

# HIDRATACIÓ CATALÍTICA D'ISOBUTÈ: CINÈTICA INTRÍNSECA I RESISTÈNCIES DIFUSIONALS EN UN REACTOR DE FLUX BIFÀSIC

per

*FRANCESC RECASENS I BAXARIAS*

Departament d'Enginyeria Química  
Universitat Politècnica de Catalunya

## RÉSUMÉ

Après remarquer l'intérêt économique d'un procédé d'hydratation de la fraction buténique résiduelle, on étudie la cinétique d'hydratation d'isobutène, composant majoritaire de la fraction. On caractérise la cinétique intrinsèque sur catalyseur Amberlyst-15 en utilisant un réacteur de lit fixe inondé de liquide. L'étude avec deux tailles de catalyseur permet de mesurer séparément la constante cinétique intrinsèque et la diffusivité de l'iso-butène dans les pores à 30, 40, 50 et 60 °C. Aussitôt on étudie le procédé en réacteur de gaz et liquide à courants parallèles. On mesure la diminution de vitesse par rapport au maximum et on évalue les résistances au transfert de matière propres de l'écoulement biphasé.

## RESUM

Després de justificar l'interès d'un procés d'hydratació de la fracció butènica residual, s'estudia la cinètica d'hydratació d'isobutè, component majoritari de la fracció. Es caracteritza la cinètica intrínseca sobre catalitzador Amberlyst-15 emprant un reactor de llit fix inundat de líquid. L'estudi amb dues mides de catalitzador, permet de determinar separatament la constant cinètica i la difusivitat de l'isobutè en els porus del catalitzador. L'estudi fou dut a terme a 30, 40, 50 i 60 °C. A continuació és estudiat el procés en un reactor de gas i líquid en equicorrent. Hom mesura la disminució de velocitat respecte a la màxima obtenible, i avalua les resistències difusionals pròpies del flux bifàsic.

## INTRODUCCIÓ

El recull de recerca que es presenta forma part d'un projecte que té per objectiu final el desenvolupament d'un procés de producció d'alcohols per hidratació catalítica de la fracció butènica en fase de vapor i aigua líquida, a pressió mitjana, utilitzant un reactor de llit fix amb gas i líquid en equicorrent (trickle-bed reactor). Com a etapa inicial de l'estudi ha estat emprat l'isobutè (iB) que per hidratació dóna alcohol tert-butílic (TBA).

La fracció butènica es produeix avui a Catalunya a les plantes d'olefines en el procés de cracking tèrmic. La capacitat nominal el 1983 era d'unes 200.000 tm/a de fracció  $C_4$ .<sup>1</sup> Després de l'extracció del butadiè, el contingut d'iB a la fracció és del 44%.<sup>2</sup> A aquesta valuosa primera matèria, hom li dóna avui aplicacions diverses. Sembla<sup>3</sup> que la major part és utilitzada a la mateixa refinèria, incorporada parcialment als GLP o bé exportada. La causa d'aquesta situació és, d'una banda, la dificultat de destil·lar a cost raonable els butens i, d'altra, donar als isòmers purs una sortida petroquímica rendible. En un futur, la posada en funcionament de les unitats de cracking catalític fluïditzat (FCC), produirà al país més fracció butènica. La fracció  $C_4$  de FCC contindrà en aquest cas un 20% d'iB.<sup>2</sup> En termes absoluts, un FCC de capacitat mitjana, com el de Petromed a Castelló que tracta 0.7 milions de tm/a de fuel-oil, pot produir fins a 70.000 tm/a de  $C_4$ .<sup>4, 5</sup>

En un altre context hom es qüestionà a mitjan decenni dels 70, l'ús d'additius antidetonants de Pb en les gasolines d'automoció, a causa de llur toxicitat provada. Com a sortida, la indústria de carburants s'ha interessat en els productes petroquímics d'elevat índex d'octà. Així, hom ha pensat en aromàtics (toluè, etilbenzè), èters com el metil-tert-butil èter (MTBE) i diversos alcohols (metanol, etanol, TBA). Sembla que una tendència actual és la revaloració de la fracció  $C_4$  com a matèria primera per a la producció de MTBE per eterificació de metanol, típicament excedentari en el món. Els processos comercials de MTBE estan, a més, ben establerts.<sup>6</sup> Dels antidetonants abans esmentats, tan sols el MTBE i el TBA absorbirien quantitats significatives d'iB, i ambdós són comparables en poder calorífic i antidetonant.

Sembla, però, que el TBA és un antidetonant per ell mateix o mesclat amb metanol. A més, la selectivitat en TBA en el procés d'hidratació de  $C_4$  és de més d'un 90%, ja que els altres isòmers de la fracció s'hidraten més lentament. D'altra banda, hom sap que les gasolines a base de metanol plantegen problemes de separació de fases en contacte amb l'aigua, però aquests inconvenients poden ésser resolts mitjançant la incorporació d'un alcohol elevat, com el TBA, com a cosolvent. Donades les característiques de selectivitat esmentades, és lògic de pensar que la producció de TBA ha d'ésser

una operació econòmicament favorable, ja que parteix d'aigua, per comptes de metanol, en unes condicions no més severes que en el cas del MTBE, que consumeix metanol. D'altra banda, dades comparatives recents<sup>7</sup> indiquen que la producció de TBA és sensiblement més econòmica que la de MTBE a partir de la mateixa font d'iB. Pel que fa a les mescles TBA-metanol versus el MTBE i a cost de metanol constant, un antidetonant de MTBE és aproximadament un 15% més car que una mescla TBA-metanol al 50%.<sup>7</sup> Les projeccions de preu de cost i rendibilitat depenen que hom disposi d'un procés de TBA competitiu. Els processos comercials existents comporten la hidratació de butens en una sèrie de reactors agitats continus amb catalitzador suspès.<sup>8</sup> Altres utilitzen reactors de llit fix, operant a pressió en presència de dues fases líquides (aigua-C<sub>4</sub>),<sup>9</sup> i emprant de vegades<sup>10</sup> un cosolvent per a solubilitzar els reactants. La utilització de flux gas-líquid sobre un llit fix de catalitzador, tipus trickle-bed, sembla una possibilitat molt atractiva. En un reactor d'aquest tipus, el catalitzador està disposat com a rebliment estàtic a la torre i el líquid hi regalima al damunt, i és empès pel gas, que circula en equicorrent, pels intersticis del rebliment. Els avantatges d'aquest procés serien: 1) una major producció per kg de catalitzador, pròpia del flux de pistó; 2) operació a baixa pressió; 3) cosolvent innecessari.

L'objecte concret d'aquesta comunicació ha estat l'avaluació de les velocitats intrínseques d'hidratació d'iB sobre un catalitzador comercial que hom utilitzaria en els processos esmentats. A continuació, han estat avaluades les disminucions de velocitat global en reactor tipus trickle-bed diferencial. Les dades aportades representen un pas inicial en la concepció d'un procés de TBA.

