Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Caracterización fluidodinámica de reactores trifásicos de lecho fijo

Cassanello Fernández, Miryan Celeste

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Cassanello Fernández, Miryan Celeste. (1992). Caracterización fluidodinámica de reactores trifásicos de lecho fijo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2510_CassanelloFernandez.pdf

Cita tipo Chicago:
Cassanello Fernández, Miryan Celeste. "Caracterización fluidodinámica de reactores trifásicos de lecho fijo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2510_CassanelloFernandez.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CARACTERIZACION FLUIDODINAMICA DE REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO

MIRYAN CELESTE CASSANELLO FERNÁNDEZ

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE

"DOCTOR EN QUIMICA"
(ORIENTACIÓN QUÍMICA INDUSTRIAL)

Tesis.
2510.
ej. 2.

DIRECTOR: DRA. ANA LEA CUKIERMAN
CODIRECTOR: ING. OSVALDO MIGUEL MARTÍNEZ

-1992-

A MI FAMILIA

A MIS AMIGOS

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer muy especialmente a mis directores, Dra. Ana Lea Cukierman e Ing. Osvaldo M. Martínez, por haberme guiado continuamente en la elaboración de este trabajo y fundamentalmente por el gran cariño y estímulo que me brindaron.

Asimismo, agradezco al Dr. Norberto O. Lemcoff por haberme dirigido en los primeros años de la tesis y al CONICET por el apoyo económico que posibilitó la realización de este trabajo.

Por otra parte deseo agradecer al Lic. Mariano F. Rapanelli por haber colaborado en la medición de algunos resultados experimentales, como así también los juicios críticos y consejos del Dr. Omar N. Cavatorta y del Lic. Carlos E. Campi. Además agradezco la colaboración del Sr. Cabrera y del Ing. José Manso en el mantenimiento del equipo experimental.

Finalmente, deseo dejar expresado mi agradecimiento por todo el apoyo y cariño de los amigos que encontré en este lugar de trabajo a lo largo de esta etapa. Ellos me brindaron un continuo aliento para poder concluir esta tesis y por esta razón quiero dedicarles en parte este trabajo.

INDICE

		Página
I.	INTRODUCCION	1
II.	PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO	7
II.1.	CARACTERISTICAS HIDRODINAMICAS DE LOS REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO	7
II.1.1.	REGIMENES DE FLUJO	7
II.1.2.	PERDIDA DE CARGA	10
II.1.3.	EFICIENCIA DE MOJADO DE LA FASE SOLIDA	14
II.1.4.	RETENCION DE LAS FASES FLUIDAS (HOLDUP DE LIQUIDO Y DE GAS)	17
II.1.5.	MEZCLADO DE LAS FASES FLUIDAS	22
II.2.	ETAPAS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO	27
II.2.1.	TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LIQUIDO	27
II.2.2.	TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO-SOLIDO	35
II.2.3.	TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-SOLIDO	38
II.2.4.	EFECTOS TERMICOS	38
II.3.	INTERACCION DE LOS FENOMENOS DE TRANSPORTE CON LA HIDRODINAMICA Y EL SISTEMA DE REACCION.	39
II.3.1.	FACTOR DE EFECTIVIDAD GLOBAL EN SISTEMAS TRIFASICOS	39
II.3.2.	APROXIMACIONES PARA EVALUAR EL FACTOR DE EFECTIVIDAD GLOBAL EN SISTEMAS TRIFASICOS	42
III.	DETERMINACION DE PARAMETROS HIDRODINAMICOS DE LA FASE LIQUIDA	46
III.1.	REVISION BIBLIOGRAFICA	46
III.1.1.	FLUJO DESCENDENTE	46
III.1.2.	FLUJO ASCENDENTE	49

		Página
III.2.	PARTE EXPERIMENTAL	62
III.2.1.	DESCRIPCION DEL EQUIPO	62
III.2.2.	MODO Y CONDICIONES DE OPERACION	65
III.2.3.	RESULTADOS	69
III.2.3.1.	CARACTERISTICAS DE LAS CURVAS DE DTR	69
III.2.3.2.	TRATAMIENTO DE DATOS	70
III.3.	ANALISIS DE RESULTADOS	74
III.3.1.	FLUJO DESCENDENTE	74
III.3.2.	FLUJO ASCENDENTE	77
III.3.2.1.	FLUJO MONOFASICO	77
III.3.2.2.	FLUJO BIFASICO	78
III.3.2.3.	COMPARACION DE LOS RESULTADOS CON LOS DE LITERATURA	81
III.3.2.4.	COMPARACION DE LA SATURACION DE LIQUIDO Y LA DISPERSION AXIAL ENTRE LOS SENTIDOS DE OPERACION ASCENDENTE Y DESCENDENTE	88
IV.	MODELADO DE REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO	90
IV.1.	REVISION BIBLIOGRAFICA	90
IV.2.	FORMULACION DE UN MODELO GENERAL PARA REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO	98
IV.2.1.	PLANTEO DEL MODELO	99
IV.2.1.1.	EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION	101
IV.2.2.	ESTIMACION DE LOS PARAMETROS INVOLUCRADOS EN EL MODELO PLANTEADO	102
V.	ANALISIS Y COMPARACION DEL COMPORTAMIENTO DE REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO A PARTIR DE LA RESOLUCION DEL MODELO FORMULADO	108
V.1.	REACTIVO CONTROLANTE EN FASE GASEOSA	108
V.1.1	RESOLUCION	109
V.1.2.	VERIFICACION DEL MODELO: COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES	111

		Página
V.1.3.	RESULTADOS Y DISCUSION	114
V.1.3.1.	REACTORES CON FLUJO DESCENDENTE	114
V.1.3.2.	REACTORES CON FLUJO ASCENDENTE	119
V.1.4.	COMPARACION DE LOS MODOS DE OPERACION ASCENDENTE Y DESCENDENTE	120
V.2.	REACTIVO CONTROLANTE EN FASE LIQUIDA	121
V.2.1.	RESOLUCION	122
V.2.2.	RESULTADOS Y DISCUSION	123
V.2.2.1.	REACTORES CON FLUJO DESCENDENTE	125
V.2.2.2.	REACTORES CON FLUJO ASCENDENTE	128
V.2.3.	COMPARACION DE LOS MODOS DE OPERACION ASCENDENTE Y DESCENDENTE	129
VI.	DESARROLLO DE UN CRITERIO PARA ESTABLECER LA INFLUENCIA DE LA DISPERSION AXIAL	133
VI.1.	APROXIMACION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO DE DISPERSION AXIAL	134
VI.4.1.	DESARROLLO DEL CRITERIO	138
VI.4.2.	APLICACION DEL CRITERIO DESARROLLADO A REACCIONES LLEVADAS A CABO EN REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO. COMPARACION CON CRITERIOS EXISTENTES.	140
VII.	CONCLUSIONES	147
APENDICE	A1 MODELOS PARA CARACTERIZACION DEL MEZCLADO	152
A1.1.	MODELO DE DISPERSION AXIAL	152
A1.2.	MODELO DE FLUJO CRUZADO DE DOS PARAMETROS	154
A1.3.	MODELO DE FLUJO CRUZADO DE TRES PARAMETROS O DE FLUJO PISTON DISPERSO (PDE).	155
A1.4.	MODELO DE TANQUES AGITADOS EN SERIE	156

Página

APENDICE A2	METODO DE AJUSTE EN EL DOMINIO DEL TIEMPO REAL	157
A2.1.	SISTEMAS ABIERTOS	159
A2.2.	EVALUACION DE g(t) PARA EL MODELO DE DISPERSION AXIAL	160
APENDICE A3	METODOS PARA EVALUAR LA SIGNIFICATIVIDAD DEL AGREGADO DE UN NUEVO PARAMETRO A UNA ECUACION DE REGRESION	161
A3.1.	TEST "F" PARCIAL O SECUENCIAL	161
A3.1.1.	TEST "F" PARCIAL APLICADO A LOS RESULTADOS DE PECLET OBTENIDOS EN AMBOS SENTIDOS DE OPERACION	162
A3.2.	ANALISIS DE LA COVARIANZA APLICADO AL CASO DE REGRESION MULTIPLE	164
APENDICE A4	RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS	167
NOMENCLATURA		183
REFERENCIAS		188

CAPITULO I

I. INTRODUCCION

Los reactores trifásicos, como su nombre lo indica, involucran la presencia de tres fases diferentes en contacto, dos de ellas fluidas, generalmente una líquida y una gaseosa, y una fase sólida. El sólido puede participar en la reacción como reactivo o catalizador o estar presente con el fin de aumentar las transferencias de materia y calor y favorecer el contacto y la distribución de las fases fluidas. Si la fase sólida está fija o estacionaria, estos reactores se denominan trifásicos de lecho fijo; en cambio, cuando está agitada o en suspensión, se conocen como reactores slurry y de lecho fluidizado, respectivamente.

