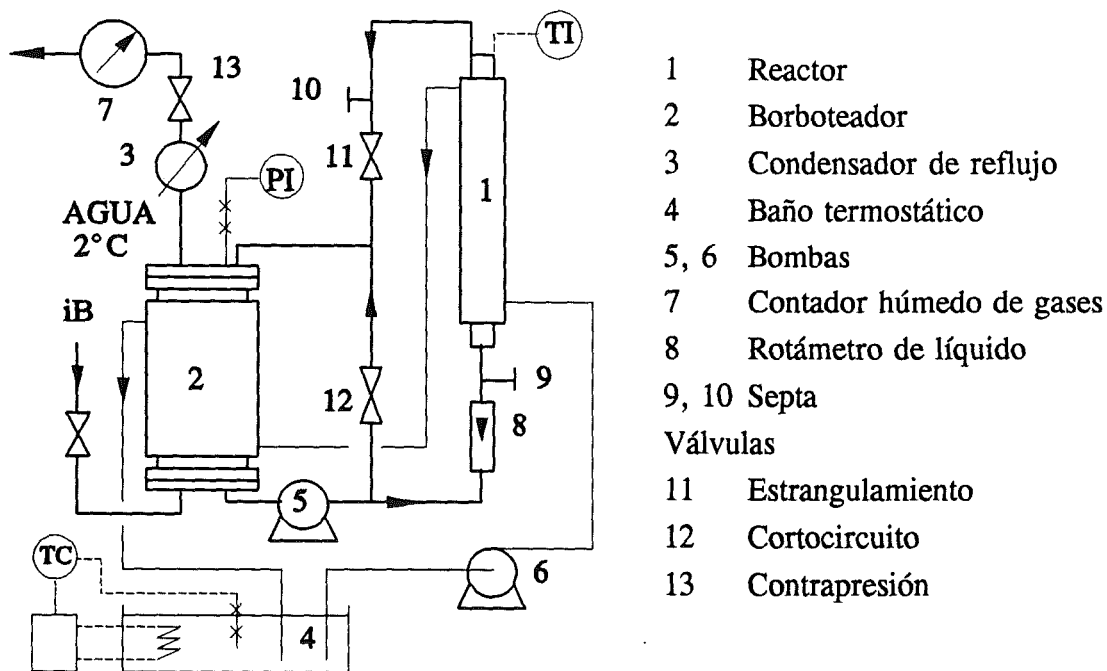


Figura 4.1 Esquema de la instalación experimental para el reactor diferencial inundado con recirculación de líquido.

#### 4.2.2 Procedimientos Analíticos.

Tanto las concentraciones de isobuteno como las de *ter*-butanol se han determinado por cromatografía de gases. El cromatógrafo (Shimadzu GC8A) cuenta con un detector de ionización de llama de hidrógeno. Se utiliza una columna Porapak Q (80/100 mallas, diámetro exterior 3.18 mm, longitud 1.8 m). La inyección de las muestras se lleva a cabo con una jeringa de 10 microlitros con émbolo de punta de teflon (Hamilton, 1800 RN).

Para el análisis del isobuteno disuelto en la fase líquida se sigue el método de patrón externo. El patrón utilizado consiste en una solución acuosa saturada con isobuteno a 303 K y presión atmosférica, cuya concentración se conoce con precisión (Kazanskii *et al.*, 1959; Leung *et al.*, 1987a). Las muestras se toman directamente de los septa de la instalación y se inyectan en el cromatógrafo de gases.

Para el análisis de la concentración de *ter*-butanol en el líquido, se utiliza el método del patrón interno (solución acuosa de isopropanol de  $1.04 \text{ kmol/m}^3$ ). Las muestras de líquido se toman por la válvula de purga inferior. Utilizando una pipeta calibrada, se mezclan  $2 \text{ cm}^3$  de muestra con el mismo volumen de solución patrón en un vial de  $4.5 \text{ cm}^3$  (tapón con septum de neopreno). Los viales se almacenan a temperatura ambiente y se analizan, por inyección de 1 microlitro en el cromatógrafo, una vez finalizado el ensayo.

#### 4.2.3 Acondicionamiento del Lecho Catalítico.

A fin de poder tamizar las partículas de catalizador, se utiliza resina A-15 seca. En las pruebas de equilibrio químico y cinética intrínseca, la fracción utilizada tiene un diámetro medio de  $124 \mu\text{m}$ . En las pruebas de reacción con difusión se separan dos fracciones diferentes, una de diámetro medio de  $0.51 \text{ mm}$  y la otra de  $1.07 \text{ mm}$ .

Antes de ser utilizado, el catalizador se trata según las recomendaciones del fabricante (Rohm & Haas, 1972). Primero se introduce el catalizador en un recipiente agitado, con reflujo, que contiene agua destilada en ebullición. Tras esta operación, que debe durar por lo menos 6 horas, se deja enfriar y se filtra al vacío.

Una fracción conveniente de catalizador húmedo se pesa y se introduce en el reactor, confinándolo entre dos mallas de acero inoxidable. Al mismo tiempo, una parte de catalizador húmedo se destina a la determinación del contenido de agua mediante secado hasta peso constante. De esta forma, puede calcularse la masa de catalizador seco contenida en el lecho catalítico.

Una vez acondicionado el lecho, se procede a su reactivación con ácido sulfúrico (Rohm & Haas, 1972). Esto se consigue pasando una solución acuosa del 10% en masa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a través del lecho. El volumen de esta solución debe ser 1.5 veces el volumen de lecho y la velocidad espacial  $0.001 \text{ s}^{-1}$ . Por último, se enjuaga el lecho con abundante agua destilada y desionizada hasta eliminar la acidez propia de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.2.4 Ensayos de Equilibrio Químico.

En este tipo de ensayos, se llena el borboteador con soluciones acuosas de *ter*-butanol de concentración conocida. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se inicia el borboteo de isobuteno hasta que se alcanzaba una concentración próxima a la de saturación. En este momento, se suspende la alimentación de gas y se aísla el sistema de la atmósfera. El líquido se mantiene en recirculación a través del lecho catalítico durante varias horas hasta que la concentración a la entrada y salida del lecho es la misma y constante a lo largo del tiempo. En este momento se miden las concentraciones de isobuteno y *ter*-butanol en el líquido.

#### 4.2.5 Ensayos de Velocidad Intrínseca.

Se determinan las velocidades de reacción en ausencia de resistencias difusionales internas y externas, tal como se justifica en el capítulo 3. Los ensayos se llevan a cabo en estado estacionario en reactor diferencial inundado, operando con recirculación de líquido. Una vez conocida la masa de catalizador y las concentraciones de entrada y salida de isobuteno, las velocidades se calculan a partir de la ecuación 3.1.

Se llena el borboteador con una solución acuosa de *ter*-butanol de concentración conocida. La solución se mantiene en recirculación a través del reactor durante todo el ensayo. El líquido empobrecido en isobuteno procedente del reactor, se enriquece de nuevo en el borboteador. Gracias al elevado caudal y a la agitación del líquido por recirculación en el borboteador, se consigue mantener la concentración de isobuteno a la entrada del reactor prácticamente constante y próxima a la concentración de saturación.

Una vez alcanzado el estado estacionario,  $C_{Bo}$  = constante, se procede a analizar la concentración de isobuteno la salida del reactor. Debido a la dispersión de resultados, propia del método cromatográfico del patrón externo, y a la escasa diferencia entre las concentraciones de entrada y salida del reactor (conversiones del orden del 10 al 20%), es preciso analizar un gran número de



muestras (10-12) por cada ensayo. Esto implica un cierto tiempo durante el cual la concentración de *ter*-butanol en el líquido recirculante puede variar. Así pues, se toman muestras de líquido al inicio y al final de cada ensayo para analizar la concentración media de *ter*-butanol. No obstante, la variación de *ter*-butanol en el líquido ha sido muy pequeña. Esto se debe, en primer lugar, a que la velocidad de formación de *ter*-butanol es muy lenta en relación al volumen de líquido recirculante y, en segundo lugar, a que las pérdidas de *ter*-butanol a través del condensador de reflujo compensan, en cierta medida, la formación en el reactor.

Para obtener soluciones de diferente concentración de isobuteno disuelto, se han realizado ensayos con varias presiones en el borboteador. La presión máxima se obtiene por conexión directa con el cilindro de isobuteno licuado, siendo controlada por actuación sobre la válvula de contrapresión.

#### 4.2.6 Ensayos de Difusión con Reacción.

Al igual que en el caso anterior, se llena el borboteador (ver figura 4.1) con una solución acuosa de *ter*-butanol de concentración conocida. Esta solución se mantiene en recirculación a través del reactor hasta alcanzar la temperatura de trabajo. En este momento, se cortocircuita el reactor cerrando la válvula 11 y abriendo la 12 al máximo y se inicia el borboteo de isobuteno. Alcanzada una concentración próxima a la de saturación, se detiene la alimentación de gas, se aísla el sistema de la atmósfera (cerrando la válvula 13) y se reinicia la recirculación de líquido (por apertura de la válvula 11 y cierre parcial de la 12). Este momento se considera como tiempo cero para cada ensayo. La variación de la concentración de isobuteno a lo largo del tiempo se sigue por cromatografía de gases según el método ya descrito.

#### 4.2.7 Reactivos.

Se emplean *ter*-butanol e isopropanol de 98% de pureza (Panreac) e isobuteno de 99% (Carbueros Metálicos). El agua utilizada es agua bidestilada

(Aquatron 4WD) y desionizada (Millipore) con una conductividad de  $0.10 \mu\text{S}/\text{cm}$  a la salida del desionizador. El catalizador es A-15 seco de calidad comercial (Rohm & Haas).

### 4.3 Resultados y Discusión.

#### 4.3.1 Equilibrio Químico.

La figura 4.2 muestra los valores de  $K_C$  obtenidos en este trabajo para dos concentraciones de *ter*-butanol ( $1.2$  y  $2.2 \text{ kmol}/\text{m}^3$ ). Se muestran, asimismo, las  $K_C$  para la hidratación con catálisis homogénea (Eberz y Lucas, 1934; Taft *et al.*, 1955). Los valores experimentales sobre A-15 son ligeramente inferiores, aumentando la diferencia a medida que baja la temperatura.