## MÈTODES EXPERIMENTALS

*Instal·lació.* Les reaccions foren dutes a terme en reactors discontinus amb reciclatge de líquid, en condicions diferencials. A la fig. 1 hi ha un esquema de la instal·lació utilitzada. Les parts essencials són el reactor, 7, i l'absorbidor, 5, on és resaturat el líquid que retorna de 7. Per al cas del reactor G/L, la forma d'operar és la següent. L'aigua és reciclada a través de l'absorbidor després de cada pas pel llit de catalitzador. D'aquesta manera, la concentració d'iB en el líquid que entra al reactor es manté constant i en equilibri amb l'iB gasós que hom forneix a la part superior del reactor. Els banys, 12, mantenen les temperatures del reactor i l'absorbidor iguals i constants. Com que la conversió per pas és petita (inferior al 5%), la concentració d'iB en el líquid i en el gas són molt uniformes al llarg de llit. Una prova és duta a terme en unes 3 h, durant les quals hom analitza la concentració de producte al líquid.

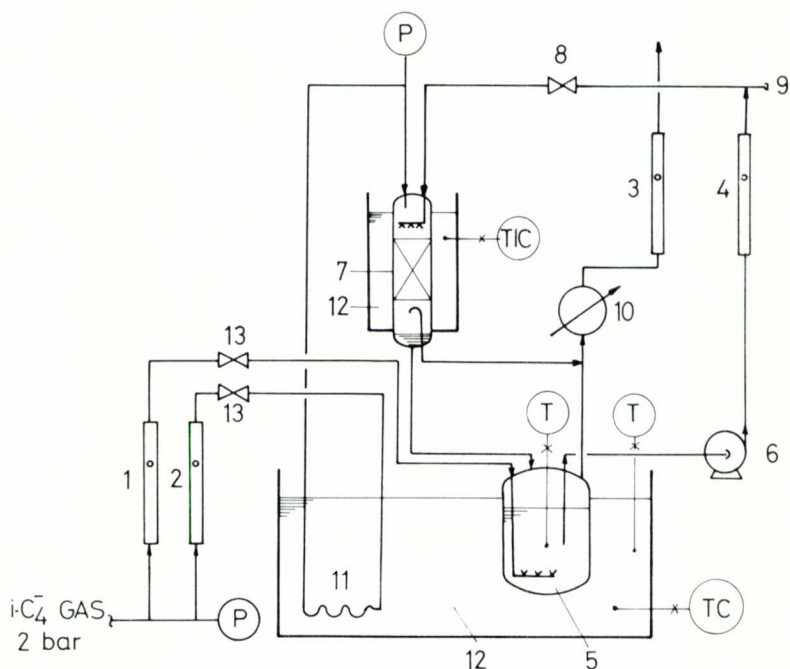


Fig. 1. Esquema de la instal·lació. 1, 2, 3, 4: Rotàmetres; 5, Absorbidor; 6, Bomba de recirculació; 7, Reactor; 8, Vàlvula per a regular el cabal de líquid; 9, Septum de presa de mostra; 10, Condensador de reflux; 11, Preescalfador del gas; 12, Banyes termostàtics; 13, Vàlvules d'agulla.

Els detalls constructius del reactor G/L són mostrats a la fig. 2. Consisteix en un tub de vidre de 15 mm d.i. El líquid és introduït pel distribuïdor superior consistent en 12 capil·lars d'inox (1 mm d.i.) disposats en patró hexagonal en la secció del tub. Això dona una aspersion uniforme sobre el pre-rebliment. El gas és introduït pel tub central. Els rebliments del llit ajuden a mullar tota la massa de catalitzador. El pre-rebliment superior, d'altura igual a  $2d_t$ , i el diàmetre del tub,  $d_t > 15 d_p$ , estan pensats per a assegurar una distribució uniforme del flux de líquid.<sup>1f</sup> Tot el conjunt està contingut entre dues malles d'inox (vegeu fig. 2).

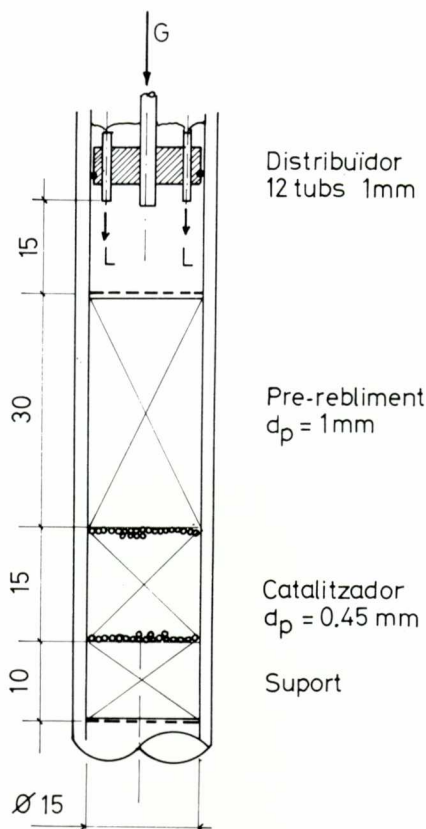


Fig. 2. Disposició del catalitzador en llit fix (dimensions en mm).

Els efluents del reactor són reciclats a l'absorbidor. El líquid ho és a través d'una tanca hidràulica, i els vapors són fornits al condensador de reflux, 10, refrigerat a 5° C.

Per a les proves en reactor ple de líquid, hom utilitza la mateixa instal·lació, però el reactor és un llit fix de catalitzador, més simple, que consisteix en un tub d'acer inoxidable de 1/2" d.i. i 40 mm de longitud, per on és reciclat solament líquid saturat en iB. En aquest cas el líquid entra pel fons del llit i l'iB gas és emprat solament per a resaturar el contingut de l'absorbidor.

Totes les condicions d'operació, en trickle-bed i en reactor ple de líquid, són especificades a la Taula I.

**TAULA I. Resum de les condicions d'operació**

Pressió atmosfèrica en totes les proves.