Los reactores trifásicos comenzaron a utilizarse industrialmente a principios de siglo porque no resulta necesario transformar los reactivos fluidos a un mismo estado, lo cual, en algunos casos, involucraría condiciones operativas extremas y un consumo adicional de energía. Además, la presencia de la fase líquida facilita considerablemente el control de temperatura dentro del reactor.

En particular, la primera aplicación conocida de los reactores trifásicos de lecho fijo fue en 1920 en la síntesis de butadieno a partir de acetileno a través de un proceso en el cual una de las etapas, que consistía en una hidrogenación a 300°C, se llevaba a cabo en un reactor de este tipo (Gianetto y Silveston, 1986). La utilización masiva de los mismos data aproximadamente de 1950, a partir de su aplicación al hidrotratamiento de aceites lubricantes seguido, 5 a 10 años después, por la extendida adopción de estos reactores para hidrodesulfurizaciones y la instalación de las primeras unidades de hidrocraqueo. Actualmente, su aplicación es muy frecuente tanto en la industria petroquímica como en la industria química. Algunos ejemplos de procesos en los cuales se utilizan reactores trifásicos de lecho fijo se presentan en la Tabla I-1 (Shah, 1979; Ramachandran y Chaudhari, 1983).

Tabla I-1. Procesos que comunmente se llevan a cabo en reactores trifásicos de lecho fijo.

1 - Hidrodesulfurización, hidrodenitrogenación y demetalización de diversos cortes de petróleo.

2 - Hidrocraqueo de aceites pesados.

3 - Hidrogenación catalítica de diversos compuestos químicos: nitrocompuestos, compuestos carbonílicos, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos

4 - Hidrogenación selectiva de acetilenos, olefinas y heteroaromáticos.

5 - Tratamiento de aguas residuales por oxidación de materia orgánica con catalizadores de Pd o microorganismos soportados (filtros a goteo).

6 - Aminación de alcoholes.

7 - Fermentaciones.

8 - Absorciones de gases, por ejemplo: CO_2 ; H_2S en MEA.

9 - Licuefacción de carbón.

Una de las ventajas fundamentales que presentan los reactores trifásicos de lecho fijo es que pueden alcanzar altos niveles de conversión con equipos simples, lo que involucra baja inversión y costos de mantenimiento, sin que se requiera la posterior filtración del sólido como en otros tipos de reactores trifásicos. Además, la pérdida de carga no es significativa.

Las tres formas de operación de los reactores trifásicos de lecho fijo son con flujo en cocorriente descendente o ascendente de ambas fases fluidas o en contracorriente de las mismas. De éstas, las dos primeras son las más empleadas industrialmente, en especial en procesos catalíticos en los cuales las partículas sólidas son relativamente pequeñas. La operación en contracorriente se utiliza, fundamentalmente, para llevar a cabo absorciones de gases. Una orientación para la elección del sentido de circulación de los fluidos, flujo ascendente o descendente, para un determinado proceso puede establecerse de acuerdo a las características de cada uno de estos modos de operación (Gianetto y Silveston, 1986).

En flujo ascendente, la pérdida de carga, los coeficientes de transferencia de masa gas-líquido y el contacto entre las fases fluidas son mayores que en flujo descendente. También es alta la retención de líquido lo que puede dar lugar a reacciones secundarias en fase homogénea antes que el reactivo gaseoso alcance la superficie del sólido. Asimismo, se logra una buena distribución radial del líquido, si bien el mezclado en la dirección axial aumenta. Los perfiles de temperatura son más uniformes ya que la disipación de calor es más efectiva por la alta capacidad calorífica del líquido que inunda la columna, lo que puede evitar puntos calientes localizados.

Por otra parte, la eficiencia de contacto sólido-líquido es más alta en flujo ascendente debido a que los reactores operan inundados; ésto trae como consecuencia una mayor vida útil de los catalizadores pues su utilización es más uniforme y los gradientes de temperatura son menores.

Debido a la extensa aplicación que han alcanzado los reactores trifásicos de lecho fijo, se han realizado considerables esfuerzos de investigación y desarrollo en este área temática, fundamentalmente, a partir de dos líneas de acción:

- el estudio de las etapas de transporte y la caracterización fluidodinámica de estos reactores, orientado inicialmente al diseño de absorbedores, y, en los últimos años, al de reactores catalíticos
- la extensión de los conceptos de catálisis heterogénea involucrados en reactores catalíticos monofásicos, al caso de flujo bifásico.

Los resultados que se han obtenido en ambas líneas deben relacionarse adecuadamente a través de modelos para representar y analizar el comportamiento de estos reactores.

Los estudios realizados en la primera dirección han conducido al desarrollo de numerosas correlaciones que permiten estimar parámetros de transporte e hidrodinámicos en estos reactores. En el Capítulo II, se revisan los principales aspectos que afectan al comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo y las

correlaciones existentes en la bibliografía a fin de evaluar los parámetros que los caracterizan. En lo que respecta a los estudios que han seguido la segunda línea, se han desarrollado varias aproximaciones para la evaluación del factor de efectividad en reactores trifásicos de lecho fijo, de las cuales, las más importantes se presentan también en el Capítulo II.

En base a esta revisión se encuentra que la estimación de algunos parámetros no es demasiado confiable debido a que las correlaciones disponibles son poco concordantes entre si, tienen rangos de validez restringidos y en muchos casos han sido desarrolladas utilizando un sólo sistema de fluidos modelos. Este problema se evidencia especialmente en la estimación de los parámetros que caracterizan al mezclado de las fases fluidas, y fundamentalmente para la operación en cocorriente ascendente ya que la utilización de esta forma de operación se generalizó con posterioridad.

El diseño y escalado de los reactores trifásicos de lecho fijo es complejo debido a las características hidrodinámicas que genera el flujo de las fases líquida y gaseosa sobre el lecho relleno. En este sentido, se ha puntualizado en la bibliografía (Gianetto y Silveston, 1986) que el principio de similitud generalmente no es aplicable a estos reactores. En consecuencia, se ha sugerido que el diseño y, especialmente, el escalado de este tipo de reactores se lleve a cabo por medio de una combinación del empleo de maquetas (mock-ups) y el desarrollo de modelos que permitan representar su comportamiento.

El empleo de maquetas tiene como fin obtener información, fundamentalmente, sobre la hidrodinámica del sistema en estudio. Se emplean equipos experimentales de un tamaño importante (relaciones de hasta 1:1), en los cuales no se produce reacción química y se opera con fluidos de menor riesgo y costo y en condiciones moderadas de temperatura y presión. Sin embargo, la información que se obtiene es restringida y, como lo señala Trambouze (1990), es necesaria la formulación de modelos adecuados que simule el comportamiento de estos reactores.

En este contexto, el objetivo general de este trabajo es:

- el análisis y la comparación del comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo con flujo descendente y ascendente de las fases líquida y gaseosa, para regímenes de baja interacción a partir de los siguientes objetivos parciales:

1) la caracterización fluidodinámica de la fase líquida de un equipo trifásico de lecho fijo operado en cocorriente ascendente, para distintas condiciones de operación. Por otra parte, y a fin de llevar a cabo la comparación de los dos modos de operación en cocorriente, la finalización de un trabajo previo de caracterización fluidodinámica para flujo descendente en el mismo equipo, estudiando la influencia de la velocidad del gas.

2) el planteo de un modelo que considere las principales características hidrodinámicas y fenómenos de transporte que ocurren en estos reactores para cada forma de operación y la resolución del mismo para condiciones típicas de operación.

Una forma de caracterizar la fluidodinámica es mediante estudios de distribución de tiempos de residencia (DTR) aplicando el método de estímulo-respuesta. En este trabajo, se utilizó este método para alcanzar el primer objetivo. Las mediciones realizadas, los resultados obtenidos y el análisis de los mismos se presentan en el Capítulo III.

El planteo del modelo se realizó a partir de una revisión crítica de aquellos existentes en bibliografía, a fin de interpretar el comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo y teniendo en cuenta que el objetivo general del trabajo consiste en el análisis del comportamiento de estos reactores y no sólo en la predicción de su performance. La revisión realizada y la formulación del modelo se presentan en el Capítulo IV.

La resolución del modelo se realizó considerando reacciones comunmente llevadas a cabo en estos reactores; la selección de las mismas se orientó de modo de verificar el modelo, comparando sus resultados con datos experimentales, y a fin de realizar el análisis para reactivo controlante en fase gaseosa o en fase líquida. Los resultados obtenidos y su análisis se detallan en el

Capítulo V.

