

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

A Montserrat, Elisabet y Bernat.

INDICE

RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
AGRADECIMIENTOS	xi
1. INTERES DEL PROCESO DE HIDRATACION DIRECTA DE ISOBUTENO	1
2. OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA TESIS	7
2.1 Trabajos Previos.	
2.2 Objetivos.	
2.3 Alcance.	
2.4 Aportaciones.	
3. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	13
3.1 Obtención de una Ecuación Cinética.	
3.1.1 Reactor Diferencial en Estado Estacionario.	
3.1.1.1 Efectos Difusionales Intrapartícula.	
3.1.1.2 Resistencias Externas.	
3.1.1.3 Recirculación de Líquido.	
3.1.2 Equilibrio Químico.	
3.1.3 Condiciones Experimentales Escogidas.	
3.2 Determinación de la Difusividad Efectiva.	
3.2.1 Reactor Diferencial Discontinuo.	
3.2.1.1 Modelo de Difusión con Reacción.	
3.2.1.2 Resolución del Modelo.	
3.2.2 Condiciones Experimentales Escogidas.	
3.3 Determinación de Coeficientes de Transporte Externo.	
3.3.1 Reactor de Lecho Fijo Ecurrido Integral.	
3.3.2 Eliminación de los Efectos Terminales.	

- 3.3.3 Condiciones Experimentales Escogidas.
 - 3.3.3.1 Coeficiente Pelicular Lado Líquido, $k_L a$.
 - 3.3.3.2 Coeficiente Pelicular Lado Gas, $k_G a$.
- 3.4 Comprobación Experimental del Modelo de Hidratación.
- 3.5 Nomenclatura.

- 4. REACCION DE HIDRATACION SOBRE AMBERLYST-15 . 35**
- 4.1 Revisión Bibliográfica.
- 4.2 Ensayos Experimentales.
 - 4.2.1 Instalación.
 - 4.2.2 Procedimientos Analíticos.
 - 4.2.3 Acondicionamiento del Lecho Catalítico.
 - 4.2.4 Ensayos de Equilibrio Químico.
 - 4.2.5 Ensayos de Velocidad Intrínseca.
 - 4.2.6 Ensayos de Difusión con Reacción.
 - 4.2.7 Reactivos.
- 4.3 Resultados y Discusión.
 - 4.3.1 Equilibrio Químico.
 - 4.3.1.1 Variación de K_C debida a la no idealidad de la mezcla líquida.
 - 4.3.1.2 Correlaciones Propuestas.
 - 4.3.2 Cinética Intrínseca.
 - 4.3.2.1 Mecanismo de Reacción.
 - 4.3.2.2 Efecto del Isobuteno sobre la Velocidad de Hidratación.
 - 4.3.2.3 Efecto del Exceso de Producto.
 - 4.3.2.4 Ecuaciones Cinéticas Propuestas.
 - 4.3.3 Difusión Intrapartícula.
 - 4.3.3.1 Difusividad Efectiva.
 - 4.3.3.2 Factor de Tortuosidad del Catalizador.
 - 4.3.3.3 Mecanismos de Difusión.
 - 4.3.3.4 Correlación Propuesta.
- 4.4 Nomenclatura.

5.	TRANSFERENCIA DE MATERIA EN UN LECHO FIJO ESCURRIDO	75
5.1	Revisión Bibliográfica.	
5.1.1	Características Hidrodinámicas.	
5.1.1.1	Regímenes de Flujo.	
5.1.1.2	Pérdida de Carga.	
5.1.1.3	Retención de Líquido.	
5.1.2	Transferencia de Materia.	
5.1.2.1	Líquido-Partícula.	
5.1.2.2	Gas-Líquido.	
5.2	Ensayos Experimentales.	
5.2.1	Instalación.	
5.2.2	Ensayos de Absorción y Desorción.	
5.2.3	Reactivos.	
5.3	Resultados y Discusión.	
5.3.1	Coefficiente Lado Líquido, $k_L a$.	
5.3.2	Coefficiente Lado Gas, $k_G a$.	
5.3.3	Correlaciones propuestas.	
5.4	Nomenclatura.	
6.	MODELIZACION DEL PROCESO DE HIDRATACION	125
6.1	Revisión Bibliográfica.	
6.1.1	Ecuación Cinética.	
6.1.2	Fases.	
6.1.3	Transporte de Materia.	
6.1.4	Aspectos Hidrodinámicos.	
6.1.4.1	Distribución del Flujo de Gas y Líquido.	
6.1.5	Flujo de Pistón.	
6.1.5.1	Modelos Alternativos.	
6.1.6	Efectividad del Catalizador.	
6.1.6.1	Estimación del Factor de Mojado.	
6.1.6.2	Efecto del mojado parcial sobre la velocidad de reacción.	