*Reactor ple de líquid*

	$dp_1$	$dp_2$
Mides de partícula (humits)	0.45 mm	1.04 mm
Massa de catalitzador (sec)	2.22 g	2.12 g
Temperatures	30 a 70 °C	50 °C
Marge de cabals (líquid)		$Q_L = 0.16 - 17.7 \text{ cm}^3/\text{s}$
Velocitats superficials (líquid)		$u_L = 0.0013 - 0.145 \text{ m/s}$
Volum de líquid		$V_T = 1000 \text{ cm}^3$

*Reactor Gas-Líquid*

Massa de catalitzador (sec)	$m = 0.77 \text{ g}$
Mida de partícula (humit)	$dp = 0.45 \text{ mm}$
Altura de llit catalític, aprox.	15 mm
Altura de pre-rebliment	30 mm
Diàmetre del llit	$dt = 15 \text{ mm}$
Temperatura	50 °C
Velocitat superficial (gas CN)	$u_G = 0.03 \text{ m/s}$
Velocitats superficials (líquid)	$u_L = 0.001 - 0.01 \text{ m/s}$
Volum de líquid	$V_T = 1000 \text{ cm}^3$

*Reactius.* L'aigua és destil·lada i desionitzada ( $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). L'iB és tècnic (99.9%, Phillips). Per als calibrats i anàlisis hom fa servir alcohols isopropílic i tert-butílic reactius (99.5%, Aldrich). Durant una prova hom determina l'acumulació de TBA en el líquid. El TBA és determinat per cromatografia de gasos amb un aparell Varian 1400 amb detector de fil calent, emprant la tècnica del patró intern (isopropanol). La separació del patró, el TBA i l'aigua és duta a terme bé amb una columna de Carbowax 20 M a 80 °C (8 min) seguit d'una purga ràpida a 190 °C.

*Pretractament del catalitzador.* Hom utilitza Amberlyst-15 Dry de Rhom & Haas amb les especificacions de la Taula 2. En totes les reaccions cal assegurar un valor de la mida de la partícula humida i que els porus interns siguin plens de líquid. El tractament que hom descriu tot seguit dona velocitats de reacció reproduïbles. Primer hom tamisa el catalitzador sec, a 35-50 o a 18-20 malles, respectivament, segons convingui. Hom bull a reflux la fracció escollida, en aigua tractada durant 4 h. Tot seguit, hom la filtra en un Buchner amb una lleugera depressió. Immediatament, cal deter-

TAULA II. Propietats del catalitzador i del fluid

*Catalitzador*

Nom comercial	Amberlyst-15 Dry (Rohm-Haas)
Natura química	Polímer Estirè-divinilbenzè
Grup funcional	-SO <sub>3</sub> H (4.7 eq/kg)
Temperatura màxima d'operació	120 °C
Forma i mida mitjana	Esferes, 0.7 mm
Humitat	1%
Densitat a l'engròs	608 kg/m <sup>3</sup>
Àrea específica	50 m <sup>2</sup> /g
Porositat interna	36%
Diàmetre mitjà dels porus	240 Å
Estructura	Macroporosa

*Fluid, aigua saturada d'isobutè*

Temperatura, °C	30	40	50	60	70
<sup>a</sup> Solubilitat iB, C <sub>sat</sub> , mol/m <sup>3</sup>	4.66	3.55	2.68	1.93	1.37
Viscositat, μ <sub>L</sub> , cPs	0.8	0.65	0.55	0.46	0.41
<sup>b</sup> Difusivitat iB, 10 <sup>9</sup> D, m <sup>2</sup> /s	2.12	2.7	3.3	3.9	4.73
Nombre de Schmidt, Sc	377	242	172	120	88

<sup>a</sup>Calculada de les dades de Kasanskii<sup>13</sup> i Taft,<sup>14</sup> a una pressió total d'1 atm.

<sup>b</sup>Estimada pel mètode de Wilke-Chang.<sup>18</sup>

minar el % de matèria seca i, simultàniament, la dimensió de la partícula per observació microscòpica fent un recompte de 20 partícules. Sabent el % sec i pesant la quantitat humida que hom col·loca al reactor, hom sap el pes exacte de catalitzador sec i quina dimensió té.

*Mesurament de velocitats de reacció.* En ambdós tipus de reactor, ple de líquid i trickle-bed, hom determina la concentració de producte, C<sub>T</sub>, en funció del temps d'operació. A la fig. 3 hom presenta exemples típics de l'acumulació de TBA vs t. L'ús de reactors discontinus amb reciclatge per a obtenir dades cinètiques, és descrit a (13). Hom calcula la velocitat de reacció, R, mesurant el pendent de les rectes de la fig. 3, segons (vegeu Nomenclatura):

$$R = \frac{V_T}{m} (dC_T/dt) \quad [1]$$

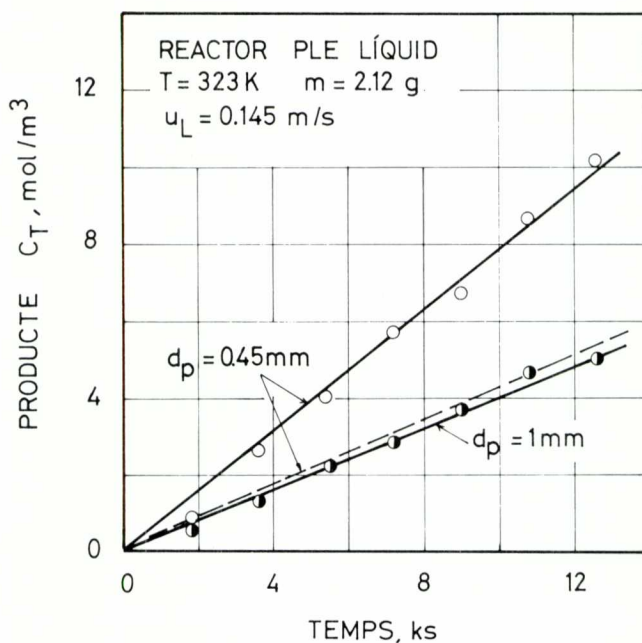


Fig. 3. Acumulació de producte en funció del temps per a 3 proves típiques.

La derivada de l'eq. [1] és constant en el nostre cas, ja que el líquid està saturat en iB i el TBA no contribueix a la reacció inversa. Tenint en compte, a més, que el reactor és diferencial, les concentracions d'iB dissolt són uniformes en qualsevol punt de les línies i l'absorbidor. Això permet d'associar  $R$ , calculada per l'eq. [1], a la concentració d'iB dissolt. El coneixement del coeficient de la llei d'Henry de l'iB en aigua en funció de  $T$ ,<sup>13, 14</sup> permet de calcular  $C_{\text{sat}}$ , a la pressió d'operació. D'altra banda, hom sap que la reacció es de pseudo-1<sup>er</sup> ordre respecte a l'iB<sup>15</sup> i irreversible per a  $T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>16, 17</sup> Les altres propietats del fluid que cal conèixer, són donades a la Taula II.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