A partir del análisis sistemático realizado, se encontró que resulta interesante poder establecer en que condiciones la influencia del mezclado, representada por medio del modelo de dispersión axial, influye sobre la performance de este tipo de reactores. En este sentido se desarrolló un criterio que permite establecer estas condiciones, el cual puede extenderse a otros sistemas cuyo comportamiento fluidodinámico pueda describirse mediante el modelo de dispersión axial. El desarrollo de este criterio y ejemplos de su aplicación al diseño y análisis de resultados de reactores trifásicos de lecho fijo, se presentan en el Capítulo VI.

CAPITULO II

II. PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO

El comportamiento de los reactores trifásicos de lecho fijo es complejo debido a las características hidrodinámicas que genera el flujo de las fases líquida y gaseosa sobre el lecho relleno, que influyen significativamente sobre el sistema reaccionante y sobre las etapas de transporte, las cuales son importantes en este tipo de reactores. En la Fig. II-1 se esquematizan los aspectos principales que se deben tener en cuenta para interpretar el comportamiento de estos reactores que incluyen: aspectos hidrodinámicos, fenómenos de transporte, su interacción y con el sistema de reacción.

Se presenta, a continuación, una breve descripción de estos aspectos, como así también de los procedimientos más usuales para la determinación y/o estimación de los parámetros que los caracterizan.

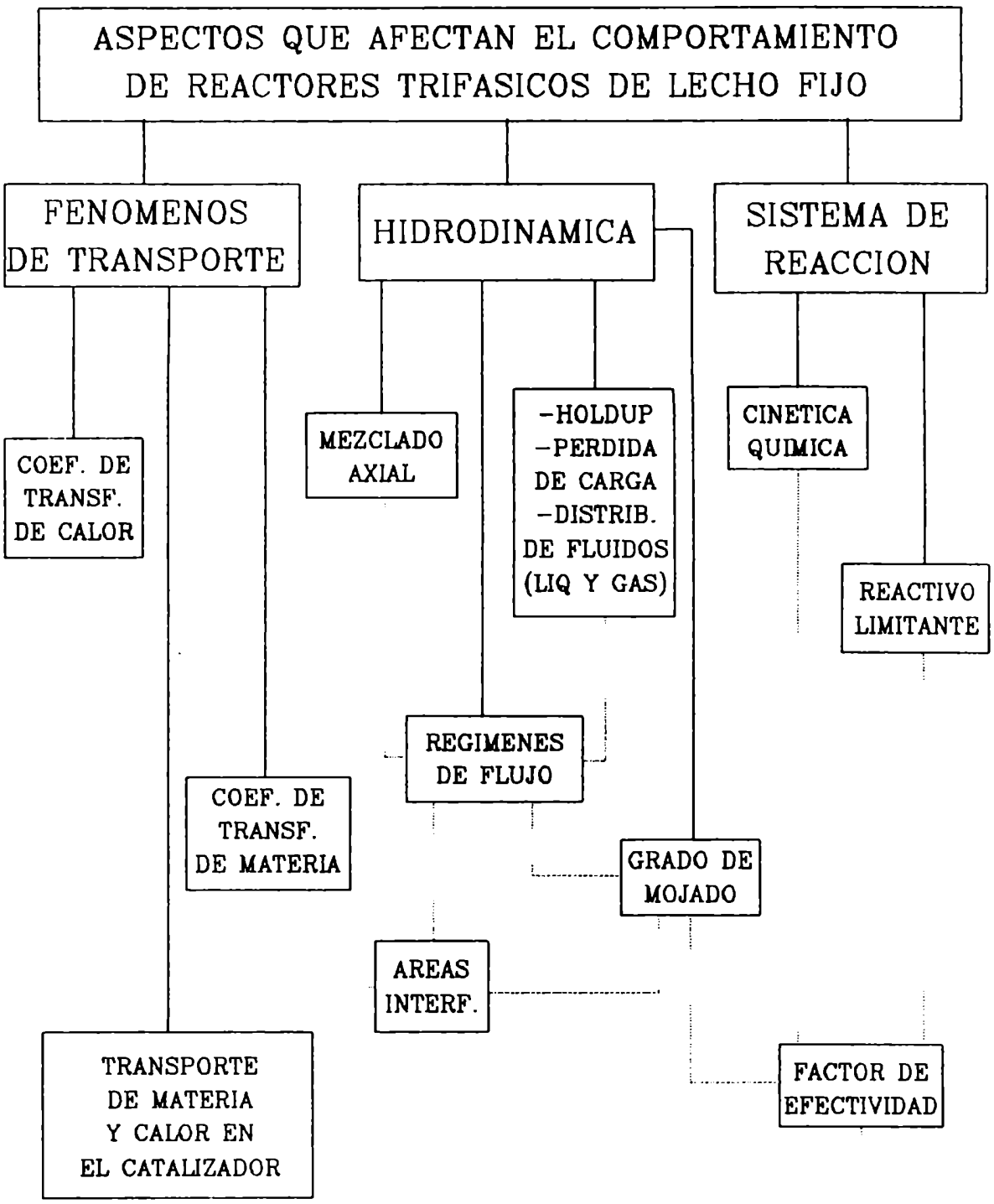
II.1. CARACTERISTICAS HIDRODINAMICAS DE LOS REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO

II.1.1. REGIMENES DE FLUJO

En los reactores trifásicos de lecho fijo las características hidrodinámicas y las etapas de transporte dependen fuertemente del régimen de flujo reinante, que es función de las velocidades del gas y del líquido, de las propiedades físicas de los mismos y del tamaño y geometría del relleno.

Al variar los caudales de las fases fluidas en la operación en cocorriente ascendente o descendente de reactores trifásicos de lecho fijo, se encuentran diversos regímenes de flujo

Fig.II-1


ASPECTOS QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO
FENOMENOS DE TRANSPORTE
HIDRODINAMICA
SISTEMA DE REACCION
COEF. DE TRANSF. DE CALOR
MEZCLADO AXIAL
-HOLDUP -PERDIDA DE CARGA -DISTRIB. DE FLUIDOS (LIQ Y GAS)
CINETICA QUIMICA
REACTIVO LIMITANTE
REGIMENES DE FLUJO
COEF. DE TRANSF. DE MATERIA
GRADO DE MOJADO
AREAS INTERF.
TRANSPORTE DE MATERIA Y CALOR EN EL CATALIZADOR
FACTOR DE EFECTIVIDAD

característicos de cada sentido de operación. El tipo de régimen de flujo prevaleciente en el reactor es de fundamental importancia ya que influye significativamente sobre los parámetros hidrodinámicos y de transporte, cuya evaluación resulta necesaria para predecir la performance de este tipo de reactores y, muy especialmente, para llevar a cabo cambios de escala.

Los regímenes de flujo se han clasificado en diversas formas en la bibliografía, basándose en observaciones visuales y en el análisis de datos experimentales obtenidos a partir de mediciones de pérdida de carga y coeficientes de transferencia de materia. En líneas generales, los regímenes de flujo existentes y sus principales características, para ambos sentidos de operación, son (Tosun, 1984; Gianetto y Silveston, 1986):

-Operación en cocorriente ascendente

a) "Bubble flow" o flujo de burbuja: este tipo de flujo se presenta a bajos caudales gaseosos y cualquier caudal de líquido; se caracteriza por la presencia de burbujas de gas aisladas entre sí que ascienden a través de la fase líquida continua. Algunos autores, basándose en mediciones experimentales de área interfasial gas-líquido, subdividen, a su vez, este régimen en dos zonas en función del rango del caudal gaseoso.

b) "Distorted bubble, surging, churn flow" o flujo de burbuja distorsionado o surgente: corresponde a bajos caudales de líquido y velocidades de gas mayores a las correspondientes al flujo burbuja. Se caracteriza por la coalescencia de las burbujas formando bolsones de gas que rodean varias partículas de relleno y gran turbulencia en la fase líquida.

c) "Pulse, slug flow" o flujo pulsante: se produce a elevados caudales de líquido y gas y se caracteriza por presentar alternativamente fracciones de flujo de muy diferente densidad que circulan a través del reactor. Algunos autores subdividen este régimen en pseudopulsante y pulsante; el primero corresponde a una zona de transición entre el flujo burbuja y el de pulsos totalmente desarrollados.

d) "Spray flow" o flujo spray: se alcanza a altos caudales de

gas y pequeñas velocidades de líquido; se caracteriza por la fase gaseosa continua con gotas de líquido aisladas y films de líquido que cubren el relleno.