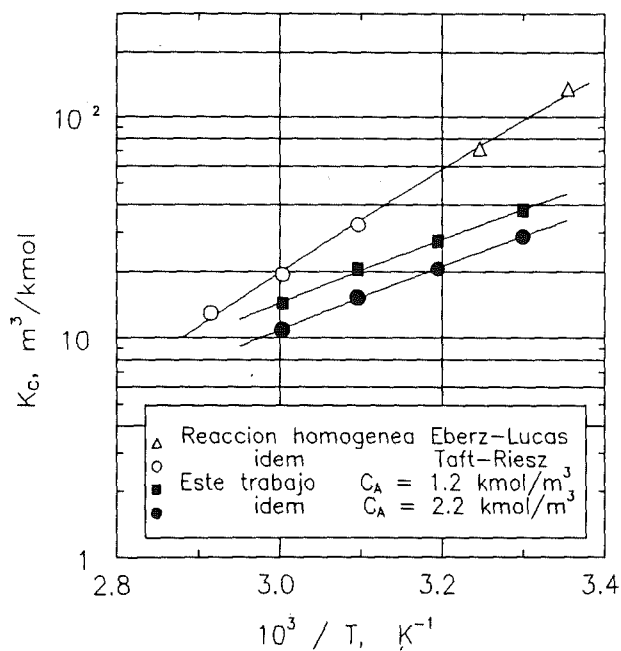


Figura 4.2 Efecto de la temperatura sobre  $K_C$ . Comparación con los datos de la literatura.

En la figura 4.3 se comparan los valores de  $K_X$  con los de Delion *et al.* (1986) sobre A-15 para sistemas con diferentes cosolventes inertes que mejoran

la solubilidad mutua entre la fase orgánica y la acuosa. Las  $K_x$  para estos sistemas son un orden de magnitud inferiores que las aquí obtenidas para un sistema sin cosolvente. En el rango inferior de temperaturas, el sistema *ter*-butanol/agua muestra valores de  $K_x$  intermedios entre los de la reacción homogénea y los de Delion *et al.* (1986). De hecho, el producto de la hidratación (*ter*-butanol) actúa como cosolvente (Leung *et al.*, 1987a).

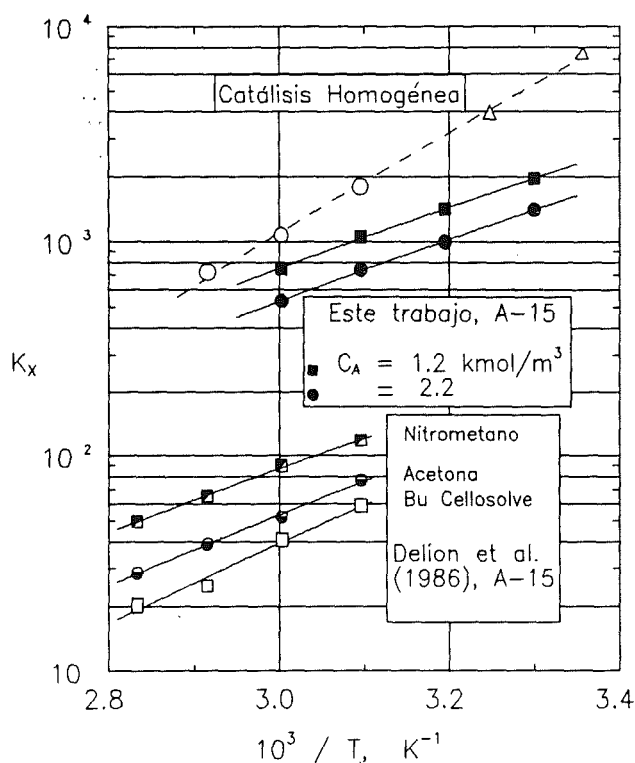


Figura 4.3 Efecto de los solventes y tipo de catálisis sobre la constante  $K_x$ .

Tal como cabe esperar de una reacción exotérmica, las constantes de equilibrio disminuyen al aumentar la temperatura. No obstante, las entalpías de reacción observadas (tabla 4.1) difieren para cada uno de los sistemas mostrados en la figura 4.3. El cambio de la entalpía de reacción puede estimarse a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos en fase líquida:  $\Delta H_{r,298} = -36.1$  kJ/mol. Este es un valor intermedio entre el observado para la catálisis homogénea y el observado para la catálisis sobre A-15 en este trabajo, siendo este último semejante al cambio de entalpía observado por Delion *et al.* (1986) en presencia de algunos solventes como, por ejemplo, la acetona.

Tabla 4.1 Entalpías de reacción.

|  | $\Delta H$ (kJ/mol) |
|--|---------------------|
| Experimentales   |                     |
| Catálisis homogénea (Eberz y Lucas; Taft <i>et al.</i> ) | -44.3               |
| Catálisis A-15 con solventes (Delion <i>et al.</i> )     | -27 a -33           |
| Catálisis A-15 TBA/agua (este trabajo)                   | -26.1               |
| Teórica (suma de entalpías de formación)                 | -36.1               |

Las diferencias en los valores de las constantes de equilibrio de reacciones en fase líquida fueron explicados por Delion *et al.* (1986) para el caso de la hidratación de isobuteno y por Colombo *et al.* (1983) para la eterificación de iB con metanol, también sobre A-15. Estos autores postulan que la constante  $K_x$  depende fuertemente de la no-idealidad de la solución líquida, recomendando el examen de los coeficientes de actividad de los componentes. Demostraron que la constante termodinámica (ecuación 4.2) no depende de la naturaleza del solvente.

$$K = \prod_i \left[ \frac{f_i}{f_{i0}} \right]^{\nu_i} \quad (4.2)$$

#### 4.3.1.1 Variación de $K_c$ debida a la no idealidad de la mezcla líquida.

Escogiendo como estado de referencia los líquidos saturados a la temperatura del sistema, las fugacidades pueden expresarse según la ecuación 4.3, donde los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  miden las discrepancias respecto a la ley de Raoult. Substituyendo las fugacidades en la ecuación 4.2, se obtiene la constante termodinámica en función de  $K_x$  y  $K_\gamma$  (ecuación 4.4), o bien en función de  $K_c$  y  $K_\gamma$  si se toman las concentraciones en lugar de las fracciones molares. Los diferentes valores de  $K_x$  (figura 4.3), pueden explicarse entonces por la variación de  $K_\gamma$ , que evalúa la no idealidad del sistema, para cada tipo de solvente.

$$f_i = f_{i,sat} X_i \gamma_i \quad (4.3)$$

$$K = K_\gamma K_X \quad (4.4)$$

$$K = K_\gamma K_C C_T \quad (4.5)$$

Las  $K_\gamma$  mostradas en tabla 4.2 han sido calculadas a partir de los coeficientes de actividad binarios para el par *ter*-butanol/agua y de los coeficientes de actividad del isobuteno calculados a partir de las constantes de la ley de Henry. Esto se justifica en base a la baja solubilidad del isobuteno en las soluciones *ter*-butanol agua. Si el *ter*-butanol y el agua se tratan por la ley de Raoult, los coeficientes de actividad se normalizan mediante la conversión simétrica (Prausnitz, 1969), cumpliendo

$$\lim_{X_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (i = \textit{ter-butanol}, \textit{agua}) \quad (4.6)$$

Estos coeficientes se han obtenido a partir de la ecuación de Wilson, cuyos parámetros están tabulados a partir de datos de equilibrio líquido-vapor (Hirata *et al.*, 1975). Tratando el isobuteno por la ley de Henry, está justificado aplicar la convención asimétrica. Entonces, se cumple:

$$\lim_{X_B \rightarrow 0} \gamma_B^* = 1 \quad (4.7)$$

$$\gamma_B = \gamma_B^* \frac{H_B}{f_{B,sat}} \approx \frac{H_B}{f_{B,sat}} \quad (4.8)$$

La constante de la ley de Henry es conocida (Leung *et al.*, 1987a), lo mismo que la presión de vapor del isobuteno (Barron *et al.*, 1962).

Tabla 4.2 Constantes de equilibrio.

| $T$ | $K_\gamma \times 10^3$ <sup>a</sup> | $K$ <sup>b</sup> | $K_C^{cal}/K_C^{exp}$ <sup>c</sup> | $K_C^{exp}$ |
|-----|-------------------------------------|------------------|------------------------------------|-------------|
| 303 | 5.7                                 | 23.6             | 2.0                                | 38.4        |
| 313 | 6.1                                 | 14.9             | 1.7                                | 27.8        |
| 323 | 6.7                                 | 9.7              | 1.3                                | 20.4        |
| 333 | 8.1                                 | 6.5              | 1.0                                | 14.7        |

<sup>a</sup>  $K_\gamma$  a partir de la ecuación de Wilson para  $\gamma_A$  y  $\gamma_W$  y de la ecuación 4.8 para  $\gamma_B$

<sup>b</sup>  $K$  a partir de las energías libres de formación de los componentes.

<sup>c</sup>  $K_C$  a partir de la ecuación 4.5 utilizando  $K$  y  $K_\gamma$  calculadas.

Delion *et al.* (1986) calculan  $K_\gamma$  a partir de los coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ , estimados por el método UNIFAC (Fredenslung *et al.*, 1977a, 1977b, 1980; Skjold *et al.*, 1979) y obtienen resultados semejantes a los de la tabla 4.2 para los diversos solventes estudiados.

La aceptable concordancia entre las constantes  $K_C$  calculadas y las constantes experimentales (tabla 4.2), confirman que para el sistema *ter*-butanol/agua/isobuteno,  $K_C$  puede estimarse a partir de la constante termodinámica,  $K$ , y de los coeficientes de actividad en la mezcla según el método descrito (ecuaciones 4.5 a 4.8). En efecto, aunque la  $K_C$  calculada tiende a ser superior a la experimental, estos valores son suficientemente aproximados si se considera la incertidumbre en la predicción de las  $\gamma_i$ . El ajuste es mejor cuanto mayor es la temperatura.

Utilizando el método descrito para la estimación de  $K_C$ , se estudia su variación con la concentración de *ter*-butanol a diferentes temperaturas. Se ilustra en la figura 4.4 cómo varían  $K_\gamma$  y  $K_C^{cal}$  con la concentración de *ter*-butanol a dos temperaturas, la máxima y la mínima de este trabajo. Para concentraciones del orden de 1 kmol/m<sup>3</sup>, se observa que  $K_\gamma$  presenta un mínimo y, en consecuencia,  $K_C$  presenta un máximo.