*Reactor ple de líquid: Estudi de la cinètica intrínseca.* En un punt d'un llit de catalitzador, en règim estacionari, la velocitat de reacció és igual al flux de difusió del reactant. Aquest és transferit per convecció del cor del fluid a la superfície externa del sòlid i allí reacciona. Per tant:



$$R = k_{L_s} a_s (C_L - C_s) = k C_s \eta$$

El paràmetre  $\eta$  que intervé a l'eq. [2] és el factor d'utilització interna del catalitzador o factor d'efectivitat. Com que la concentració d'iB a l'entrada del llit és  $C_{sat}$ , la concentració mitjana d'iB en el líquid  $C_L$  serà:

$$C_L = \frac{1}{2} \left[ C_{sat} + \left( C_{sat} - \frac{Rm}{Q_L} \right) \right] = C_{sat} - \frac{Rm}{2Q_L} \quad [3]$$

Aclarint  $C_s$  de l'eq. [2] en funció de  $C_L$ , i substituint-hi  $C_L$  donat per l'eq. [3], i reordenant-ho, hom obté:

$$\frac{C_{sat}}{R} - \frac{m}{2Q_L} = \frac{1}{k\eta} + \frac{1}{k_{L_s} a_s} \quad [4]$$

A temperatura i pressió constants,  $k_{L_s} a_s$  depèn solament del cabal de líquid i de les dimensions de partícula. Si consultem les correlacions de  $k_{L_s}$  més recents, p.e. la de Dwivedi-Upadhyay,<sup>19</sup> veiem que  $k_{L_s} a_s$  depèn de  $d_p^{-1.4}$  i de  $u_L^{0.59}$ . Pel que fa al valor de  $1/k\eta$  de l'eq. [4], aquest ha d'ésser independent del cabal de líquid. Per tant, una manera de separar les dues resistències de l'eq. [4], és obtenir velocitats de reacció  $R$  a cabal de líquid variable i representar el primer membre de l'eq. [4] enfront de  $Q_L^{-0.59}$ . Els resultats obtinguts són presentats a la fig. 4 per a dues mides de partícula a 50 °C. Les interseccions de la fig. 4 donen els valors de  $k\eta$  a 50 °C per a cada mida. Com és lògic, els pendents de les rectes de la fig. 4 estan en la proporció esperada,  $(d_{p2}/d_{p1})^{1.40}$ .

La concordança dels valors mesurats de  $k_{L_s} a_s$  amb els calculats per correlacions serà comentada més endavant. A temperatura constant,  $k$  és independent de la mida, però  $\eta$  està lligat al diàmetre de partícula, a la difusivitat de l'iB i a  $k$ . Per tant, per a desacoblar  $k$  i  $\eta$ , a una temperatura fixa, cal tenir valors de  $k\eta$  per a dues mides. Vegem com es poden separar  $k$  i  $\eta$ . Per a partícules esfèriques, a l'interior de les quals té lloc una reacció irreversible i de 1<sup>er</sup> ordre,  $\eta$  té l'expressió analítica següent:

$$\eta = 1/\Theta (\coth 3\Theta - 1/3\Theta) \quad [5]$$

on  $\Theta$  és el mòdul de Thiele d'una esfera:

$$\Theta = \frac{d_p}{6} \left( \frac{k \rho_p}{D_e} \right)^{1/2} \quad [6]$$

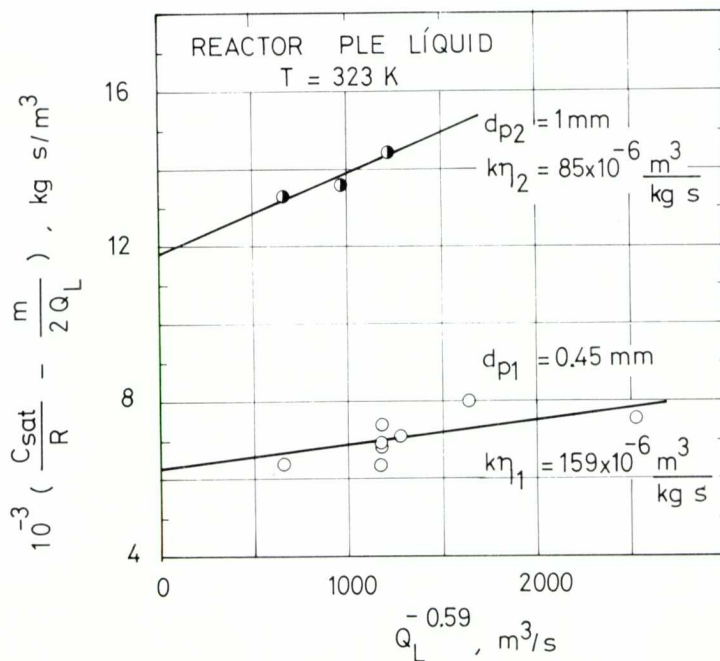


Fig. 4. Efecte del cabal de líquid sobre la velocitat observada per a dues mides de catalitzador.

Per a  $\Theta > 5$ , l'eq. [5] s'aproxima a  $\eta \approx 1/\Theta$ . Per a caracteritzar tots els paràmetres amb dos valors de  $d_p$ , cal operar de la manera següent. L'aplicació de les eqs. [5] i [6], per a dos  $d_p$ , dona lloc a un sistema no lineal de 4 equacions i 4 incògnites,  $\Theta_1, \Theta_2, \eta_1$  i  $\eta_2$ . La resolució del sistema permet de conèixer doncs  $\Theta_1$  i  $\Theta_2$ . Plantejant l'eq. [6] per als dos valors de  $\Theta$ , resulta un altre sistema de 2 equacions del qual hom obté  $k$  i  $D_e$ . Els valors de  $k\eta_1$  i  $k\eta_2$  obtinguts a 50 °C són donats a la Taula III, i a la Taula IV hom presenta els valors desacoblats de  $k$ ,  $\eta$ , mòduls de Thiele i difusivitats efectives per a totes les temperatures estudiades. Hom presenta, a més (Taula IV), els valors calculats dels factors de tortuositat dels porus:

$$\tau = D \varepsilon_p / D_e \quad [7]$$

Per al càlcul de  $\tau$  segons [7], hom féu ús de la difusivitat molecular de l'iB de la Taula 2.