-Operación en cocorriente descendente

a) "Trickle flow" o flujo continuo de gas: este régimen , por el cual se denominan a los reactores trifásicos de lecho fijo con flujo descendente reactores "trickle-bed" o de lecho a goteo, ocurre a bajas velocidades de líquido y gas. Se caracteriza porque el líquido se desliza tortuosamente sobre el relleno formando películas delgadas, algunos torbellinos y pequeñas gotas siendo el gas la fase continua. Las características del flujo de líquido pueden conducir a que el mojado del relleno y la retención de líquido en el reactor no sean uniformes.

b) "Transition, rippled o wavy flow": tiene lugar al aumentar el caudal de gas a bajos caudales de líquido. Se producen pulsos lentos como ondas en la base del reactor sin propagarse a lo largo del mismo, observándose torbellinos en el resto de la fase líquida.

c) "Pulse flow" o flujo pulsante: se produce a altas velocidades de líquido y gas. Se caracteriza por la presencia de porciones de distintas densidades en el reactor que se trasladan y suceden periódicamente en forma de pulsos. Cuanto mayor es la velocidad de las fases menor es la distancia entre pulsos.

d) "Bubble - dispersed bubble flow" o flujo de burbuja y disperso: ocurre a altas velocidades de líquido. Si la velocidad de gas es baja, se observan burbujas que atraviesan la fase continua de líquido presente en los espacios interparticulares. Al aumentar el caudal de gas, se encuentra una dispersión líquido-gas uniforme en todo el reactor.

e) "Spray flow" o flujo spray: tiene lugar a altos caudales de gas y pequeños caudales de líquido y presenta las mismas características que el flujo spray correspondiente a la operación en cocorriente ascendente.

Numerosos estudios de bibliografía tratan de establecer las condiciones de operación para las cuales se produce la transición

entre los distintos regímenes de flujo. La representación de los límites de transición en función de las condiciones de operación, las propiedades de los fluidos y las características geométricas del reactor y el relleno constituyen los denominados mapas de flujo. Se han presentado en la literatura diversos mapas, tanto para la operación con flujo descendente como ascendente (Turpin y Huntington, 1967; Specchia et al , 1974; Sato, 1974; Charpentier y Favier, 1975; Hirose, 1978; Fukushima y Kusaka, 1977-1979; Tosun, 1984). En particular, para la operación con flujo descendente, uno de los más utilizados en la bibliografía es el presentado por Tosun (1984) para sistemas no-espumantes y distintos fluidos líquidos y gaseosos. Asimismo, Tosun trató de unificar todas las zonas de transición y clasificar los regímenes de flujo sólo en dos categorías: de alta y baja interacción.

En flujo ascendente, tal como se ha descripto precedentemente, los regímenes de flujo se clasifican generalmente en cuatro grandes grupos aunque hay autores que subdividen o agrupan algunos de ellos (Turpin y Huntington 1967; Fukushima y Kusaka 1979). Para este sentido de operación, los mapas de flujo existentes en la bibliografía son escasos y además, presentan discrepancias significativas.

II.1.2. PERDIDA DE CARGA

La pérdida de carga es un parámetro de diseño importante que, en un lecho relleno, depende generalmente de las velocidades de los fluidos y de las características geométricas del relleno.

La pérdida de carga total en el caso de un lecho relleno y flujo bifásico se debe a la disipación de energía por fricción de las fases fluidas y, en particular para flujo ascendente, a la pérdida de carga estática que genera la altura de la columna de líquido. En general, la pérdida de carga por fricción se determina a partir de correlaciones.

Dos tipos de aproximaciones empíricas se han utilizado para correlacionar la pérdida de carga en reactores trifásicos con las

variables de operación como son las velocidades de líquido y de gas. En la primera, conocida como aproximación de Lockhart Martinelli, la pérdida de carga se correlaciona en términos de un aumento de la misma respecto de la que genera la circulación del gas a través del lecho. Es decir, se correlaciona ($\Delta P_{LG}/\Delta P_G$) vs la relación ($\Delta P_L/\Delta P_G$) que corresponde a las pérdidas de carga de los sistemas bifásicos correspondientes (líquido-sólido y gas-sólido). La segunda aproximación se basa en medir únicamente la resistencia al flujo de la fase gaseosa y fue desarrollada para regímenes de baja interacción. En este caso, los datos experimentales obtenidos se han correlacionado siguiendo la expresión formal de la ecuación de Ergun. Las principales correlaciones existentes en bibliografía, tanto para flujo ascendente como descendente se resumen en las Tablas II-1a y b.

Para flujo ascendente, la pérdida de carga a altas velocidades de las fases fluidas es muy similar a la correspondiente a flujo descendente pues la influencia de la gravedad es mínima. A bajos caudales de ambos fluidos, la pérdida de carga se debe principalmente al peso de la columna de líquido en el reactor.

TABLA II-1a Correlaciones de pérdida de carga para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{OL} (cm/seg)	u_{OG}	Relleno y sistema.-
* Larkins et al (1961) $\log \frac{\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG}}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{L} + \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{G}} = \frac{0,416}{0,666 + (\log(\chi))^2}$ $\chi = \left(\frac{\Delta P_L}{\Delta P_G}\right)^{0,5}$; $0,05<\chi<30$			-anillos Raschig de 9mm. esferas de 3 y de 9 mm. -aire/agua o CMC o etilenglicol gas/kerosene
* Turpin y Huntington (1967) $f_{LG} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG} \frac{d_e . g}{2.u_{OG}^2.\rho_{G1}}$; $d_e = \frac{\varepsilon . V_p}{(1-\varepsilon).A_p}$ $\ln(f_{LG}) = 8,0 - 1,12.\ln(\bar{Z}) - \ldots$ $\ldots - 0,0769.(\ln(\bar{Z}))^2 + 0,0152.(\ln(\bar{Z}))^3$ $\bar{Z} = \left(\frac{Re_G^{1,167}}{Re_L^{0,767}}\right)\left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\right)^{0,90}$; ρ_{G1} :densidad del gas en el tope	0,65-5,4	1,5-5	-partículas de alúmina de 7,5 a 8,1 mm. -aire/agua; otros fluidos tales -que $\mu_L \leq 19$cp -dc=5; 10 y 15cm -Z=213cm
* Saada (1972) -Si $Re_G \geq Re_G^*$; two phase pore flow: $\frac{1}{g.\rho_L}\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG} = 0,027\ Re_L^{0,35} Re_G^{0,51} \left(\frac{dp}{dc}\right)^{-1,15}$ -Si $Re_G < Re_G^*$; single phase pore flow: $\frac{1}{g.\rho_L}\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG} = 0,024\ Re_L^{0,60} Re_G^{0,39} \left(\frac{dp}{dc}\right)^{-1,1}$ $Re_G^* = 0,44\ Re_L^2 \left(\frac{dp}{dc}\right)^{0,38}$	0,1-40	5-25	-esferas de vidrio de 0,5; 1 y 2,1mm -aire/agua -dc=45mm -Z=400cm
* Colquhoun-Lee y Stepanek (1978) $\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG} = \frac{\varepsilon}{u_{OL} + u_{OG}} \left[E_L + B.\beta_{LG}\left(\frac{u_{OL}}{1-\beta_{LG}}\right)^2 \times \ldots\right.$ $\left.\ldots \times \left(1-\frac{u_{OL}}{u_{OG}}\right)^2\right] \left[1+\beta_{LG}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\left(\frac{u_{OG}}{u_{OL}}\right)^3 - 1\right)\right]$ $[u_{OL}]$:m.s^{-1} ; $E_L = \left(\frac{u_{OL}}{1-\beta_{LG}}\right)\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_L$ $B = 6,09\times10^{12}$ para cilindros y $4,07\times10^{12}$ para esferas	Re_L 16,8 - - 898	Re_G 0 - 196	-cilindros y esferas de cerámica no vidriada de 6mm -N_2/solución acuosa de $[Fe(CN)_6]^{3-}$/ $[Fe(CN)_6]^{4-}$