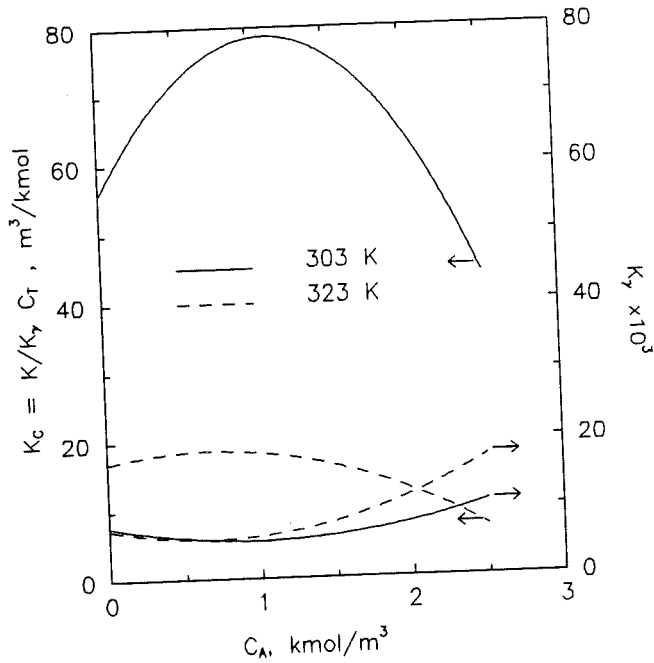


Figura 4.4 Influencia de la concentración de *ter*-butanol sobre las constantes  $K_Y$  y  $K_C$  calculadas teóricamente.

#### 4.3.1.2 Correlaciones Propuestas.

En el rango de temperaturas en estudio para la obtención de la ecuación cinética (0 a 3 kmol/m<sup>3</sup>),  $K_C$  tomará valores intermedios entre los obtenidos experimentalmente a 1.2 y a 2.2 kmol/m<sup>3</sup>, cuyas diferencias son inferiores al 50%. Desde un punto de vista práctico, estas diferencias no justifican la correlación de  $K_C$  con la concentración de *ter*-butanol, ya que afectan poco a los coeficientes cinéticos. Así pues, se correlacionan  $K_C$  y  $K_X$  únicamente en función de la temperatura.

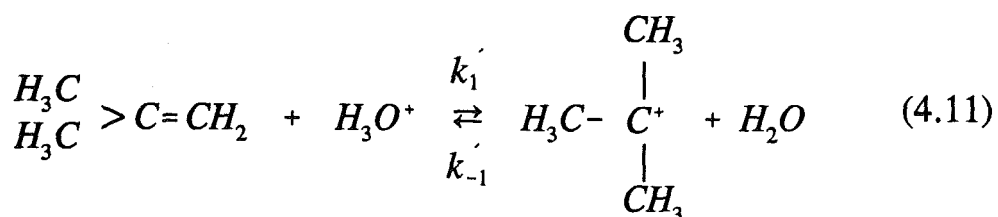
$$K_C = \exp \left[ \frac{3160}{T} - 6.78 \right] \quad (4.9)$$

$$K_X = \exp \left[ \frac{3210}{T} - 2.99 \right] \quad (4.10)$$

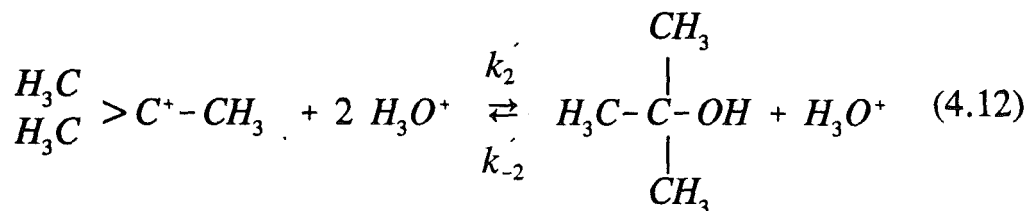
### 4.3.2 Cinética Intrínseca.

#### 4.3.2.1 Mecanismo de Reacción.

En exceso de agua, se puede suponer que existen protones libres en los poros de catalizador llenos de líquido (Gates y Rodríguez, 1973). La olefina, entonces, puede reaccionar dando el catión butilo correspondiente (Petrus *et al.*, 1984, 1986). Para el isobuteno, esta reacción será



El catión butílico puede dar de nuevo isobuteno o hidratarse reversiblemente a alcohol terciario según:



Para temperaturas suficientemente bajas, puede desestimarse la formación del catión butílico secundario a partir de una reacción semejante a la 4.11, debido a que el catión terciario es mucho más estable que el secundario. Otras reacciones paralelas, como la formación de *di-ter*-butil eter o formación de *di*-isobutenos por dimerización no tienen lugar de forma apreciable debido a las bajas concentraciones de isobuteno utilizadas. En consecuencia, la reacción evoluciona para dar el producto deseado de forma muy selectiva.

Petrus *et al.* (1984, 1986) utilizaron el mecanismo anterior en combinación con la teoría de Helfferich (1962) sobre catálisis con resinas de intercambio iónico para deducir las ecuaciones cinéticas de la hidratación de propileno y de mezclas de butenos lineales. Se deduce aquí, la cinética de



hidratación del isobuteno siguiendo el mismo razonamiento.

De acuerdo con la teoría de Helfferich, si la reacción es muy lenta, es razonable suponer que las concentraciones de reactivos y productos en la matriz de la resina están en equilibrio con las del fluido externo, estableciéndose el equilibrio de reparto. Los coeficientes de reparto se definen según la expresión:

$$\lambda_i = (\bar{C}_i / C_i)_{eq} \quad i = A, B, W \quad (4.13)$$

Utilizando la hipótesis de estado estacionario para el ión carbenio, el mecanismo de las ecuaciones 4.11 y 4.12 conduce a la expresión 4.14, en términos de las concentraciones del fluido externo y donde  $K_C$  es la constante de equilibrio basada en las concentraciones molares.

$$r = \frac{k (C_B C_W - C_A / K_C)}{1 + K_W C_W} \quad (4.14)$$

en donde

$$K_C = \left[ \frac{C_A}{C_B C_W} \right]_{eq} = \left[ \frac{k'_1 k'_2}{k_{-1} k_{-2}} \right] \left[ \frac{\lambda_B \lambda_W}{\lambda_A} \right] \quad (4.15)$$

En la ecuación 4.14, se supone que el reparto de los componentes es lineal y reversible (ecn. 4.13). También se considera que la concentración de  $H_3O^+$  en los poros es constante y que es cero en el líquido exterior. El coeficiente cinético observado  $k$  y el coeficiente de inhibición  $K_W$  engloban las otras constantes según las ecuaciones 4.16 y 4.17, respectivamente. Para el sistema en estudio, con concentraciones de *ter*-butanol hasta 3 kmol/m<sup>3</sup>, la concentración del agua en la mezcla líquida puede variar entre 40 y 55 kmol/m<sup>3</sup> aproximadamente.

$$k = \tau_{H_3O^+} + k_{-2}' K_C \lambda_A \quad (4.16)$$

$$K_W = \frac{k_2' \lambda_W}{k_{-1}'} \quad (4.17)$$

Así pues, la ecuación 4.14 predice que, en ausencia de alcohol ( $C_A = 0$ ), la reacción es lineal respecto a  $C_B$ , ya que no se espera inhibición debida al reactivo. Además, aumentando la concentración de alcohol, se acelera la reacción inversa y, como  $C_W$  depende de  $C_A$ , la aceleración es no lineal.

#### 4.3.2.2 Efecto del Isobuteno sobre la Velocidad de Hidratación.

Con el fin de evaluar separadamente el efecto de la concentración de reactivo sobre la velocidad de hidratación, se han llevado a cabo varios ensayos en agua pura (figura 4.5). Para cada temperatura (303 a 333 K), se han determinado las velocidades a diferentes presiones parciales de isobuteno (diferente  $C_{B0}$ ) en el borboteador de líquido (fig. 4.1).

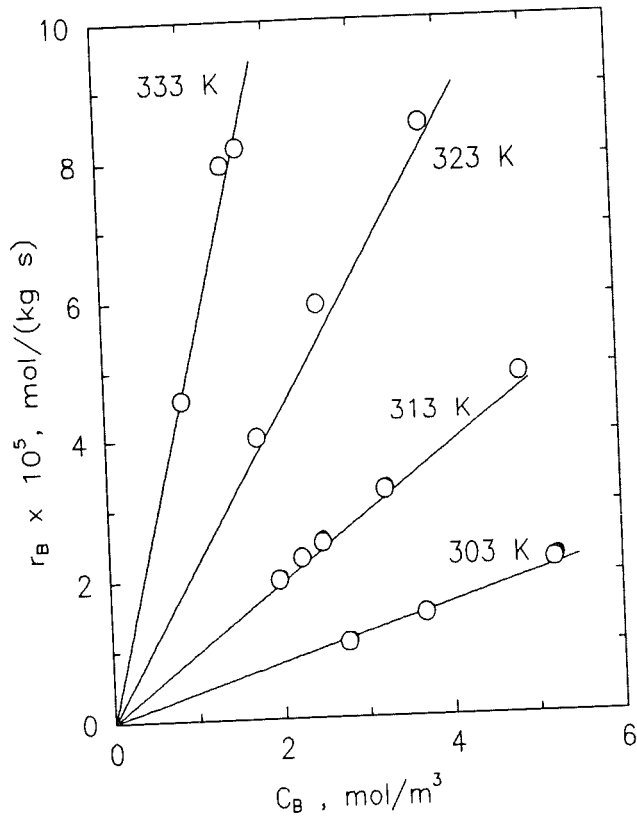
Se observa en la figura 4.5 que las velocidades de reacción son proporcionales a  $C_B$  para todas las temperaturas ensayadas. Las líneas continuas corresponden a la representación gráfica de la ecuación 4.18, donde  $k_1$  es la constante de pseudo-primer orden obtenida por Leung *et al.* (1986) por separación de la constante cinética y la difusividad efectiva en pruebas de difusión con reacción para dos tamaños de partículas de catalizador (0.45 y 1.0 mm).

$$r = k_1 C_B \quad (4.18)$$

La concordancia entre los datos de Leung *et al.* (1986) y los propios es excelente, indicando que para las condiciones experimentales escogidas en este estudio (apartado 3.1.3), las resistencias a la transferencia de materia internas y externas son despreciables.

El hecho de que la reacción sea de primer orden respecto al isobuteno sugiere que, si se utilizan expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood, el efecto inhibitor del isobuteno puede despreciarse, no siendo necesario

introducirlo en el denominador (tabla 4.3).



**Figura 4.5** Datos de velocidad en condiciones irreversibles ( $C_A=0$ ).  
Líneas continuas: constantes cinéticas de pseudo-primer orden de Leung *et al.* (1986).