TAULA III. Resultats del reactor ple de líquid

T, °C	(Valors de $k_{Ls} a_s$ a $Q_L = 9.25 \text{ cm}^3/\text{s}$ )				
	30	40	50	60	70
$dp_1 = 0.45 \text{ mm}$					
$10^3 k_{Ls} a_s, \text{ m}^3/\text{kg s}$	1.08	1.35	—	1.91	2.23
$10^5 k \eta_1, \text{ m}^3/\text{kg s}$	3.13	7.19	15.9	19.6	24.3
$dp_2 = 1.04 \text{ mm}$					
$10^3 k_{Ls} a_s$	0.33	0.41	—	0.58	0.68
$10^5 k \eta_2$	1.82	4.06	8.5	9.3	18.5

En resum, la Taula IV dona les característiques cinètiques intrínseques dels coeficients cinètics en funció de T. A la fig. 6 hi ha representades les gràfiques d'Arrhenius de k i  $D_e$  vs  $T^{-1}$ . Com podeu observar, hi manquen els valors de k i  $D_e$  a 70 °C. Aquesta omissió és deguda al fet que a 70 °C el factor  $\eta$  és tan petit (0,05 per  $d_{p2} = 1,04 \text{ mm}$ ) que el mètode abans esmentat no permet de separar k i  $D_e$ . De tota manera, la correlació de k vs  $T^{-1}$  és molt bona i permet d'extrapolar a 70 °C, si cal. La correlació de  $D_e$  vs  $T^{-1}$ , per contra, no és tan bona, malgrat que els valors de  $\tau$  calculats segons [7] a partir de  $D_e$ ,

TAULA IV. Resultats de la cinètica intrínseca sobre amberlyst-15

T, K	303	313	323	333	343
$dp_1 = 0.45 \text{ mm}$					
$10^6 k \eta_1, \text{ m}^3/\text{kg s}$	31.35	71.94	159	196	243
$\Theta_1$	0.853	0.930	1.134	2.40	—
$\eta_1$	0.73	0.69	0.62	0.36	—
$dp_2 = 1.04 \text{ mm}$					
$10^6 k \eta_2, \text{ m}^3/\text{kg s}$	18.2	40.6	84.8	92.8	185
$\Theta_2$	1.965	2.144	2.614	5.529	—
$\eta_2$	0.42	0.39	0.33	0.17	—
$10^6 k, \text{ m}^3/\text{kg s}$	43.0	103.1	254.6	546.1	—
$10^9 D_e, \text{ m}^2/\text{s}$	0.139	0.281	0.467	0.223	—
$\tau$	3.3	2.1	4.1	3.9	—

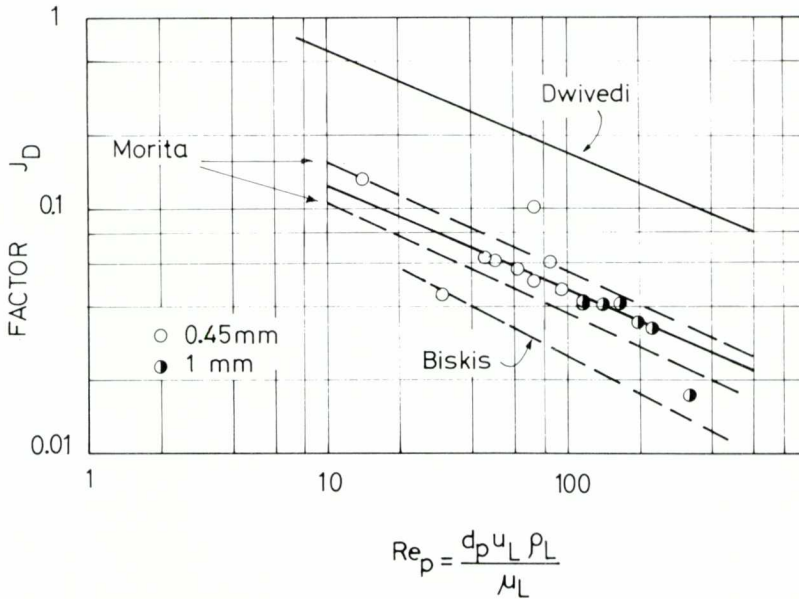


Fig. 5. Valors mesurats del factor de Chilton corregit en el reactor ple de líquid (vegeu text). Les correlacions de Morita<sup>24</sup> i Biskis<sup>25</sup> són per a catalitzadors porosos; la de Dwivedi<sup>19</sup>, és per a sòlids no porosos.

són al voltant de 3, i aquest és un valor raonable per a catalitzadors macroporosos, Satterfield.<sup>20</sup> Ajustant exponencialment  $k$  i  $D_e$  vs  $T^{-1}$ , obtindrem les corresponents expressions d'Arrhenius:

$$k = \exp \left( 18.34 - \frac{8600}{T} \right) \text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{s} \quad [8]$$

amb  $E = 71.5$  kJ/mol, i

$$D_e = \exp \left( -15.76 - \frac{2010}{T} \right) \text{m}^2/\text{s} \quad [9]$$

amb  $E_d = 16.7$  kJ/mol.

A propòsit del valor de  $E$ , cal esmentar que Gupta i Douglas<sup>21</sup> trobaren  $E = 83$  kJ/mol per al catalitzador Dowex 50, que té un nombre d'equiva-

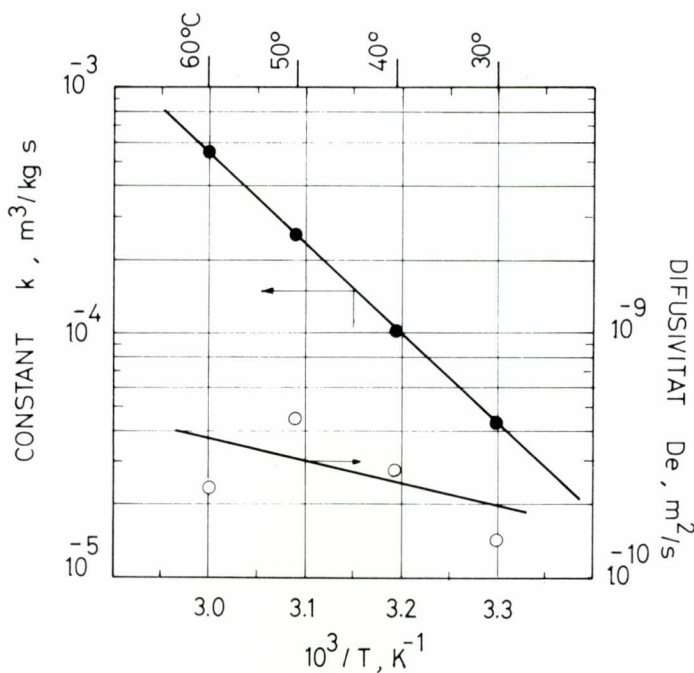


Fig. 6. Gràfiques d'Arrhenius de la constant cinètica intrínseca de 1<sup>er</sup> ordre i de la difusivitat efectiva als porus de l'Amberlyst-15.

lents  $SO_3H/g$  semblant a l'Amberlyst 15, però que és geliforme. Els valors difereixen sols en un 14%. Els valors de  $D_e$  d'aquests autors i els nostres no són comparables, ja que l'Amberlyst té una estructura macroporosa i el procés de difusió pot ésser diferent del que té lloc en estructures geliformes, on sembla tenir un paper important la difusió de superfície.<sup>22</sup> Així, la difusivitat  $D_e$  a l'interior de Dowex 50 disminueix en augmentar la temperatura.