TABLA II-1b Correlaciones de pérdida de carga para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Larkins et al (1961) $\log \frac{\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG}}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_L + \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_G} = \frac{0,416}{0.666 + (\log(\chi))^2}$ $\chi = \left(\frac{\Delta P_L}{\Delta P_G}\right)^{0,5}$; $0,05<\chi<30$			-anillos Raschig de 9mm. esferas de 3 y de 9 mm. -aire/agua o CMC o etilenglicol gas/kerosene
* Turpin y Huntington (1967) $f_{LG} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG} \frac{d_e . g}{2.u_{oG}^2 . \rho_{G1}}$; $d_e = \frac{\varepsilon . V_p}{(1-\varepsilon).A_p}$ $\ln(f_{LG}) = 7,96 - 1,34.\ln(\bar{Z}) + \ldots$ $\ldots + 0,0021.(\ln(\bar{Z}))^2 + 0,0078.(\ln(\bar{Z}))^3$ $\bar{Z} = \left(\frac{Re_G^{1,167}}{Re_L^{0,767}}\right)\left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\right)^{0,90}$; ρ_{G1}: densidad del gas en el tope	0,65-5,4	1,5-5	-partículas de alúmina de 7,5 a 8,1 mm. -aire/agua; otros fluidos tales que $\mu_L \leq 19$cp -dc=5; 10 y 15cm -Z=213cm
* Sato et al (1974) $\log \frac{\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG}}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_L + \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_G} = \frac{0,70}{1+ (\log(\chi/1,2))^2}$ $\chi = \left(\frac{\Delta P_L}{\Delta P_G}\right)^{0,5}$; $0,1\leq\chi\leq20$			-esferas de vidrio de 2,6 a 24,3mm. -aire/agua
* Specchia y Baldi (1977) $\ln(f_{LG}) = 7,82 - 1,3.\ln(\bar{Z}/\psi^{1,1}) - \ldots$ $\ldots - 0,0573.(\ln(\bar{Z}/\psi^{1,1}))^2$ válida para líquidos espumantes; f_G ; ρ_{G1}; de y $\bar{Z}$ tienen el mismo significado que en la correlación de Turpin y Huntington (1967). $\psi = \frac{\sigma_W}{\sigma_L}\left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^2\right)^{0,33}$	0,16-2,5	1,1-246	$-1\leq\mu_L\leq5$cp $-0,81\leq\rho_L\leq1,07$g/ml $-27\leq\sigma_L\leq72$ g/s^2 $-0,7\times10^{-4}\leq\rho_G\leq1,2\times10^{-3}$g/ml

II.1.3. EFICIENCIA DE MOJADO DE LA FASE SOLIDA

Uno de los factores más importantes en la operación de reactores trifásicos de lecho fijo, especialmente para equipos de escalas laboratorio y banco operados en cocorriente descendente, es el grado de mojado del sólido por el líquido, ya que las áreas interfaciales y la velocidad de reacción dependen significativamente del mismo. Además, cuando el sólido es catalítico, se modifica también el factor de efectividad (Lemcoff et al, 1988).

Para partículas porosas, se pueden distinguir dos tipos de mojados: mojado de la superficie interna del catalizador y mojado externo. En general, debido a las fuerzas capilares, los poros de los catalizadores están totalmente llenos de líquido, excepto en el caso de reacciones altamente exotérmicas donde el calor generado puede ocasionar la evaporación del mismo.

La fracción de la superficie externa de los catalizadores cubierta por el líquido se denomina "eficiencia de mojado externa". Un mojado incompleto de las pastillas de catalizador, particularmente para flujo descendente, puede resultar a partir de:

- una mala distribución radial del líquido ocasionada por un diseño ineficiente del distribuidor del mismo;
- una baja relación entre el diámetro de reactor y el de partícula, que puede inducir la canalización del líquido por caminos preferenciales;
- una carga de líquido muy baja;
- una tensión superficial del líquido muy elevada.

Se han empleado diversos métodos para la determinación experimental de la eficiencia de mojado externa. Satterfield (1975) sugirió obtenerla como la relación entre la constante cinética aparente de una reacción de primer orden llevada a cabo en un reactor trickle bed y la que se mide si dicha reacción se realiza en un reactor lleno de líquido. Colombo et al (1976) utilizaron la relación entre las difusividades efectivas de un trazador obtenidas en ambos tipos de reactores. Otro método de medida fue propuesto y

utilizado por Specchia et al (1978), quienes determinaron la eficiencia de mojado externa a partir de la disolución de pellets de anhídrido ftálico en una solución buffer. Más recientemente, los valores de "f" se evaluaron a partir de mediciones de velocidad de una reacción modelo en un reactor trickle bed (Herskowitz et al, 1979).

En general, todos los estudios coinciden en que la eficiencia de mojado externa aumenta con la velocidad de líquido hasta alcanzar el mojado completo (f=1). También puede incrementarse al disminuir el diámetro de las partículas o la tensión superficial del líquido o al aumentar la viscosidad del mismo. Sin embargo, los estudios realizados hasta el presente, no cubren un amplio espectro de propiedades de los fluidos, geometría del sistema y condiciones de operación; ésto se refleja en el tipo de correlaciones obtenidas, donde la eficiencia de mojado suele aparecer sólo como una función de algunas de las variables de las cuales depende, generalmente la velocidad superficial de líquido. Un resumen de las correlaciones presentadas en la bibliografía se encuentra en la Tabla II-2.

TABLA II-2 Correlaciones de eficiencia de mojado en reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{OL} (cm/seg)	u_{OG}	Relleno y sistema.-
* Onda et al (1967) $f=1-exp\left\{-1,45Re_L^{0,1}\,Fr_L^{-0,05}\,We_L^{0,2}\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0,75}\right\}$	Re_L 0,04- -500		-anillos Raschig de 8; 17; 25 y 35 mm. esferas de 12,7 y 25,4 mm.
* Crine et al (1980) - para $0\leq(u_{OL}/u_{OLm})\leq1$: $f=1,961\frac{u_{OL}}{u_{OLm}}-1,275\left(\frac{u_{OL}}{u_{OLm}}\right)^2-1,598\left(\frac{u_{OL}}{u_{OLm}}\right)^3+$ $+3,326\left(\frac{u_{OL}}{u_{OLm}}\right)^4-1,417\left(\frac{u_{OL}}{u_{OLm}}\right)^5$ - para $(u_{OL}/u_{OLm})>1 \Longrightarrow f=1$ u_{OLm}: velocidad mínima para que f=1			
* Mills y Dudukovic (1984) $f=0,992.u_{OL}^{0,146}.d_p^{-0,067}$	$L\cong$ 0,2-5 $Kg/m^2.s$	$G\times10^3\cong1,1$ a $2Kg/m^2$.	
* Herskowitz (1985) $f=0,961+0,0739.ln(u_{OL})$; $[u_{OL}]$:cm/s	0,02-1	$G\cong1,5\times10^{-3}$ $Kg/m^2.s$	
* Burghardt et al (1990) - para trickle-flow: $f=3,38\,Re_L^{0,222}\,Re_G^{-0,89}\,Ga_L^{-0,512}$ ó $f=0,0381\,L^{0,222}\,G^{-0,89}\,d_P^{-0,979}$	0,165 - -0,72	6-76	-partículas de 0,9 a 3,4mm. -μ_L=0,35cp -ρ_L=666,5Kg/m^3 -N_2/n-hexano
* Ring y Missen (1991) $f=1-exp\{-6,34\,u_{OL}^{0,695}\}$	0,014 - - 0,083	0,57 (CNTP)	-partículas de catalizador de HDS de 2,2mm -330°≤T≤370°C -H_2/gas-oil de μ_L= 0,36cp -P= 100atm -dc= 2,5cm -Z=51cm

II.1.4. RETENCION DE LAS FASES FLUIDAS (HOLDUP DE LIQUIDO Y DE GAS)

Dada la complejidad involucrada en la resolución de los balances de cantidad de movimiento de reactores trifásicos como para poder predecir que fases estarán presentes en cada punto de los mismos, se han definido parámetros que caracterizan la hidrodinámica del reactor; éstos influyen sobre su comportamiento y pueden determinarse experimentalmente aplicando modelos de flujo apropiados.

El tiempo medio de residencia de una fase, que influye sobre el grado de conversión en reactores multifásicos, particularmente en los no catalíticos, está directamente relacionado con uno de estos parámetros: la retención o el holdup de la fase correspondiente. Además, la pérdida de carga y el grado de mojado de las partículas también están relacionados con el holdup.

En general, la retención de una fase se define como la fracción que la misma ocupa del volumen total del reactor; es decir:

$$h_{tF} = \frac{\text{volumen de la fase F}}{\text{volumen del reactor}}$$

Si se divide el holdup por la porosidad del lecho, se obtiene el volumen de una fase por unidad de volumen vacío de reactor y a ésto se lo conoce como "saturación":

$$\beta_{tF} = h_{tF} / \varepsilon$$

En reactores trifásicos de lecho fijo rellenos con partículas porosas, el volumen total de una fase fluida se reparte entre el interior de las partículas, llenando los poros del catalizador y el exterior, ocupando los intersticios entre las mismas. A su vez, en el exterior se pueden encontrar dos fracciones de dicha fase, una que puede fluir libremente a través del relleno (h^{d}_{Fext}) y otra que puede quedar retenida en los puntos de contacto entre las partículas y que es importante especialmente para la fase dispersa (h^{s}_{Fext}). En consecuencia, el holdup total de una fase "F" se

expresa como:

$$h_{tF} = h_{Fint} + (h^{d}_{Fext} + h^{e}_{Fext}) \qquad \text{(II-1)}$$

Cuando las partículas no son porosas $h_{Fint} = 0$ y, en consecuencia, para la fase líquida: $h_{tL} = h^{d}_{L} + h^{e}_{L}$, donde se suprime el subíndice "ext" para simplificar la notación.