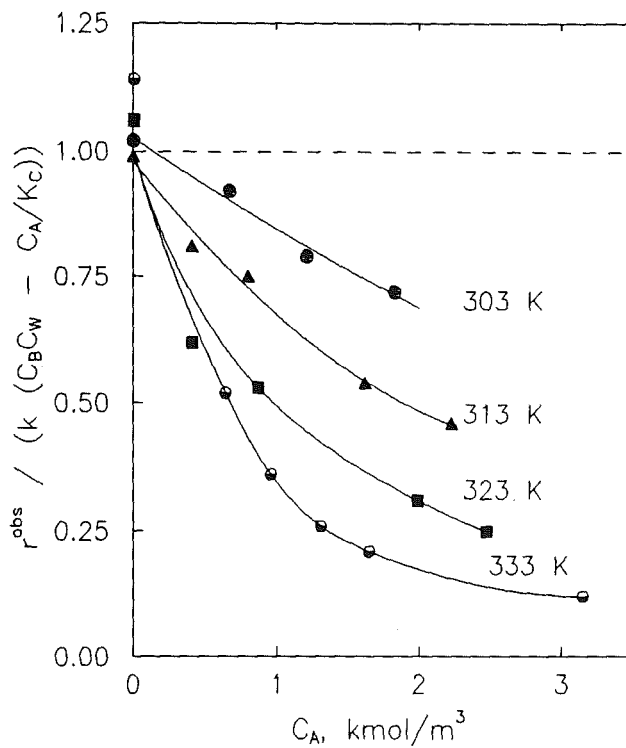
#### 4.3.2.3 Efecto del Exceso de Producto.

Los datos de velocidad de reacción para concentraciones de *ter*-butanol entre 0 y 3 kmol/m<sup>3</sup> se comparan en la figura 4.6 con los que se obtendrían si la reacción fuese simplemente reversible:

$$r = k (C_B C_W - C_A / K_C) \quad (4.19)$$

Se utilizan, para esta comparación, las constantes cinéticas de primer orden obtenidas en condiciones irreversibles (figura 4.5) y las constantes de equilibrio calculadas según la correlación aquí propuesta (ecn. 4.9).

Se observa que, excepto para  $C_A=0$ , todos los puntos son menores que la unidad, indicando que la hidratación está inhibida por la presencia de producto más de lo que cabría esperar si la reacción fuese simplemente reversible, con una constante cinética de deshidratación (reacción inversa)  $k_2 = k/K_C$ . Este efecto es mayor a temperaturas más altas.



**Figura 4.6** Comparación de los datos de velocidad experimentales con los predichos por una cinética simplemente reversible. (línea de trazos, ecn. 4.19).

Usando la ecuación 4.19, los valores de  $k$  y  $K_C$  que ajustan a los datos experimentales son inferiores a los obtenidos experimentalmente en los ensayos en condiciones irreversibles ( $k$ ) y en los ensayos de equilibrio químico ( $K_C$ ). Los valores de ambas constantes ilustrados en la tabla 4.3 se han calculado por regresión lineal de  $r/(C_B C_W)$  vs.  $C_A/(C_B C_W)$ , siendo  $k$  la ordenada en el origen y  $-k/K_C$  la pendiente. Así, aunque esta ecuación puede ser ajustada a los datos de velocidad, los parámetros resultantes no son consistentes con los obtenidos en experimentos independientes. Debe, pues, desestimarse la ecuación 4.19.

Tabla 4.3. Hidratación de isobuteno. Resumen de expresiones cinéticas.

| Ecuación   | (a)      | temperatura, K |        |        |        |
|--|----------|----------------|--------|--------|--------|
|  |          | 303            | 313    | 323    | 333    |
| $\frac{k (C_B C_W - C_A/K_C)}{1 + K_W C_W}$ (4.14)     | $10^7 k$ | 2.25           | 2.69   | 3.01   | 3.47   |
|  | $K_W$    | -0.012         | -0.015 | -0.016 | -0.017 |
| $k (C_B C_W - C_A/K_C)$ (4.19)                         | $10^7 k$ | 7.34           |        | 41.38  | 13.9   |
|  | $K_C$    | 15.3           |        | 8.1    | 13.2   |
| $\frac{k (C_B C_W - C_A/K_C)}{1 + K_A C_A}$ (4.20)     | $10^7 k$ | 7.34           | 17.4   | 42.5   | 103.3  |
|  | $K_A^b$  | 0.214          | 0.510  | 1.23   | 2.68   |
| $\frac{k (C_B C_W - C_A/K_C)}{(1 + K_A C_A)^2}$ (4.21) | $10^7 k$ | 7.35           | 17.0   | 41.5   | 100.0  |
|  | $K_A^b$  | 0.099          | 0.201  | 0.419  | 0.684  |
| $\frac{k (C_B C_W - C_A/K_C)}{(1 + K_A C_A)^n}$ (4.22) | $10^7 k$ | NC             | 17.2   | 42.9   | 102.0  |
|  | $K_A^b$  | NC             | 0.306  | 1.9    | 1.3    |
|  | $n$      | NC             | 1.44   | 0.79   | 1.4    |

<sup>a</sup> ver unidades en la nomenclatura.

<sup>b</sup>  $K_C$  calculadas según la correlación 4.9.

NC no hay convergencia del algoritmo de cálculo. (NAG FORTRAN Library, E04JAF)

Los parámetros correspondientes la ecuación 4.14,  $k$  y  $K_W$ , han sido calculados por ajuste de los datos de velocidad a la recta de la ecuación 4.23, Utilizando la  $K_C$  calculada con la correlación 4.9. Las rectas correspondientes se ilustran en la figura 4.7.

$$\frac{C_B C_W - C_A/K_C}{r^{obs}} = \frac{1}{k} + \frac{K_W}{k} C_W \quad (4.23)$$

Los valores negativos de  $K_W$  son inconsistentes con la ecuación 4.17, donde tanto las constantes cinéticas como las de reparto son positivas. En consecuencia, el mecanismo de reacción propuesto por Petrus *et al.* (1984,

1986) para hidratación de olefinas lineales, parece fallar en la predicción de las velocidades intrínsecas de hidratación de isobuteno en presencia de grandes concentraciones de producto.

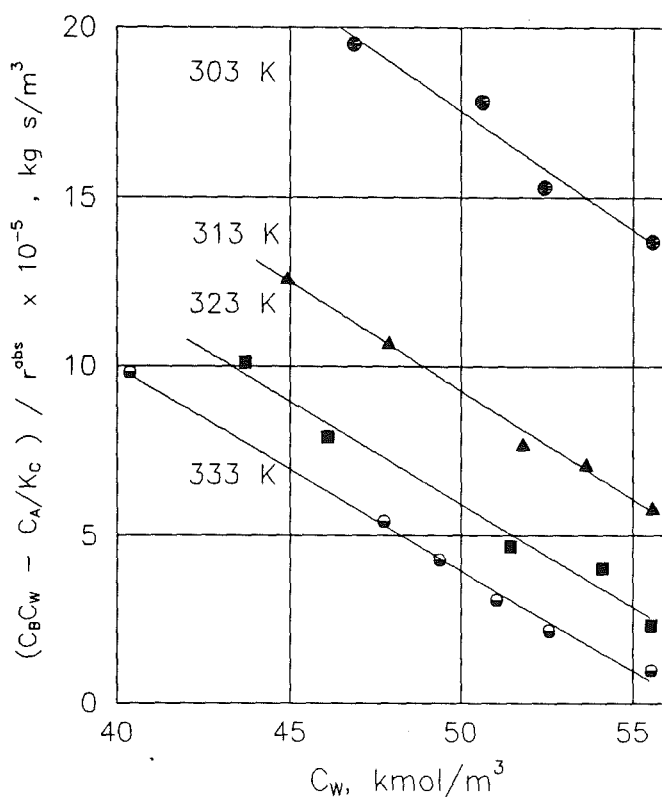


Figura 4.7 Comprobación de la ecuación cinética derivada del mecanismo de reacción, ecn. 4.14.

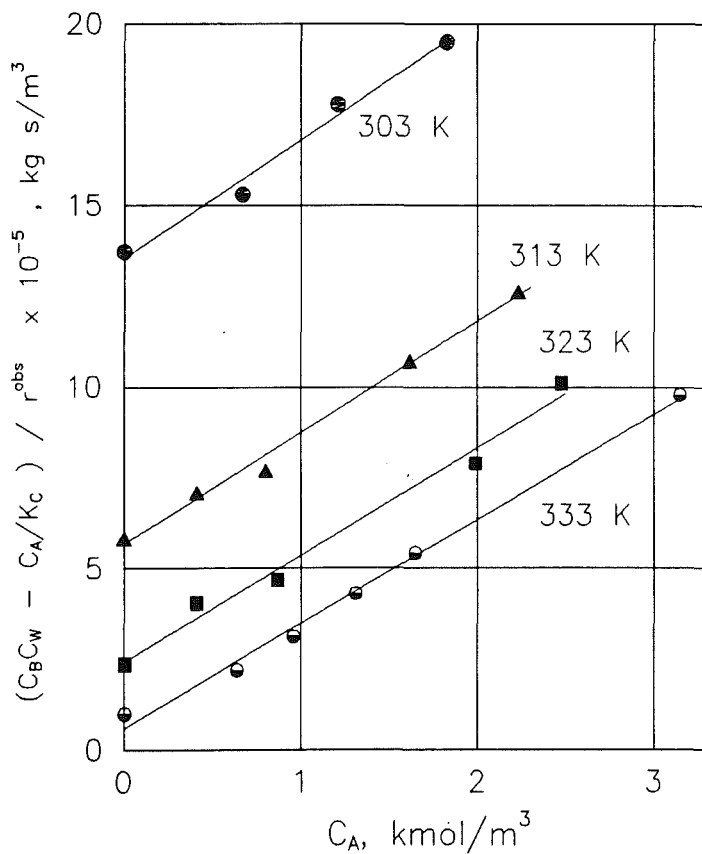
#### 4.3.2.4 Ecuaciones Cinéticas Propuestas.

Para estudiar cuantitativamente el efecto de inhibición del producto sobre la hidratación, se han ensayado varias ecuaciones cinéticas empíricas del tipo Langmuir-Hinshelwood (ecns. 4.20 a 4.22, tabla 4.3) con una única constante,  $K_A$ , en el denominador. Los parámetros cinéticos,  $k$  y  $K_A$ , de las ecuaciones 4.20 y 4.21 han sido calculados por regresión lineal de los datos a la expresión 4.24, donde  $n = 1$  para 4.20 (figura 4.8) y  $n = 2$  para 4.21.

$$\left[ \frac{C_B C_W - C_A / K_C}{r^{obs}} \right]^{1/n} = \frac{1}{k^{1/n}} + \frac{K_A}{k^{1/n}} C_A \quad (4.24)$$

Las constantes  $K_C$  han sido calculadas a partir de la correlación 4.9, haciendo que ambas ecuaciones estén de acuerdo con los datos experimentales de equilibrio químico.