Finalment cal esmentar que per interpretar les dades de velocitat de reacció en reactor G/L, en què el rebliment està totalment mullat, solament hom necessita els valors combinats de  $k \eta$  de la Taula 3. Si, per contra, el rebliment no està totalment mullat, els valors de  $\eta$  no s'obtenen de les eqs. [5] i [6], sinó d'expressions més complexes.<sup>11, 23</sup> Aleshores és quan hom necessita valors individuals de  $k$  i  $\eta$ , com els obtinguts.

*Transferència de matèria en el reactor ple de líquid.* Els valors de  $k_{L,S} a_s$  mesurats a partir de l'eq. [4], poden ésser comparats amb els obtinguts de les

correlacions. Aquestes correlacions són expressades correntment a través del factor  $j_D$ , que depèn del nombre de Reynolds. El factor  $j_D$  és definit com:

$$j_D = St Sc^{2/3} = \frac{k_{L_s} a_s}{u_{L_L} a_t} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D} \right)^{2/3} \quad [10]$$

on  $a_t$  és la superfície específica del sòlid disponible per a la transferència de matèria. Per a un sòlid no porós:

$$a_t = 6/d_p \rho_p \quad [11]$$

La relació entre  $j_D$  i  $Re$ , establerta per Dwivedi-Upadhyay, és:

$$j_D = \frac{0.458}{\varepsilon_B} Re^{-0.41} \quad [12]$$

A la fig. 5 hom compara els valors de  $j_D$  calculats a partir de [10] amb  $k_{L_s} a_s$  mesurat experimentalment, amb els valors de  $j_D$  donats per l'eq. [12]. L'eq. [11] implica que tota la superfície externa de la partícula és efectiva, ja que la correlació fou obtinguda de dades de velocitat de dissolució de sòlids no porosos. Diversos autors<sup>11, 24, 25</sup> troben que quan les mesures de  $j_D$  provenen de dades de reacció sobre catalitzador porós, cal corregir  $a_t$  i emprar  $a_t \varepsilon_p$  a l'eq. [11]. Els valors així corregits de  $j_D$  s'acosten un xic més als de les correlacions. A la fig. 5 hom mostra els resultats obtinguts, que són unes 3 vegades inferiors als de les correlacions, però que són al voltant dels trobats per altres autors en proves de reacció. Els valors mesurats de  $j_D$  són independents de la mida de partícula, factor que és inclòs en el nombre de Reynolds.

*Resultats en reactor gas-líquid.* Les proves foren dutes a terme a 50 °C sobre catalitzador de 0,45 mm en les condicions especificades en la Taula 1. Hi fou estudiat l'efecte del prerebliment, del cabal de líquid i de la presència de producte sobre la velocitat observada. En totes les experiències, el líquid que entra al reactor està saturat en iB a la pressió i temperatura de l'absorbidor. Hom pot considerar doncs que el líquid i el gas estàn en equilibri. Se suposarà, a més, que el catalitzador està totalment mullat pel líquid.

En aquestes condicions, la conservació d'iB en el reactor exigeix que:

$$Q_L (C_{L_o} - C_{sat}) = m k_{GL} a_L (C_{sat} - C_{L_m}) - m k_{L_s} a_s (C_L - C_s)_m \quad [13]$$

on el subíndex m indica valor mitjà de les forces impulsores. Aquests valors mitjans en el reactor poden ésser calculats a partir dels valors d'entrada i sortida,  $C_{sat}$  i  $C_{L_o}$ , mitjançant les relacions següents:

$$(C_{\text{sat}} - C_L)_m = 1/2 [(C_{\text{sat}} - C_{\text{sat}}) + (C_{\text{sat}} - C_{L_o})] = 1/2 (C_{\text{sat}} - C_{L_o}) \quad [14]$$

$$(C_L - C_s)_m = 1/2 [(C_{\text{sat}} - C_s) + (C_{L_o} - C_s)] = 1/2 (C_{\text{sat}} + C_{L_o}) - C_s \quad [15]$$

D'altra banda s'acompleix l'eq. [2], que relaciona la velocitat de reacció puntual amb el flux de difusió a la interfase líquid-sòlid.

La segona igualtat de l'eq. [2], es pot combinar amb les eqs. [13, 14, 15] i aleshores hom obté una expressió de  $C_s$  en funció de  $C_{\text{sat}}$ . Si aquesta expressió de  $C_s$  és substituïda a la primera igualtat de l'eq. [2], obtindrem la següent equació de la velocitat global en funció de totes les resistències:

$$R = \frac{C_{\text{sat}}}{\frac{1}{k \eta} + \frac{1}{k_{L_s} a_s} + \frac{1}{k_{GL} a_L + 2 Q_L/m}} \quad [16]$$

En totes les proves dutes a terme en reactor G/L, hom coneix els valors de  $C_{\text{sat}}$ ,  $Q_L/m$  i  $R$  (calculat de l'eq. [1]). A més,  $k \eta$  fou determinat en les proves en reactor ple de líquid. Per tant, en principi, l'eq. [16] pot ésser emprada per a obtenir el valor del coeficient de transferència de matèria líquid-sòlid,  $k_{L_s} a_s$ , en un reactor d'aquest tipus. Si observem l'eq. [16], manca conèixer  $k_{GL} a_L$ . En les nostres proves però,  $k_{GL} a_L$  és inferior al 5% de  $2 Q_L/m$  i, per tant, la influència de  $k_{GL} a_L$  és negligible. Per a comprovar aquesta hipòtesi, hom emprà la correlació de Goto-Smith<sup>26</sup> desenvolupada en casos d'absorció d'O<sub>2</sub> en trickle-beds de partícules petites com les nostres. En resum, negligint  $k_{GL} a_L$ , l'eq. [16] pot ésser reordenat de la forma següent:

$$\frac{1}{k_{L_s} a_s} = \frac{C_{\text{sat}}}{R} - \frac{m}{2 Q_L} - \frac{1}{k \eta} \quad [17]$$

que permet de calcular la resistència externa a la interfase líquid-sòlid en reactor gas-líquid.