El holdup interno puede ser menor que el volumen de poros debido a una mala distribución radial o a una vaporización del líquido cuando se trabaja con reacciones altamente exotérmicas. Sin embargo, hay evidencia experimental de que en la mayoría de los casos, las fuerzas capilares determinan que los poros del catalizador se encuentren totalmente llenos de líquido.

El holdup estático resulta de un balance entre las fuerzas de tensión superficial y los efectos gravitatorios y depende fuertemente del tipo y dimensión del relleno y de la naturaleza del líquido, por lo que se correlaciona en general en función del número de Eötvos ($Eö = \frac{\rho_L \cdot g \cdot d_P^2}{\sigma_L}$).

Experimentalmente existen varias formas de obtener la retención de la fase líquida. Una de ellas, para determinar el holdup dinámico, se realiza cortando bruscamente el flujo de las fases y pesando el líquido que drena libremente del equipo. Luego, conocido el peso de la columna, se descuenta el del líquido drenado y el del relleno y se obtiene el holdup estático. Otra forma de determinación es a partir de las curvas de DTR de la fase líquida, pues el tiempo medio de la curva es:

$$\tau_m = \frac{\text{volumen de la fase líquida}}{\text{caudal de la fase líquida}} = \frac{V_{reactor} \cdot h_{tL}}{Q_L} \qquad \text{(II-2a)}$$

$$\longrightarrow \qquad h_{tL} = \frac{Q_L \cdot \tau_m}{V_{reactor}} \qquad \text{(II-2b)}$$

Hofmann (1978) objetó la determinación del holdup dinámico y estático por el método de libre drenado, pues el holdup estático disminuye significativamente al aumentar la velocidad de líquido y, en consecuencia dichas mediciones conducirían a estimaciones de un

holdup residual y uno de libre drenado que no tendrían demasiado sentido en el diseño de estos reactores.

Básicamente, se encuentran en la bibliografía dos formas comunes de correlacionar la retención dinámica y total de líquido con las variables operativas como se puede observar en la Tabla II-3 para flujo descendente. Algunos autores correlacionan en función de las velocidades de los fluidos, de sus propiedades físicas y de parámetros del relleno. Otros, basados en una analogía con el flujo bifásico en cañerías, utilizan el parámetro de Lockhardt-Martinelli como la variable de la correlación.

Para las correlaciones de flujo ascendente se han utilizado criterios análogos; las mismas se presentarán en el Capítulo III (sección III.3.2.3) con el fin de compararlas con los resultados obtenidos en este trabajo.

TABLA II-3 Correlaciones de retención de líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas		Relleno y sistema.-
* Otake y Okada (1953) $\frac{h_{dL}}{\varepsilon} = 1{,}295 . Re_L^{0,670} . Ga_L^{-0,44} . (a_p d_p)$	Re_L 10-2000	——	-esferas de 6,4 á 22 mm; anillos Raschig de ≅13mm sólidos quebrados de 25,4mm -aire/agua
* Larkins et al (1961) $\log\left(\frac{h_{dL}}{\varepsilon}\right) = -0{,}774+0{,}525\log\chi-0{,}109(\log\chi)^2$ $\chi = \left(\frac{\Delta P_L}{\Delta P_G}\right)^{0,5}$; $0{,}05<\chi<30$			-anillos Raschig de 9mm. esferas de 3 y de 9 mm. -aire/agua o CMC o etilenglicol gas/kerosene
* Turpin y Huntington (1967) $\frac{h_{dL}}{\varepsilon} = 0{,}132 \left(\frac{L}{G}\right)^{0,24} -0{,}017$	$L(\frac{g}{cm^2 h})$ 2400- -20000	$G\ (\frac{g}{cm^2 h})$ 8-2400	-partículas de alúmina de 7,5 a 8,1 mm. -aire/agua.
* Hochman y Effron (1969) $h_{dL} = 0{,}00445 . \left(\frac{Re_L}{(1-\varepsilon)}\right)^{0,76}$	Re_L 8-68	Re_G 0-23	-esferas de vidrio 4,8 mm. -N_2/metanol
* Specchia y Baldi (1977) $h_{dL}=h_{do}\left(\frac{\rho_L g+\Delta P_{LG}}{\rho_L g}\right)^{-0,42}$ $\frac{h_{do}}{\varepsilon}=3{,}86 . Re_L^{0,545} . Ga_L^{-0,42} \left(\frac{6(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^{0,65}$	$u_{OL}=$ < 3cm/s	$u_{OG}=$ < 109cm/s	-esferas de vidrio de 6 mm. cilindros de 2,7 y 5,4 mm. anillos Raschig de 6,4; 10,3 y 22 mm. -aire/agua o aire/glicerol

TABLA II-3 Correlaciones de retención de líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente (continuación)			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{OL} (cm/seg)	u_{OG}	Relleno y sistema.- aire/glicerol
* Clements y Schmidt (1980) $\frac{h_{dL}}{\varepsilon} = 0,111 \left(\frac{We.Re_G}{Re_L}\right)^{-0,15}$	0,067- -6,97	1,27-130	-extrudados de 1; 1,9 y 3,4mm. -aire/aceite de siliconas.
* Rao et al (1983) $h_{tL} = 0,45 \left(\frac{Re_L}{Re_G}\right)^{0,20} . d_P^{1/3}$	Re_L 55-1070	Re_G 33-1990	
* Stegmüller (1986) $h_{dL} = 26,3\ Re_L^{0,58}\ Ga_L^{-0,56}$	0,029 - - 0,78	4,33	-esferas de vidrio de 5mm y cilindros de PVC de 5×5mm. -aire/agua o soluciones de azúcar; $1 \leq \mu_L \leq 5$cp. -dc=7cm -Z=120,5cm
* Ring y Missen (1991) $h_{dL} = 0,662\ u_{OL}^{0,679}$	0,014 - - 0,083	0,57 (CNTP)	-partículas de catalizador de HDS de 2,2mm -330°≤T≤370°C -H_2/gas-oil de μ_L= 0,36cp -P= 100atm -dc= 2,5cm -Z=51cm

II.1.5. MEZCLADO DE LAS FASES FLUIDAS

El mezclado en un reactor puede clasificarse convencionalmente en dos tipos: macromezclado, el cual tiene en cuenta los tiempos de residencia de los elementos de fluido en el reactor y micromezclado, que considera la comunicación entre los distintos elementos de fluido.

El micromezclado es función del tiempo que los elementos de un fluido que ingresan a un reactor están en contacto con los que se encontraban dentro del mismo y depende fuertemente de las propiedades físicas del fluido considerado y de su estado de agregación. Las dos condiciones extremas de micromezclado son: fluido totalmente segregado y microfluido.

El macromezclado da información acerca del tiempo que los elementos de fluido permanecen en el reactor. Esta información puede determinarse a partir de las llamadas curvas de distribución de tiempos de residencia (DTR). Para obtener estas curvas se recurre generalmente a las técnicas de estímulo-respuesta utilizando trazadores. Este tipo de experiencias se basa en la aplicación de un determinado estímulo al sistema, que en general consiste en la inyección de cierta masa de un trazador en algún punto cercano a la entrada del reactor, y en el análisis del comportamiento del mismo frente al estímulo aplicado. En particular, para reactores trifásicos de lecho fijo, estas curvas permiten evaluar cuantitativamente el grado de macromezclado en cada fase fluida así como de la retención de cada una de ellas.

A partir de las curvas de DTR, y a fin de cuantificar la información que proveen las mismas, se proponen modelos de flujo para representar el comportamiento fluidodinámico del sistema en estudio. Un modelo de flujo es una descripción matemática del macromezclado basada en ciertas suposiciones que pueden inferirse a partir del análisis de las características del sistema considerado y de las curvas de DTR del mismo. Los dos modelos más conocidos, que representan casos extremos de macromezclado en un reactor de flujo continuo son el modelo de flujo pistón (FP) y el modelo de

mezclado perfecto (MP). El primero supone que no existe mezclado en la dirección axial y que el mezclado en la dirección radial es completo; en consecuencia, todos los elementos de fluido dentro del reactor se desplazan a igual velocidad y tienen igual tiempo de residencia. En el caso del modelo de MP, se supone que el mezclado dentro del reactor es total, de tal manera que la concentración es la misma en cualquier punto dentro del reactor e igual a la de salida.