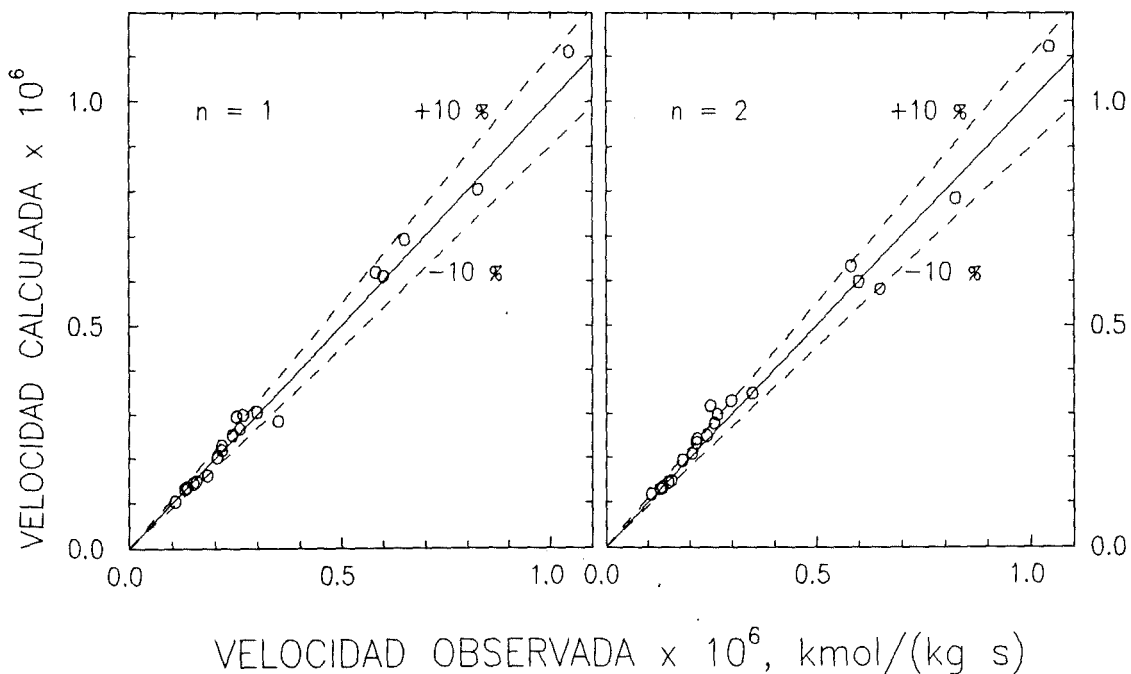
En la ecuación 4.22, se ha dejado además como incógnita el exponente  $n$ . En este caso se obtienen los parámetros mediante un algoritmo Gauss-Newton modificado (NAG FORTRAN Library, 1983), utilizando como función objetivo la suma de los cuadrados de las desviaciones.



**Figura 4.8** Comprobación de la ecuación cinética tipo Langmuir-Hinshelwood con inhibición por producto ( $n = 1$ ), ecn. 4.22.

Los valores de  $k$  para las ecuaciones 4.20 a 4.22 están muy próximos a los obtenidos en condiciones irreversibles y, por tanto, a los de Leung *et al.* (1986). Como además se ha forzado a que fuesen consistentes con los datos de equilibrio, las tres ecuaciones son válidas para predecir todos los datos experimentales obtenidos hasta este punto.

El ajuste de los datos de velocidad a la ecuación 4.22 sugiere que el exponente del denominador puede estar entre  $n = 1$  y  $n = 2$ . En efecto, en la figura 4.9, donde se representan los valores de velocidad predichos por las ecuaciones 4.20 y 4.21 frente a los valores experimentales, se observa que no existe una clara diferencia que permita una selección precisa de  $n$ . Para ambos casos, más del 80% de los datos presentan una desviación inferior a 10%. Se propone, pues, una expresión cinética (ecuación 4.22, tabla 4.3) donde el exponente  $n$  puede tomar cualquier valor entre 1 y 2.



**Figura 4.9** Velocidades de hidratación observadas frente a las calculadas por las ecuaciones 4.20 y 4.21 entre 303 y 333 K.



La figura 4.10 muestra la representación de Arrhenius de los coeficientes cinéticos obtenidos para  $n = 1$  y  $n = 2$ . La constante cinética de la reacción directa,  $k$ , es prácticamente la misma, pudiéndose expresar según la ecuación 4.25. La constante  $K_A$ , sin embargo, depende del exponente del denominador, ecuaciones 4.26 y 4.27.

$$k = \exp (15.03 - 8844/T) \quad (4.25)$$

$$n=1 \quad K_A = \exp (26.6 - 8540/T) \quad (4.26)$$

$$n=2 \quad K_A = \exp (19.49 - 6602/T) \quad (4.27)$$

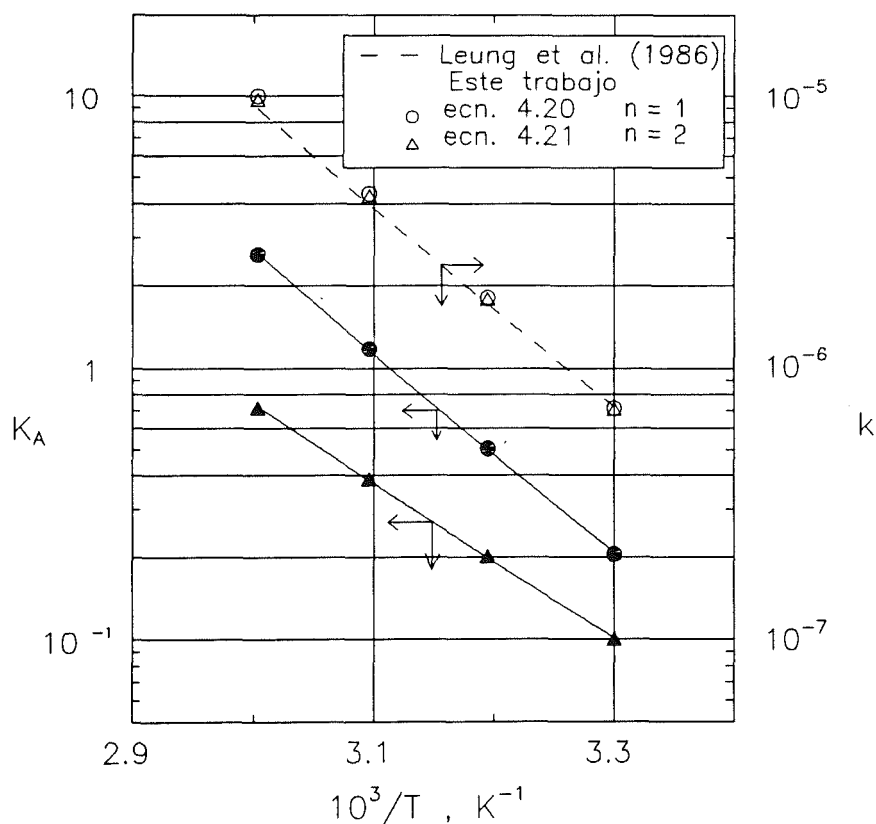


Figura 4.10 Representación de Arrhenius de los parámetros ajustados, ecns. 4.20 y 4.21.

### 4.3.3 Difusión Intrapartícula.

#### 4.3.3.1 Difusividad Efectiva.

Las figuras 4.11 a 4.13 muestran la evolución con el tiempo de la concentración de isobuteno en el líquido en recirculación (sin aporte de gas en el borboteador) a través del reactor inundado diferencial. Los ensayos efectuados incluyen dos tamaños de partícula, cuatro temperaturas y concentraciones de *ter*-butanol entre 0.1 y 2.5 kmol/m<sup>3</sup>. Se discute primero el efecto de estos tres parámetros.

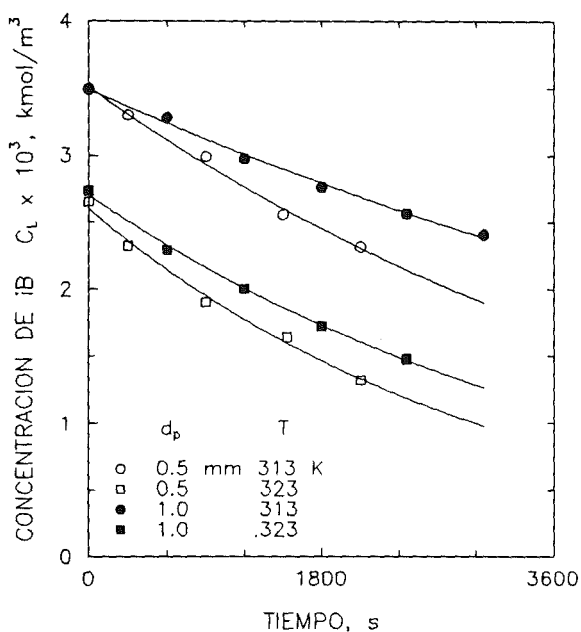


Figura 4.11 Efecto del tamaño de partícula de Amberlyst-15 en la velocidad de hidratación ( $C_A = 0.1 \text{ kmol/m}^3 = \text{constante}$ ).

La figura 4.11 muestra la influencia del tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción para concentración de *ter*-butanol constante a dos temperaturas. La concentración inicial de isobuteno se corresponde con su diferente solubilidad a cada temperatura (Leung *et al.*, 1987a). A temperatura y concentración de *ter*-butanol constantes, la velocidad es mayor para el

diámetro de partícula menor. Como la resistencia a la transferencia de materia líquido-partícula es despreciable (según se discutió en el capítulo 3), los resultados de la figura 4.11 muestran en realidad el efecto de la difusión intrapartícula sobre la velocidad de reacción.

Los datos ilustrados en la figura 4.12 muestran como cambia la velocidad de reacción de isobuteno en función de la concentración de *ter*-butanol.

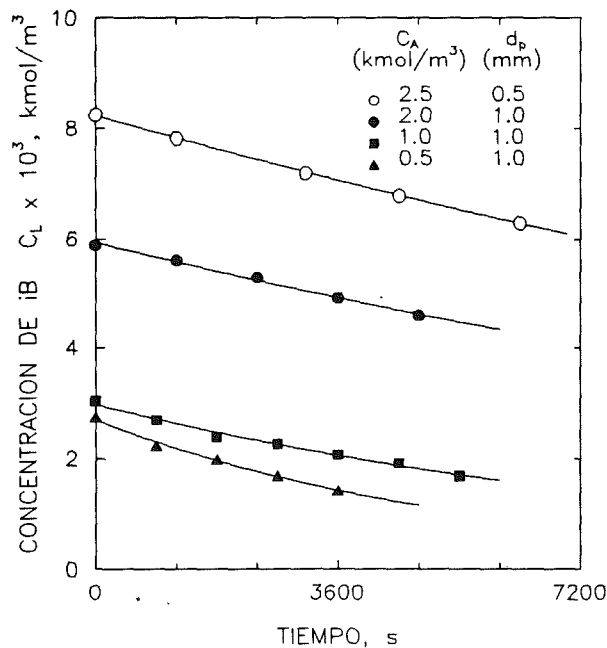


Figura 4.12 Efecto inhibitorio del *ter*-butanol ( $T = 323$  K,  $d_p = 0.5$  y  $1$  mm).