Els resultats de l'estudi són presentats a les figs. 7, 8 i 9. A la fig. 7 hi ha representades les velocitats de reacció variant el cabal de líquid. En general, comparant aquestes velocitats amb les del reactor ple de líquid a igualtat de cabal, les darreres són sensiblement superiors, per a iguals mides de catalitzador i temperatura. Així, el punt marcat amb fletxa a la fig. 7, que dona  $R_{\text{obs}} = 2.9 \times 10^{-4}$  mol/kg s a  $Q_L = 1.7$  cm<sup>3</sup>/s (prova 28), donava una velocitat en reactor ple de líquid de  $R = 3.4 \times 10^{-4}$  mol/kg s. Això mateix és observat a la fig. 3, on la línia de punts representa l'acumulació de TBA en el reactor G/L. Aquest fet indica que les resistències del denominador de l'eq. [16] disminueixen sensiblement la velocitat màxima obtenible en un reactor del

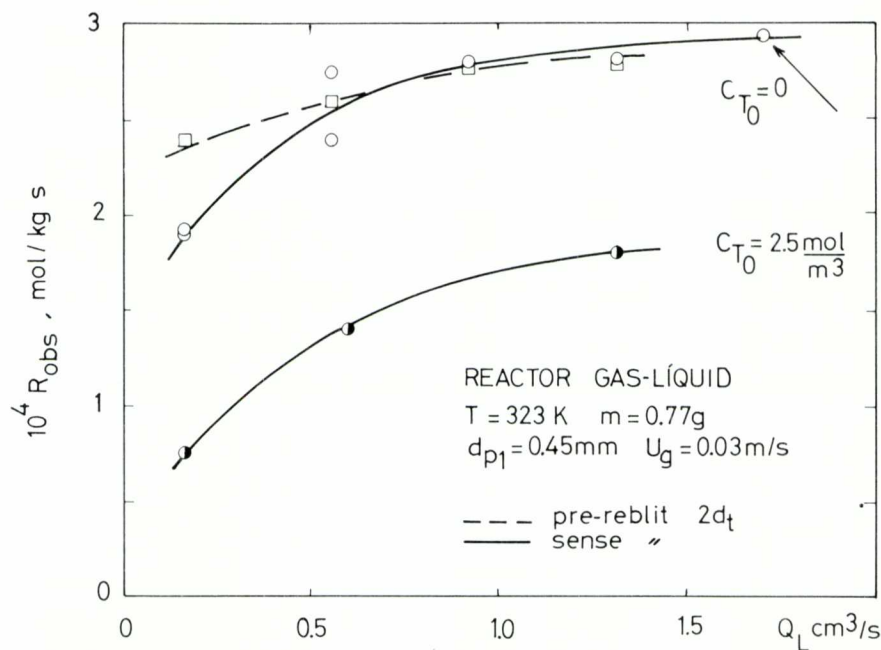


Fig. 7. Velocitats observades en un reactor G/L (trickle-bed) a 50 °C. Efecte del cabal de líquid, del pre-rebliment i de la presència de producte. El líquid entra saturat d'iB.

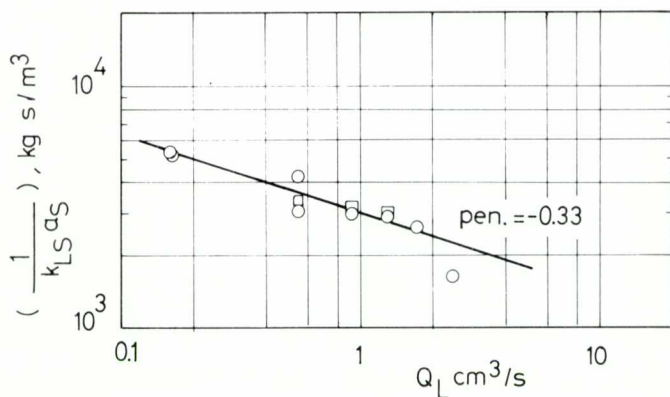


Fig. 8. Efecte del cabal de líquid sobre la resistència líquid-sòlid a l'exterior de la partícula en el reactor G/L.



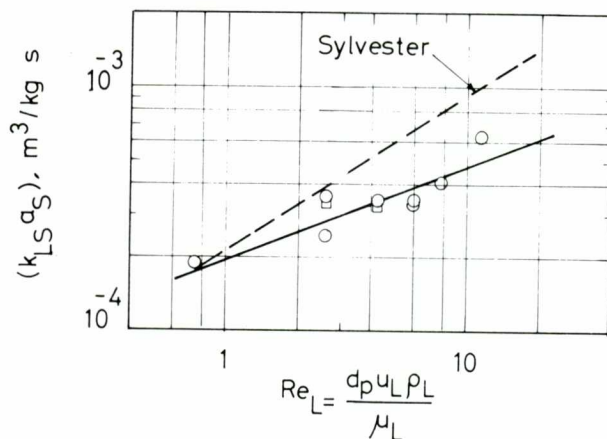


Fig. 9. Correlació del coeficient de matèria líquid-sòlid en el reactor G/L ( $d_p = 0.45$  mm,  $T = 50^\circ\text{C}$ ). La línia de punts correspon a la correlació de Sylvester<sup>27</sup>.

tipus G/L. Això també concorda amb els valors de  $R_{obs}$  de la fig. 7 en les proves on deliberadament hom introduí producte en el líquid de l'absorbidor. Els valors amb  $C_{T0} = 2.5$  mol/m<sup>3</sup> donen velocitats menors, a causa, probablement, d'un efecte d'adsorció de producte als llocs actius del catalitzador. Tanmateix, si observem la corba inferior de la fig. 7, veurem que en augmentar  $Q_L$ , la velocitat de reacció augmenta, la qual cosa indica que el fenomen global està determinat tant per la cinètica intrínseca,  $k \eta$ , com per les resistències difusionals, principalment,  $k_{Ls} a_s$ .

L'eq. [17] suggereix el mètode per a determinar  $k_{Ls} a_s$  d'una manera directa. Hom sap que  $k_{Ls} a_s$  en un reactor Gas-líquid, depèn del nombre de Reynolds del líquid, essent independent del cabal de gas.<sup>12</sup> La dependència és del tipus:

$$Sh_L = A Re_L^\alpha Sc^\beta \tag{18}$$

amb

$$Sh_L = k_{Ls} d_p / D \quad i \quad Re_L = d_p \rho_L u_L / \mu_L$$

per tant, la resistència,  $(k_{Ls} a_s)^{-1}$ , dependrà d'un exponent negatiu del cabal  $Q_L$  (o de  $u_L$ ). Per tant, el primer pas consisteix a representar els valors de  $(k_{Ls} a_s)^{-1}$ , calculats a partir de l'eq. [17], i representar-los vs  $Q_L$ . Els resultats són els de la fig. 8, on han estat representats només els valors de la fig. 7 en què