Sin embargo, el macromezclado en numerosos reactores reales no puede describirse correctamente a través de estos casos extremos. En consecuencia, se han desarrollado modelos de flujo más complejos, que incorporan parámetros característicos que se determinan por ajuste con las curvas de DTR obtenidas para el sistema en estudio. Los modelos más simples involucran un solo parámetro, mientras que al aumentar la complejidad de los mismos se incrementa el número de parámetros de ajuste. A medida que ésto ocurre, el ajuste con los resultados experimentales de DTR generalmente mejora por razones estadísticas, pero su aplicación se torna más difícil e imprecisa para la simulación y el diseño de reactores.

A raíz de que el mezclado influye significativamente sobre la performance de los reactores trifásicos de lecho fijo, se han realizado numerosos estudios de DTR en este tipo de reactores, en los cuales se han considerado diversos modelos de flujo para caracterizar el comportamiento de las fases fluidas (Shah, 1979). Una descripción breve de los más utilizados se presenta en el apéndice A1. De éstos, el más difundido y que generalmente se emplea es el modelo de dispersión axial.

Dada la complejidad involucrada en las mediciones de distribución de tiempos de residencia en la fase gaseosa en reactores trifásicos de lecho fijo, especialmente para la operación en cocorriente ascendente, son escasos los trabajos realizados en este tema y, los que se han publicado, interpretan los resultados exclusivamente con el modelo de dispersión axial. En este sentido, para reactores trickle bed, Hochman y Effron (1969) correlacionaron

el número de Péclet de la fase gaseosa en función de las variables de operación según:

$$Pe_G^p = 1,8\ (Re_G')^{-0,7}\ 10^{-0,005\ Re_L'} \qquad (II-3)$$

donde $Re_F' = Re_F/(1-\varepsilon)$. Para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente, el único trabajo conocido sobre este tema considera el modelo de dispersión axial (Boxkes, 1973). A pesar de la gran dispersión de los resultados obtenidos, éstos se correlacionaron de acuerdo a la siguiente expresión:

$$(\mathcal{D}ax/\nu)_G = 602\ Re_G^{0,55}\ Re_L^{0,15} \qquad (II-4)$$

Para caracterizar el comportamiento fluidodinámico de la fase líquida en reactores trifásicos de lecho fijo se han aplicado varios modelos de flujo. Para flujo descendente, los más empleados son los modelos de dispersión axial y de flujo cruzado de dos parámetros, mientras que el primero es el que más se ha aplicado para flujo ascendente.

Para reactores trickle-bed se encuentran diversas correlaciones del número de Péclet de la fase líquida en función de las variables de operación (Tabla II-4); sin embargo, los valores que predicen las mismas difieren significativamente según el método de análisis empleado para la evaluación de este parámetro a partir de los resultados experimentales (Michell y Furzer, 1972). Las correlaciones existentes para reactores con flujo ascendente son escasas y, en algunas de ellas, el número de Peclet es una función compleja de otros parámetros hidrodinámicos. La gran mayoría de los trabajos realizados hasta el presente se ha restringido al sistema aire-agua como fluidos modelos.

También se ha estudiado el mezclado radial de líquido, encontrándose que, para flujo descendente se puede considerar que el mismo es total si la relación entre los diámetros de reactor y de partícula superan un determinado valor (Herskowitz y Smith, 1983). En el caso de flujo ascendente, la dispersión radial es siempre bastante mayor que la axial, cualquiera sea la relación de diámetros de reactor a partícula. Dicha dispersión es máxima en el

régimen de flujo de burbuja (Nakamura et al, 1983), encontrándose que las concentraciones de un trazador son prácticamente uniformes en toda la sección transversal del reactor.

Dado que la determinación de parámetros hidrodinámicos de la fase líquida, saturación de líquido y parámetros que caracterizan el grado de mezclado, en reactores trifásicos de lecho fijo para el modo de operación ascendente es uno de los principales objetivos de este estudio, los trabajos realizados hasta el presente en este área temática se revisan detalladamente en el Capítulo III.

TABLA II-4 Correlaciones de número de Péclet de líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Sater y Levenspiel (1966) $Pe_L^P = \frac{u_{oL} \cdot d_p}{\mathcal{D}ax} = 7,58 \times 10^{-3} Re_L^{0,709}$			
* Hochman y Effron (1969) $Pe_L^P = 0,034 . Re_L'^{0,5} . 10^{0,009 \times Re_G'}$ $Re_F' = Re_F/(1-\varepsilon)$	Re_L 8-68	Re_G 0-23	-esferas de vidrio de 0,48 cm -N_2/metanol
* Furzer y Michell (1970) $Pe_L^P = 4,3 \left(\frac{Re_L}{h_{dL}}\right)^{0,4} . Ga_L^{-1/3}$			-anillos Raschig de 1/4" -aire/agua
* Michell y Furzer (1972) $\frac{Pe_L^P}{\varepsilon} = 1,00 \left(\frac{Re_L}{\varepsilon}\right)^{0,7} . Ga_L^{-0,92}$	$\frac{Re_L}{\varepsilon}$ 50-8000		-anillos Raschig de 0,635 y de 5,1 cm. anillos Lesing de 2,54 cm. -aire/agua.
* Buffham y Rathor (1978) $Pe_L^P = 0,45\ Fr_L^{0,27}$; $Fr_L = \frac{Re_L^2}{Ga_L}$			-aire/soluciones de azucar de μ_L= 1 a 7,5cp.
* Kobayashi et al (1979) $Pe_L^P = 60 \left[\frac{Re_L}{h_{tL}\left(1+\frac{4d_p}{(6d_p(1-\varepsilon))}\right)}\right]^{0,69} . Ga_L^{-0,79}$			-esferas de 0,22 y de 0,37 cm. -aire/soluciones acuosas de glicerina.
* Stegmüller (1986) $Pe_L^P = 2,3\ Re_L^{0,26}\ Ga_L^{-0,21}$	0,029 - - 0,78	4,33	-esferas de vidrio de 5mm y cilindros de PVC de 5×5mm. -aire/agua o soluciones de azúcar; $1 \leq \mu_L \leq 5$cp. -dc=7cm -Z=120,5cm

II.2. ETAPAS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO

Cuando se lleva a cabo una reacción gas-líquido en un reactor trifásico de lecho fijo, varias etapas de transporte pueden influir significativamente sobre la velocidad global de la reacción.