6.1.6.3	Modelos de Flujo y Reacción.	
6.1.7	Efectos Térmicos.	
6.1.8	Resumen.	
6.2	Bases del Modelo.	
6.2.1	Condiciones de Operación.	
6.2.2	Hipótesis Simplificativas.	
6.3	Sistema de Ecuaciones.	
6.3.1	Ecuaciones de Balance.	
6.3.2	Parámetros.	
6.3.3	Resolución.	
6.4	Verificación del Modelo.	
6.4.1	Metodología Experimental.	
6.4.2	Resultados.	
6.4.2.1	Pérdida de Carga.	
6.4.2.2	Ensayos con Reacción.	
6.5	Sensibilidad de Parámetros.	
6.6	Nomenclatura.	
7.	CONCLUSIONES	165
BIBLIOGRAFIA		171
ANEXOS:		
I.	Propiedades del Amberlyst-15	181
II.	Módulos de Thiele y de Weisz-Prater	183
III.	Solución Analítica del Modelo de Difusión con Reacción	193
IV.	Viscosidad de las Soluciones Acuosas de <i>ter</i> -Butanol.	205
V.	Deducción de las Ecuaciones de Cálculo de los Coeficientes de Transferencia de Materia.	215
VI.	Programas de Simulación.	221

RESUMEN

El objetivo de esta Tesis Doctoral es la modelización matemática del proceso de hidratación catalítica directa de isobuteno a *ter*-butanol sobre Amberlyst-15 en un reactor de lecho fijo escurrido en equicorriente descendente. La modelización se ha llevado a cabo de forma fundamental, empleando los datos cinéticos, de equilibrio y de transporte de materia verificados en el laboratorio a partir de experimentos independientes.

Se ha estudiado, en primer lugar, el efecto de la concentración de producto (hasta 3 kmol/m³) sobre la cinética, el equilibrio y la difusión intrapartícula en un margen de temperaturas de 303 a 333 K.

Los coeficientes de transferencia de materia en la interfase gas-líquido en el reactor de lecho fijo escurrido, se han determinado en un margen de velocidades superficiales de 0.002 a 0.02 m/s para el líquido y de 0.005 a 0.05 m/s para el gas. De esta forma, los datos experimentales comprenden diferentes regímenes de flujo del reactor (flujo escurrido a flujo pulsante), lo que ha permitido estudiar el efecto del cambio de régimen sobre los coeficientes.

El nuevo modelo desarrollado para la hidratación de isobuteno se ha implementado en un programa informático que simula un reactor integral. La comprobación del modelo se ha llevado a cabo por comparación entre los datos de reacción predichos y los obtenidos experimentalmente en un reactor a escala de laboratorio. Por último, se ha estudiado la sensibilidad de la conversión de isobuteno respecto a los diferentes parámetros de operación, haciendo especial énfasis en el efecto autocatalítico de la reacción de hidratación.

ABSTRACT

The purpose of the present work is the mathematical modeling of the catalytic hydration of isobutene to *tert*-butyl alcohol on Amberlyst-15 in a cocurrent downflow trickle-bed reactor. The reactor modeling is carried out in a fundamental way, that is, including kinetics, equilibrium, and mass transfer data verified experimentally.

The effect of product concentration (up to 3 kmol/m³) on kinetics, equilibrium, and intraparticle diffusion is first studied over a range of temperatures from 303 to 333 K.

Gas-to-liquid mass transfer coefficients are measured in a trickle-bed reactor. Liquid and gas velocities are varied respectively from 0.002 to 0.02 m/s and from 0.005 to 0.05 m/s. Thus, different flow regimes (trickling to pulsing flow) are covered by the experimental data, allowing a study on the influence of flow regimes on the mass transfer coefficients.

The new model for isobutene hydration has been included in a computer program which simulates an integral reactor. To test this model, a comparison between predicted reaction data and those obtained in a bench-scale, integral reactor is carried out. Effects of several operating parameters on isobutene conversion are studied by running the simulation program. Autocatalytic effects for the hydration process are specially discussed.

AGRADECIMIENTOS

A la DGICYT por el soporte económico recibido a través de la beca del Plan de Formación de Profesorado y Personal Investigador y del proyecto de investigación PA-86/191.

A la CIRIT (*Generalitat de Catalunya*) por la ayuda material prestada a través del programa *Ajuts a Projectes de Recerca d'Investigadors Joves*.

A la DGICYT, a la CIRIT y a la *University of California*, especialmente al Dr. B.J. McCoy, por su ayuda para realizar dos estancias cortas en el *Department of Chemical Engineering (U.C. Davis)*.

A los responsables del programa *ERASMUS (CC.EE.)*, que han hecho posible la cooperación en este trabajo de los estudiantes O. Cotta (*ENSGC, Toulouse*), S. Darles (*ENSGC, Toulouse*) y H.J. Klein (*RWTH, Aachen*).

A todos aquellos que han participado en mi formación como investigador, tanto en la *Universitat Politècnica de Catalunya* como en la *University of California (Davis, CA)*, con especial mención para el Dr. J.M. Smith, por quien profeso una gran admiración.

Mi agradecimiento, por su colaboración y apoyo tanto en lo científico-técnico como en lo personal, a los profesores, doctorandos, becarios y P.A.S. del Departamento de Ingeniería Química de la UPC, en particular a su director Dr. L. Puigjaner.

A S. Darles, por su colaboración en la modelización del reactor, y a H.J. Klein, por su activa participación en la comprobación experimental del modelo del reactor.

Al Dr. B. Sigalés por su paciencia y comprensión durante la elaboración de esta memoria.

Por último, mis más sincera gratitud para el Dr. F. Recasens, sin cuya dedicación y entusiasmo no hubiese sido posible la realización de esta tesis.