La concentración inicial de isobuteno,  $C_{B0}$ , aumenta al aumentar  $C_A$  debido al incremento de la solubilidad en presencia de alcohol. Como se demostró en el apartado anterior, la velocidad de hidratación en ausencia de *ter*-butanol, es de primer orden respecto al isobuteno. Cabría pues, esperar un aumento de la velocidad de hidratación,  $-(dC_L/dt)_0$ , al aumentar  $C_{B0}$ . Sin embargo, se observa el efecto contrario. Para los datos con diámetro medio de partícula de  $1$  mm, la pendiente inicial de las curvas disminuye al aumentar  $C_{B0}$ . Esto puede explicarse por el efecto inhibitorio del producto, *ter*-butanol, sobre la velocidad de reacción. Este efecto se discutió en el apartado anterior, pudiéndose cuantificar a partir de las expresiones cinéticas propuestas (4.20 a

4.22). Se demostrará que además la difusividad del isobuteno disminuye sensiblemente en presencia de alcohol.

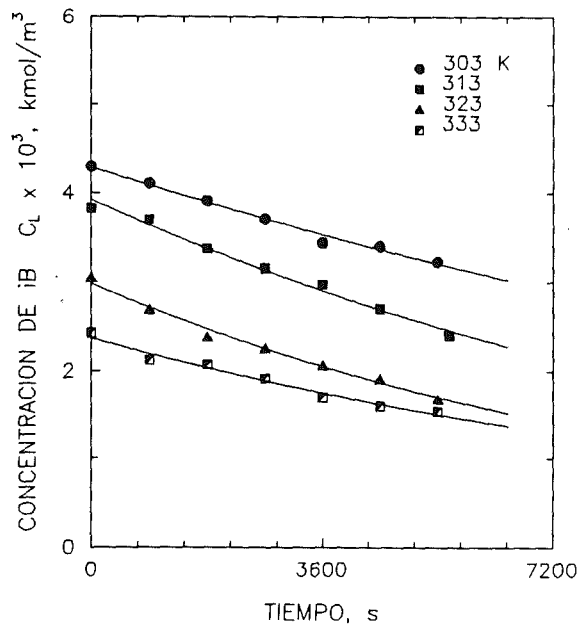


Figura 4.13 Efecto de la temperatura en la velocidad de hidratación ( $C_A = 1 \text{ kmol/m}^3$ ,  $d_p = 1 \text{ mm}$ ).

La influencia de la temperatura es más complejo. La figura 4.13 muestra los resultados de cuatro ensayos para diámetro de partícula y concentración de producto constantes y diferentes temperaturas. En primer lugar, la solubilidad del isobuteno (y por tanto  $C_{B0}$ ) disminuye al aumentar la temperatura, por lo que debería observarse una pendiente en el origen mayor a 303 K. No obstante, ésta disminuye al pasar de 313 K a 303 K. La mayor curvatura de las líneas de mayor temperatura puede explicarse en términos de aproximación al equilibrio. Este comportamiento se corresponde con el predicho a partir del análisis de los parámetros de las ecuaciones cinéticas propuestas (4.20 a 4.22). En efecto, la constante cinética de primer orden,  $k$ , aumenta con la temperatura, provocando una mayor pendiente en el origen. La constante de equilibrio,  $K_C$ , disminuye (reacción exotérmica) y la constante de inhibición,  $K_A$ , aumenta. Ambos producen una mayor curvatura al pasar de 303 a 333 K. En definitiva, ambas

variables, temperatura y concentración de producto, están interrelacionadas.

Para resolver el modelo de difusión en presencia de exceso de producto (ver capítulo 3), se utiliza la ecuación 4.20 con un exponente  $n = 1$ , debido a la mayor simplicidad en la manipulación matemática. Para cada una de las condiciones experimentales, se han ajustado las curvas  $C_L$  vs. tiempo (ecn. 3.16) a los datos observados, obteniendo el módulo de Thiele  $\phi$  como único parámetro ajustable. Se ha utilizado la subrutina BCONF de minimización de funciones con restricciones lineales (IMSL, 1987) con una función objetivo definida como los cuadrados de las desviaciones respecto a los puntos experimentales. A partir de los datos de  $\phi$  se obtiene  $D_e$  (ecn. 3.14) en función de la temperatura y de la concentración de *ter*-butanol (ver tabla 4.4).

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

Tabla 4.4 Difusividades efectivas del isobuteno.

| $d_p$ , mm                  | 0.51                              |      |      | 1.07 |      |      |      |
|-----------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $C_A$ , kmol/m <sup>3</sup> | 0 <sup>a</sup>                    | 0.09 | 2.45 | 0.1  | 0.48 | 0.95 | 2.05 |
| $T$ , K                     | $10^{10} D_e$ , m <sup>2</sup> /s |      |      |      |      |      |      |
| 303                         | 3.7                               | 1.7  | 0.7  | 1.8  | 2.6  | 2.7  | 1.1  |
| 313                         | 5.1                               | 4.5  | 1.2  | 4.0  | 3.3  | 3.5  | 1.5  |
| 323                         | 8.0                               | 5.1  | 1.7  | 5.1  | 6.2  | 5.2  | 2.8  |
| 333                         | 11.0                              | 7.3  | 2.4  | 5.8  |      | 9.1  |      |

<sup>a</sup> Datos de Leung *et al.* (1986).

Las líneas continuas de las figuras 4.11 a 4.14 corresponden a la variación de  $C_L$  frente al tiempo predicha por la solución del modelo (ecuaciones 3.13 a 3.17) utilizando los valores de  $D_e$  de la tabla 4.4. En la figura 4.14, las líneas de trazos representan la respuesta calculada utilizando la difusividad efectiva del isobuteno en agua pura medida por Leung *et al.* (1986). Se comprueba que la sensibilidad del método es suficiente, siendo mejor para altas concentraciones de *ter*-butanol en las que la difusividad difiere en mayor medida de la obtenida en agua pura. Debido al comportamiento diferencial del reactor (conversiones por paso inferiores al 20%) y al error experimental en la determinación de  $C_L$ , son necesarios tiempos de ensayo relativamente prolongados para obtener  $D_e$  con precisión aceptable (ver columnas 2 y 4 de la tabla 4.4 a  $T$  y  $C_A$  constantes).

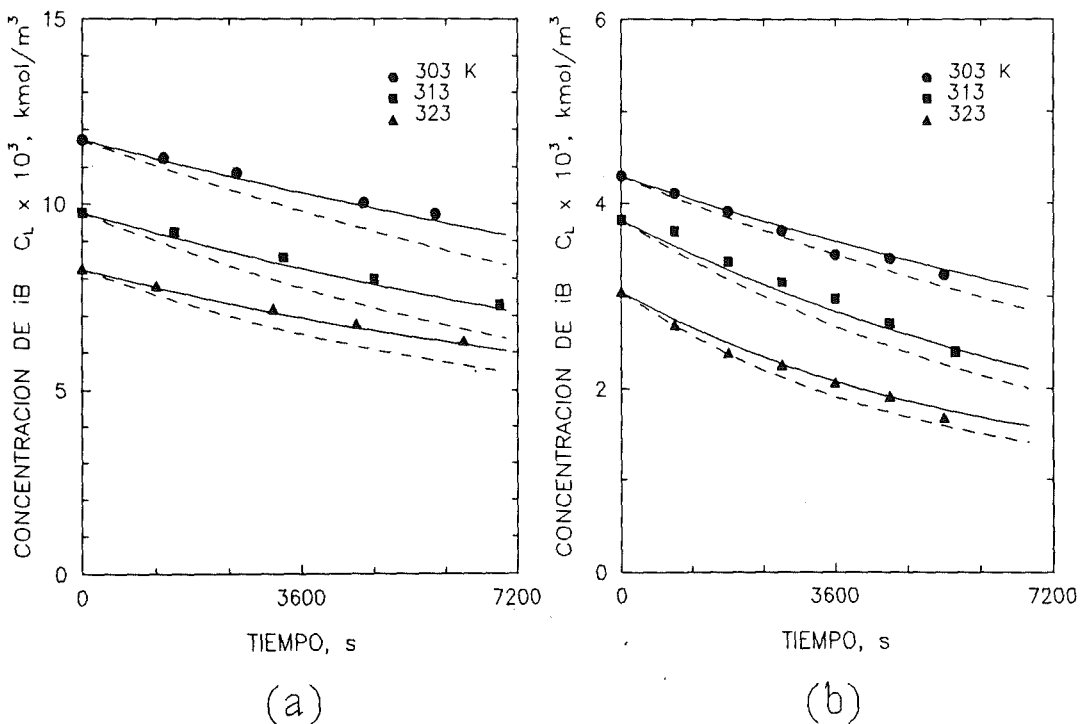


Figura 4.14 Sensibilidad de velocidad de desaparición de isobuteno respecto a la difusividad. (a)  $C_A = 2.5 \text{ kmol/m}^3$ , (b)  $C_A = 1.0 \text{ kmol/m}^3$ .

#### 4.3.3.2 Factor de Tortuosidad del Catalizador.

La difusividad efectiva en el seno de un catalizador macroporoso se puede relacionar con la difusividad molecular a través de la ecuación 4.28, donde  $\tau$  es el factor de tortuosidad de la estructura macroporosa.

$$D_e = \frac{D \epsilon}{\tau} \quad (4.28)$$

En ausencia de difusión superficial,  $\tau$  puede estimarse a partir de modelos de difusión en los poros (Wheeler, 1951; Wakao y Smith, 1962; Beeckman y Froment, 1982) o bien puede suponerse aproximadamente igual a 4, tal como recomienda Satterfield (1970). En tales condiciones, y si la presencia de alcohol no modifica la estructura ni el tamaño del catalizador ( $\epsilon$  y  $\tau$  constantes),  $D_e$  es proporcional a la difusividad molecular del isobuteno a dilución infinita en el líquido de los poros de la partícula. Si, además, se cumple la ecuación de Stokes-Einstein (4.29) se tiene que  $D_e$  debe ser inversamente proporcional a la viscosidad del líquido y directamente proporcional a la temperatura.

$$\frac{D \mu}{T} = \text{constante} \quad (4.29)$$

Los datos en la literatura confirman que se cumple la relación de Stokes-Einstein para difusión de hidrocarburos en agua. Existen, además, un gran número de ejemplos (Reid *et al.*, 1987) que muestran que la difusividad de un soluto dado es, de forma más o menos aproximada, inversamente proporcional a la viscosidad del solvente a temperatura constante. Por otro lado, Hayduk y Cheng (1971) encontraron que, para sistemas no acuosos y considerando un estrecho margen de temperaturas,  $D$  es proporcional a la viscosidad elevada a una potencia  $p$ . Para la mayoría de los casos estudiados,  $p$  toma un valor entre - 0.5 y - 1.0.