$C_{T_0} = 0$ . Ajustant per mínims quadrats el pendent de la línia de la fig. 8, hom obté un exponent  $= -1/3$ . Això implicaria, a l'eq. [18], que  $Sh_L$  és proporcional a  $Re_L^{1/3}$ . La correlació així obtinguda és comparada en la fig. 9 amb els valors de  $k_{L_s} a_s$  calculats segons la correlació de Sylvester,<sup>12, 27</sup> representada en funció de  $Re_L$ . Aquesta correlació és expressada normalment,<sup>27</sup> en funció del corresponent factor  $J_D$ , segons:

$$J_D = \frac{k_{L_s} a_s}{u_L a_t} Sc^{2/3} = 1.64 Re_L^{-0.33} \quad [19]$$

$$0.2 < Re_L < 2400$$

i donaria una dependència de  $k_L a_s$  un xic més sensible a  $Re_L$  ( $Re_L^{2/3}$ ) que la que hem trobat. Per a un nombre de  $Re_L$  inferior a 3, la concordança és bona. Cal esmentar aquí, igual que en el cas del reactor ple de líquid, que els valors dels coeficients de transferència de matèria líquid-sòlid en sistemes en què els mesuraments són fets a partir de dades de reacció, produeixen valors de  $k_{L_s} a_s$  sensiblement diferents dels calculats a partir de correlacions, i de vegades són un ordre de magnitud inferiors. En el cas que ens ocupa, Morita-Smith mesuraren  $k_{L_s} a_s$  en la hidrogenació d'estirè sobre Pd en reactor G/L, i obtingueren valors una quarta part inferiors als valors calculats a partir de correlacions, fet que els dugué a postular que el mullat parcial del catalitzador podia ésser responsable d'aquestes desviacions. Un estudi detallat de la influència del grau de mullat sobre els valors observats de  $k_{L_s} a_s$ , demostra tanmateix<sup>24</sup> que, si bé la dependència de  $Re_L$  es normalitza ( $\alpha = 0.5 - 0.66$ ),  $k_{L_s} a_s$ , continua essent inferior al valor obtingut de correlacions, aproximadament un 75%.

#### AGRAÏMENTS

Aquest treball fou dut a terme al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Califòrnia, Davis, amb el suport econòmic de la CIRIT. Agraïixo al Sr. P. Leung i al Prof. J. M. Smith les interessants discussions mantingudes en el curs del treball.

## NOMENCLATURA

$a_L, a_s, a_t$	Àrees específiques G/L, L/s i externa del catalitzador, $m^2/kg \text{ cat.}$
$C_L, C_{Lo}$	Concentracions d'iB en el gros del líquid i a la sortida, $mol/m^3$ .
$C_{sat}, C_s$	Concentracions d'iB a saturació a l'aigua i sobre la superfície externa del cat., $mol/m^3$ .
$C_T$	Concentració de TBA a l'absorbidor, $mol/m^3$ .
$d_p, d_t$	Diàmetres de la partícula i del tub, mm.
$D, D_e$	Difusivitats molecular i efectiva en el porus, de l'iB, $m^2/s$ .
$E, E_d$	Energies d'activació de k i $D_e$ , $kJ/mol$ .
$j_D$	Factor de Chilton-Colburn, eq. [10].
$k$	Constant cinètica intrínseca, $m^3/s \text{ kg cat.}$
$k_{L,s}, k_{GL}$	Coefficients de transferència de massa L/s i G/L, m/s.
$m$	Massa de cat. sèc, kg.
$Q_L$	Cabal de líquid, $m^3/s$ .
$R$	Velocitat de reacció, $mol/s \text{ kg cat.}$
$Re_L$	$= d_p u_L \rho_L / \mu_L$ , Nombre de Reynolds.
$Sh$	$= k_L d_p / D$ , Nombre de Sherwood.
$Sc$	$= \mu_L / \rho_L D$ , Nombre de Schmidt.
$St$	$= k_L / u_L$ , Nombre de Stanton.
$t$	Temps, s.
$T$	Temperatura, K.
$u_G, u_L$	Velocitats superficials G i L, m/s.
$V_T$	Volum total de líquid, $m^3$ .
$\alpha, \beta$	Exponents a l'eq. [18].
$\epsilon_B, \epsilon_p$	Porositats del llit i la partícula.
$\eta$	Factor d'utilització o efectivitat del cat, eq. 5.
$\emptyset$	Mòdul de Thiele d'una esfera, eq. 6.
$\mu_L$	Viscositat del líquid, $N \text{ s}/m^2$ .
$\rho_p$	Densitat de la partícula humida, $kg/m^3$ .

## BIBLIOGRAFIA

1. *Enciclopedia Nacional del Petróleo, Petroquímica y Gas*, Ed. Oilgas, Madrid 1984.
2. M. GONZÁLEZ, E. PORTET, M. MÁRQUEZ y F. RECASENS, *Ing. Quím.*, 162,33 (1982).
3. Comunicació personal d'ENPETROL (1982).
4. J. M. SALLA, *El Sector Petrolí al Món, a Espanya i a Catalunya*, Ed. Dpt. Indústria i Energia, Generalitat de Catalunya (1984).
5. F. R. WILCOX and R. F. DENNY, FCC-UOP. Presentations, Simp. Unidades de Conversión en Refinerías. Institut Petrol. Apl., Barcelona 1981.
6. 1982 Refining Handbook Issue, *Hydroc. Proc.*, 61, 161, (1982).
7. E. ANDERSON, *Chem. Eng. News*, July 18, 9, (1983).
8. BASF, Patent Alemanya 2.538.036.
9. Comunicació personal de C.W. Hüls (1984).
10. Cities Services, Patent USA 4.096.194.
11. M. HERSKOWITZ, Ph D Thesis, Univ. of California, Davis, (1978).
12. J. M. SMITH, *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd. End., McGraw-Hill, Nova York, 1981.
13. K. S. KASANSKIĭ, S. G. ENTELIS i N. M. CHIRKOV, *Zh. Fis Khim.*, 33, 1409, (1959).
14. R. W. TAFT, E. L. PURLEE and P. RIESZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 899, (1955).
15. C. ZORRILLA, Tesi Doctoral, Dpt. Eng. Quím., Univ. Politècnica de Catalunya, Barcelona, (en preparació).
16. R. W. TAFT and P. RIESZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 902, (1955).
17. E. CÁCERES i R. PUÉRTOLAS, Proj. Fi Carrera, Dpt. Eng. Química, Univ. Politècnica de Catalunya, Barcelona, (1985).
18. R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ and T. K. SHERWOOD. *The Properties of Gases and Liquids*. 3rd. End., McGraw-Hill, Nova York 1977.
19. P. N. DWIVEDI and S. N. UPADHYAY, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, 16 (2), 157 (1977).
20. C.N. SATTERFIELD, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge (Mass.) 1970.
21. V.P. GUPTA and W. J. M. DOUGLAS, *AIChE J.*, 13 (5), 883, (1967).
22. G. F. FROMENT and K. B. BISCHOFF. *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley, Nova York 1979.

23. C. S. TAN and J. M. SMITH, *Chem. Eng. Sci.*, *35*, 1601, (1980).
24. S. MORITA and J. M. SMITH, *Ind. Eng. Chem., Fund.*, *17*, 113, (1978).
25. E. G. BISKIS and J. M. SMITH, *AICHE J.*, *9*, 677, (1963).
26. S. GOTO and J. M. SMITH, *AICHE J.*, *21*, 706 and 714, (1975).
27. A DHARWADKAR and N. D. SYLVESTER, *AICHE J.*, *23*, 376, (1977).