Para mezclas *ter*-butanol/agua, la difusividad molecular del isobuteno debe ser proporcional a la viscosidad de la mezcla elevada a una potencia que debe variar entre  $p = -1$  (difusión del hidrocarburo en agua) y el valor de  $p$  del

*ter*-butanol puro (difusión en medio orgánico).

La difusividad del isobuteno en la mezcla puede estimarse a partir de la difusividad en cada uno de los componentes puros a partir de la ecuación de Leffler-Cullinan (1970). Modificando esta ecuación para hacerla consistente con la de Hayduk y Cheng (1971), se obtiene:

$$D \mu^{1-(p+1)X_A} = (D_W \mu_W)^{1-X_A} (D_A \mu_A^{-p})^{X_A} \tag{4.30}$$

Para un valor máximo de  $X_A$  de 0.05, como es el caso y tomando un valor de  $p = -0.5$  como más desfavorable, debe cumplirse que:

$$D \mu^{0.975} = \text{constante} \tag{4.31}$$

Es pues, razonable utilizar la ecuación de Stokes-Einstein (4.29) para correlacionar las difusividades obtenidas en el rango de concentraciones de alcohol y temperaturas en estudio.

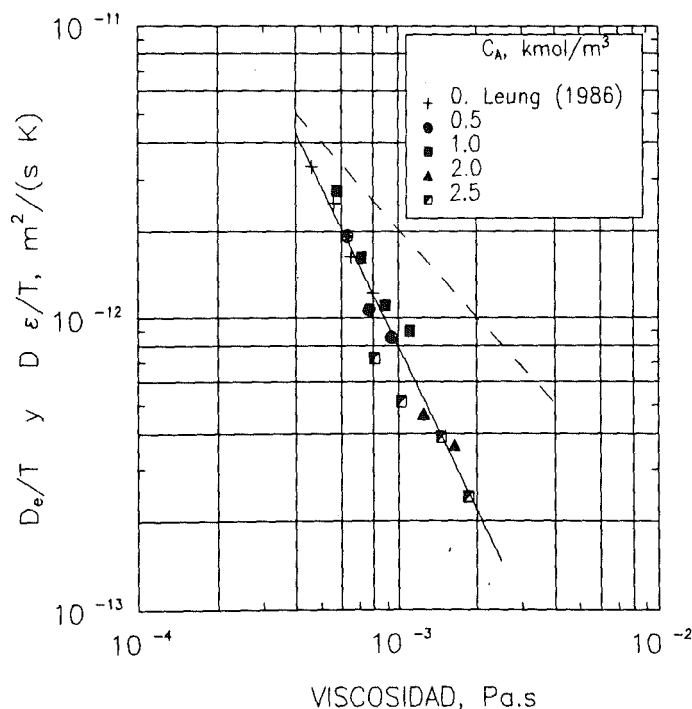


Figura 4.15 Correlación de  $D_e/T$  y  $D \epsilon/T$  con la viscosidad del solvente.



La figura 4.15 muestra los valores de  $(D_e/T)$  y  $(D \epsilon/T)$  frente a la viscosidad. Los valores de  $D_e$  son los obtenidos experimentalmente (tabla 4.4). Las difusividades moleculares han sido calculadas a partir de la difusividad del isobuteno en agua pura a 303 K (Gehlawat y Sharma, 1968) por aplicación de la ecuación 4.29. Las viscosidades de las mezclas *ter*-butanol agua han sido determinadas experimentalmente (ver anexo IV).

Se observa que los datos experimentales correlacionan de forma aceptable con un línea de pendiente -1.86, bastante diferente de la línea de trazos (de pendiente -1.0) sugerida por la ecuación de Stokes-Einstein.

A partir de la ecuación 4.28, puede definirse un factor de tortuosidad aparente tal que

$$\tau_a = \frac{D \frac{\epsilon}{T}}{\frac{D_e}{T}} \quad (4.32)$$

En la figura 4.15,  $\tau_a$  es la distancia entre la línea continua y la de trazos. Los valores obtenidos se ilustran en la tabla 4.5, que incluye los correspondientes a agua pura. Se observa que el factor de tortuosidad aparente aumenta con la concentración de *ter*-butanol y disminuye con la temperatura. La variación con la temperatura depende, asimismo, de la concentración de *ter*-butanol, siendo  $\tau_a$  prácticamente constante a 2.45 kmol/m<sup>3</sup>.

Tabla 4.4 Factor de tortuosidad aparente para Amberlyst-15.

| $C_A$<br>kmol/m <sup>3</sup> | T, K |     |     |     |
|------------------------------|------|-----|-----|-----|
|                              | 303  | 313 | 323 | 333 |
| 0 <sup>a</sup>               | 2.0  | 1.9 | 1.5 | 1.3 |
| 0.93                         | 2.0  | 2.1 | 1.7 | 1.3 |
| 2.05                         | 3.4  | 3.4 | 2.5 |     |
| 2.45                         | 4.5  | 3.6 | 3.8 | 3.5 |

<sup>a</sup> A partir de los datos de  $D_e$  de Leung *et al.* (1986)

#### 4.3.3.3 Mecanismos de Difusión.

Varios son los mecanismos que pueden contribuir a la difusión efectiva en el interior de la partícula: difusión molecular en el líquido de los poros, difusión restringida o impedida y difusión de superficie.

La difusión restringida tiene lugar cuando el diámetro del poro similar al tamaño de las especies que difunden. Tal es el caso de los catalizadores de poro fino y zeolitas (Satterfield *et al.*, 1973; Satterfield y Katzer, 1971; Prasher *et al.*, 1978; Savage y Javanmardian, 1989).

Si el catalizador es un fuerte adsorbato para el reactivo, la difusión por migración o difusión superficial puede contribuir al transporte intrapartícula global (Satterfield, 1970; Smith, 1981; Froment y Bischoff, 1991). En tal caso, la difusividad efectiva puede considerarse como la combinación de la difusión en el líquido de los poros y la migración superficial (Smith, 1981; Ramachandran y Chaudhari, 1983). Normalmente, se suele considerar que existe difusión superficial cuando la difusividad efectiva medida experimentalmente disminuye al aumentar la temperatura. Esta es una condición suficiente pero puede no ser necesaria, tal como se razonará más adelante. Komiyama y Smith (1974a,b) postulan que la importancia relativa de la difusión superficial sobre la difusividad efectiva depende de la naturaleza del solvente para el mismo sistema adsorbente-adsorbato, así como de la naturaleza del adsorbente para un adsorbato y solvente determinados.

Se supondrá aquí que el factor de tortuosidad es un parámetro geométrico. Como el grado de hinchamiento de la resina Amberlyst-15 seca es el mismo en agua que en alcohol (Rohm & Haas, 1972), la tortuosidad real debe ser constante. En tal caso, y como los factores de tortuosidad medidos cambian con la concentración de alcohol (tabla 4.5), se concluye que la difusividad efectiva del isobuteno no sólo es debida a la difusión en el líquido de los macroporos, sino que intervienen otros mecanismos en el transporte intrapartícula.

La difusión restringida puede inducir una tortuosidad aparente variable con acumulación de producto (Savage y Javanmardian, 1989). Para que esto

ocurra, el tamaño de las moléculas de reactivos y productos debe ser similar a de los poros, por lo que este fenómeno no es aplicable a la difusión de isobuteno sobre A-15. Así, pues, se centrará la discusión sobre la posible existencia de difusión superficial.

Gupta y Douglas (1967a) determinaron  $D_e$  para isobuteno en Dowex-50, resina sulfónica similar al A-15 pero de tipo gel. Sus resultados demuestran que en una estructura microporosa, la difusividad superficial tiene un papel relevante, ya que las difusividades observadas disminuyen con la temperatura. Los estudios de distribución del volumen de poros de Leung *et al.* (1987a,b) indican que un alto porcentaje del volumen de A-15 corresponde a la región de los microporos. La matriz de la resina, poliestireno entrecruzado con divinilbenceno, es de naturaleza hidrófoba, mostrando una gran afinidad hacia el isobuteno. A partir de estas consideraciones, la hipótesis de adsorción de isobuteno, y por tanto de migración superficial, es razonable.

Si la adsorción del reactivo es lineal, con una constante de adsorción  $K_B$ , y si se supone que se alcanza el equilibrio de adsorción, la difusividad observada ( $D_e$ ) puede expresarse como combinación de la difusividad molecular en el líquido de los poros ( $D$ ) y de la difusividad superficial ( $D_s$ ) en los siguientes términos:

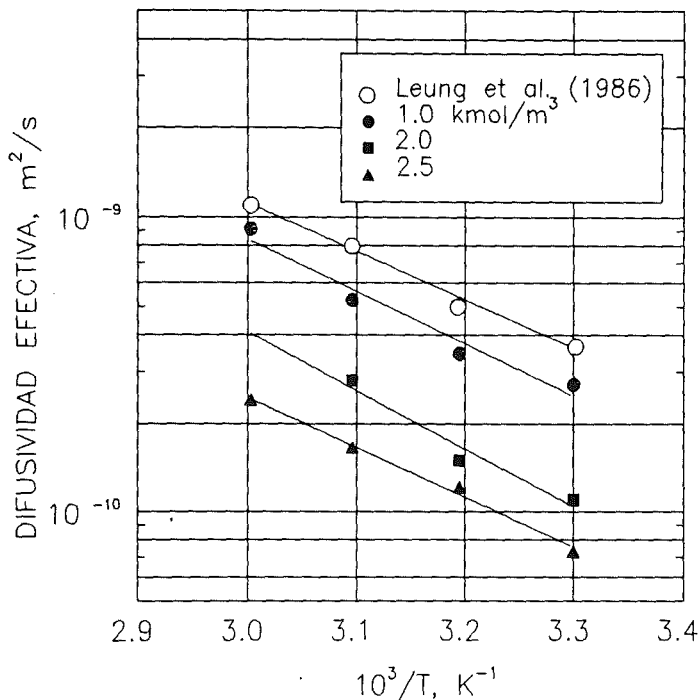
$$D_e = \frac{D \epsilon + K_B D_s}{\tau} \quad (4.33)$$

donde  $\tau$  es el factor de tortuosidad real o geométrico, igual en principio para ambos mecanismos de difusión (Komiyama y Smith, 1974a). Combinando las ecuaciones 4.32 y 4.33, puede expresarse la tortuosidad aparente en función del grupo  $K_B D_s/D$  (ecn. 4.34), cuya variación con la temperatura se indica en la ecuación 4.35.

$$\tau_a = \frac{\tau}{1 + \frac{K_B D_s}{D}} \quad (4.34)$$

$$\frac{d (K_B D_s / D)}{d (1/T)} = \frac{-\Delta H - E_s + E_D}{R_G} \quad (4.35)$$

Normalmente, el calor de adsorción de un proceso activado será superior a la energía de activación de la difusión superficial,  $-\Delta H > E_s$ . Si, además, se cumple que:  $[-\Delta H - E_s] \gg E_D$ , el efecto observado será un descenso de  $D_e$  al aumentar la temperatura.



**Figura 4.16** Variación de la difusividad efectiva de isobuteno con la temperatura para varias concentraciones de *ter*-butanol.

Para el sistema en estudio,  $D_e$  aumenta con la temperatura (figura 4.16), indicando que se cumplen las desigualdades siguientes:  $[-\Delta H - E_s] \ll E_D$ ;  $-\Delta H < E_s$ . Komiyama y Smith (1974a) encontraron un resultado similar para la adsorción sobre Amberlite XAD-7 del benzaldehído disuelto en una solución acuosa de metanol. Encontraron, de hecho, un gran diferencia entre  $E_s$  y  $-\Delta H$ , tal que  $E_s/(-\Delta H) = 2.2$ , de forma que  $-\Delta H - E_s + E_D = +6.3$  kJ/kmol. Para Amberlite XAD-7, el calor de adsorción es pequeño, debido probablemente a

su naturaleza ligeramente hidrófoba. La teoría enunciada por Komiyama y Smith (1974b) predice un incremento de  $D_s$  cuando el calor de adsorción es pequeño y cuando la afinidad entre soluto y adsorbente disminuye respecto a la afinidad entre soluto y solvente. Esto significa que los compuestos que se adsorben débilmente, muestran una difusividad superficial elevada.

En definitiva, si  $D_e$  disminuye con la temperatura es evidente que existe difusión superficial y que ésta transcurre en equilibrio de adsorción. Si, por el contrario  $D_e$  aumenta con la temperatura es preciso analizar la tortuosidad aparente. Si ésta es constante con la temperatura, el mecanismo preponderante es la difusión en el líquido de los macroporos. Si  $\tau_a$  cambia al aumentar la temperatura, como en caso del isobuteno en agua pura sobre A-15 (ver datos de Leung *et al.*, 1986), el fenómeno puede ser debido a la existencia de difusión superficial.

En efecto, cuanto mayor es la difusión superficial menor es la tortuosidad aparente (ecn. 4.34). La disminución de la  $\tau_a$  observada para los datos a  $C_A=0$  pueden explicarse teniendo en cuenta la teoría de Komiyama y Smith (1974a). Al aumentar la temperatura, disminuye la solubilidad del isobuteno en agua pura, disminuyendo la afinidad entre soluto y solvente. Por otro lado, la adsorción disminuye con la temperatura, haciendo que aumente la importancia relativa de la difusión superficial.

Se puede hacer el mismo razonamiento para explicar el efecto de la concentración de *ter*-butanol sobre la tortuosidad aparente. La solubilidad del isobuteno aumenta exponencialmente con la presencia de alcohol en el líquido (Leung *et al.*, 1987a). Así, al aumentar  $C_A$ , aumenta la afinidad entre soluto y solvente (mezcla TBA/agua), haciendo que disminuya la difusión superficial y, por tanto, que aumente  $\tau_a$  y disminuya  $D_e$ .

Para tener una evidencia mayor sobre el mecanismo descrito, sería preciso estudiar si es cierta la hipótesis de que al cambiar la concentración de alcohol no cambian las propiedades estructurales de la resina. Por otro lado, sería preciso predecir teóricamente  $d(K_B D_s/D)/d(C_A)$ , lo cual no es posible a partir de las teorías existentes en la actualidad.

#### 4.3.3.4 Correlación Propuesta.

El modelo matemático propuesto aquí para la difusión con reacción, supone que la concentración de *ter*-butanol y la del agua en todo el sistema son constantes. Para cumplir esta hipótesis, el *ter*-butanol debe estar en exceso, de forma que las pequeñas cantidades formadas en el interior de la partícula no afecten significativamente al perfil de concentración de producto y por tanto a la cinética, el equilibrio y la difusión en el seno del catalizador. Por este motivo, se han desestimado las difusividades efectivas obtenidas a concentraciones de *ter*-butanol inferiores a 1 kmol/m<sup>3</sup>.

La figura 4.16 muestra la representación de Arrhenius para las  $D_e$  obtenidas por Leung *et al.* (1986) en ausencia de producto y las correspondientes a los ensayos a concentraciones de *ter*-butanol más altas. Se observa que la difusividad aumenta con la temperatura y disminuye con la concentración de alcohol, siendo las líneas a concentración constante prácticamente paralelas. Dentro del error experimental, se obtiene una única energía de activación,  $E = 30$  kJ/mol, independiente de la concentración de *ter*-butanol. Se cumple, pues, la relación 4.36, donde  $B (= E/R_G)$  es independiente de  $C_A$ . La variación de  $A$  con  $C_A$  es prácticamente lineal.

$$\ln D_e = A + \frac{B}{T} \quad (4.36)$$

Ajustando los datos por mínimos cuadrados se obtiene la correlación (4.37), válida en un margen de concentraciones de alcohol de 0 a 2.45 kmol/m<sup>3</sup>, temperaturas entre 303 y 333 K y concentraciones de isobuteno por debajo de 0.01 kmol/m<sup>3</sup>.

$$D_e = \exp (- 9.52 - 0.551 C_A - 3690/T) \quad (4.37)$$

#### 4.4 Nomenclatura.

|                    |  |
|--------------------|--|
| A-15               | Amberlyst-15   |
| $C_i$              | Concentración molar de la especie $i$ ( $A$ , $B$ , $W$ ) en el líquido en recirculación, kmol/m <sup>3</sup>  |
| $C_i$              | Concentración molar de la especie $i$ ( $A$ , $B$ , $W$ ) en el líquido de los poros, kmol/m <sup>3</sup>      |
| $C_T$              | Concentración total de la mezcla líquida, kmol/m <sup>3</sup>  |
| $D$                | Difusividad molecular del isobuteno en la solución acuosa de <i>ter</i> -butanol, m <sup>2</sup> /s            |
| $D_e$              | Difusividad efectiva en el catalizador, m <sup>2</sup> /s  |
| $D_i$              | Difusividad molecular del isobuteno en la especie $i$ pura ( $A$ , $W$ ), m <sup>2</sup> /s                    |
| $d_p$              | Diámetro del catalizador esférico, m   |
| $D_s$              | Difusividad superficial en el catalizador, m <sup>2</sup> /s   |
| $E$                | Energía de activación, kJ/mol  |
| $E_D$              | Energía de activación de la difusividad molecular, kJ/mol  |
| $E_s$              | Energía de activación de la difusividad de superficie, kJ/mol  |
| $f_i$              | Actividad de la especie $i$  |
| $H_B$              | Constante adimensional de la ley de Henry del <i>iB</i>  |
| $\Delta H$         | Cambio de entalpía para la adsorción, kJ/mol   |
| $\Delta H_{r,298}$ | Cambio de entalpía para la reacción a 298 K, kJ/mol  |
| <i>iB</i>          | isobuteno  |
| $k$                | Constante cinética de segundo orden, m <sup>6</sup> /(kg <sub>cat</sub> ·kmol·s)                               |
| $k_1$              | Constante cinética de pseudo-primer orden, m <sup>3</sup> /(kg <sub>cat</sub> ·s)                              |
| $k_2$              | Constante cinética de la reacción de deshidratación, m <sup>3</sup> /(kg <sub>cat</sub> ·s)                    |
| $k'_1, k'_2$       | Constantes cinéticas de las reacciones directas, ecn. 4.11 y 4.12, m <sup>6</sup> /(kg <sub>cat</sub> ·kmol·s) |
| $k'_{-1}, k'_{-2}$ | Constantes cinéticas de las reacciones inversas, ecn. 4.11 y 4.12, m <sup>6</sup> /(kg <sub>cat</sub> ·kmol·s) |
| $K$                | Constante de equilibrio en términos de actividades   |
| $K_A$              | Constante de inhibición del <i>ter</i> -butanol, m <sup>3</sup> /kmol  |

|             |  |
|-------------|--|
| $K_B$       | Constante de equilibrio de adsorción lineal                                |
| $K_C$       | Constante de equilibrio químico, $\text{m}^3/\text{kmol}$                  |
| $K_X$       | Constante de equilibrio en términos de fracciones molares                  |
| $K_W$       | Constante de inhibición del agua, $\text{m}^3/\text{kmol}$                 |
| $K\gamma$   | Relación de coeficientes de actividad                                      |
| $m$         | Masa de catalizador, kg  |
| $n$         | Potencia del denominador de la ecuación cinética                           |
| $p$         | Potencia de la viscosidad, ecn. 4.31                                       |
| $r$         | Velocidad de hidratación, $\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s})$ |
| $R_G$       | Constante de los gases perfectos, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$     |
| $T$         | Temperatura, K   |
| TBA         | <i>ter</i> -butanol  |
| $X_i$       | Fracción molar de la especie $i$   |
| $\epsilon$  | Porosidad de la partícula  |
| $\gamma$    | Coefficiente de actividad  |
| $\lambda_i$ | Coefficiente de reparto, ecn. 4.13   |
| $\nu_i$     | Coefficiente estequiométrico de la especie $i$ , ecn.4.2                   |
| $\mu$       | viscosidad dinámica, $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$                   |
| $\tau$      | Factor de tortuosidad del catalizador                                      |
| $\tau_a$    | Factor de tortuosidad aparente   |

### Subíndices

|     |   |
|-----|---|
| 0   | a tiempo $t = 0$ , estado de referencia |
| A   | <i>ter</i> -butanol                     |
| B   | isobuteno                               |
| eq  | equilibrio                              |
| obs | observada                               |
| sat | saturación                              |
| W   | agua                                    |