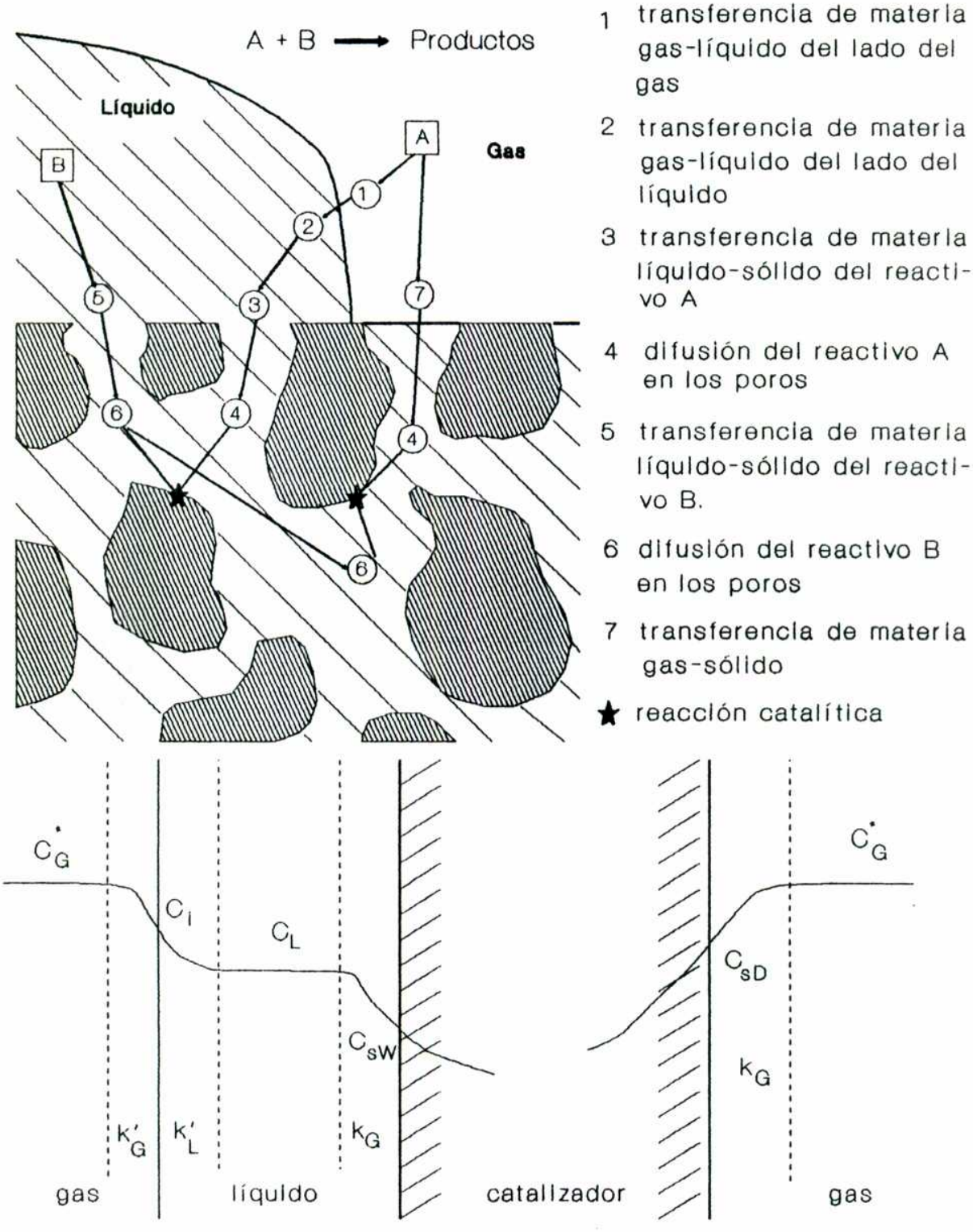
Aún si el sólido que conforma el lecho no es un catalizador, los reactivos deben coincidir en una fase para poder reaccionar. En estos casos, el sólido cumple la función de incrementar la transferencia de materia entre fases por aumento de la turbulencia y, especialmente, del área interfasial gas-líquido. Si la reacción es catalizada por el sólido y más aún si éste es poroso, se deben cumplir una serie de etapas de transporte para que ocurra la reacción. En la Fig. II-2 se esquematizan estas etapas para un catalizador con mojado interno total y cuya superficie externa está parcialmente mojada; se representan también, en la misma figura, perfiles cualitativos de concentración de un reactivo en las tres fases.

En la zona externa mojada, el reactivo gaseoso se transfiere inicialmente a la fase líquida y luego a través de dicha fase junto con el reactivo líquido hacia la superficie del catalizador. Posteriormente, ambos reactivos difunden hacia el interior del catalizador reaccionando simultáneamente en los sitios catalíticos; en cambio, en la zona seca, la fase gaseosa está en contacto directo con la pastilla de catalizador.

II.2.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LIQUIDO

Los parámetros que caracterizan esta transferencia son los coeficientes de transporte gas-líquido del lado del gas y del líquido y el área interfasial gas-líquido. Estos parámetros dependen de las condiciones de flujo y de la naturaleza del relleno tanto para la operación con flujo descendente como ascendente. Experimentalmente, los mismos se determinan por distintos métodos;

Fig.II-2.Etapas de transporte en un sistema catalítico trifásico.



algunas técnicas utilizadas son (Ramachandran y Chaudhari, 1983):

i) absorción o desorción física en estado estacionario de una substancia parcialmente soluble en el líquido. Los sistemas que generalmente se usan para estas determinaciones son O_2 ó CO_2 en agua;

ii) absorción con reacción química en el líquido en condiciones tales que el proceso esté controlado por la transferencia gas-líquido. Se utiliza generalmente absorción de CO_2 en soluciones buffer de carbonato-bicarbonato

iii) utilizar valores de velocidad de reacciones llevadas a cabo en reactores trifásicos de lecho fijo en condiciones para las cuales las mismas estén controladas por la transferencia gas-líquido. En este caso, es necesario conocer la velocidad de transferencia líquido-sólido y la cinética de la reacción. En general, se consideran reacciones de hidrogenación sobre catalizadores metálicos soportados.

Los métodos anteriores normalmente conducen a valores agrupados del coeficiente de transferencia de materia correspondiente por el área interfasial. Sin embargo, puede resultar conveniente disponer de estos valores en forma independiente, ya que, en general, los coeficientes y el área interfasial presentan distinta dependencia con las variables de operación. Para determinar el área, se han utilizado comunmente técnicas fotográficas a partir de las cuales se establece el diámetro promedio de las burbujas y luego el área conociendo la retención de gas y suponiendo burbujas esféricas. Esta técnica también puede emplearse para determinar la distribución de tamaño de burbujas en un reactor pero consume mucho tiempo y normalmente provee valores locales en la zona próxima a la pared del reactor.

Se utilizan también métodos químicos para determinar el área interfasial gas-líquido mediante reacciones para las cuales se conoce la cinética y el coeficiente de difusión del reactivo que se absorbe. En general, este método conduce a valores de área interfasial elevados porque las ecuaciones planteadas para la velocidad global de la reacción pueden no ser aplicables en todas

las posiciones del reactor.

A partir de la medición de estos parámetros, por alguno de los métodos descriptos, se han desarrollado diversas correlaciones para su estimación para flujo en cocorriente ascendente y descendente, las que se detallan en las Tablas II-5(a, b y c) y II-6(a, b y c).

TABLA II-5a Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa gas-líquido del lado del líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente.

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{OL} (cm/seg)	u_{OG}	Relleno y sistema.-
* Specchia et al (1974) $\frac{k_L'.\varepsilon}{u_{OL}} = 7,96\times10^{-3}\left(\frac{\Delta P_{LG}.g.\varepsilon}{a_p.\rho_L.u_{OL}^2}\right)^{0,275}$ ... $- 9,41\times10^{-3}$	0,25-4,3	14-221	-esferas de vidrio, Berl saddles y anillos Raschig cerámicos de 6mm. Agua/aire. dc= 8cm
* Goto et al (1975) los datos coinciden con la correlación anterior.	0,04-1	0,2-0,4	
* Alexander y Shah (1976) $k_L'.a_{LG} = \alpha.(u_{OL})^{\beta}.(u_{OG})^{\gamma}$ α,β y γ dependen del relleno	0,09-0,6	0,15-3,1	-soportes de catalizadores de 7 tamaños distintos. -N_2/agua -dc= 6cm
* Ohshima et al (1976) $k_L'a_{LG} = f_P.h_{dG}$; f_P depende del d_P	1-6	0,5-6	-esferas de vidrio de 0,1; 0,284 y 0,43cm. -aire/solución acuosa de sulfito de sodio.
* Fukushima y Kusaka (1979) $\frac{k_L'.d_P}{\mathcal{D}_L} = 5\times10^2.\frac{A_P}{d_P^2}.Re_G^{0,2}.Re_L^{0,33}.Sc^{1/2}$	Re_L 10-600	Re_G 25-1500	-esferas cerámicas de 1,27 y 2,54 cm. -aire/solución 0,5M de Na_2SO_4. dc= 10 y 15cm
* Kirrillov y Orgarkov (1980) $\frac{k_L'}{\mathcal{D}_L}\left(\frac{\sigma_L}{\rho_L.g}\right)^{0,5} = 2,3\times10^2\left(\frac{A_P^{0,5}}{V_P^{0,33}}\right)Re_L^{0,33}Re_G^{0,18}$	Re_L < 1000	Re_G < 200	

TABLA II-5b Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa gas-líquido del lado del gas para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Mashelkar y Sharma (1970) $k'_G = 2{,}04\times10^{-5}\ u_{oG}^{0{,}1875}$ [mol/m^2 atm.s]	0,1-0,5	10-40	-sin relleno, columna de burbujeo. -dc= 6,6-10cm
* Botton et al (1980) $k'_G = 0{,}025\ u_{oG}^{0{,}75}$ [mol/m^2 atm.s]	0,063-5	20-135	-sin relleno, columna de burbujeo. -dc= 7,5cm -Z = 81cm

TABLA II-5c Correlaciones de área interfasial gas-líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Specchia et al (1974) $\frac{a_{LG}}{a_p} = 0{,}29\left[\Delta P_{LG}\ \frac{\varepsilon}{a_p}\right]^{1{,}17} + 0{,}61$	0,25-4,3	14-221	-esferas de vidrio, Berl saddles y anillos Raschig de 6mm. Aire-agua.
* Fukushima y Kusaka (1979) $\frac{a_{LG}.dp}{(1-h_{tL}/\varepsilon)} = \alpha.Re_L^m.Re_G^n.\left(\frac{dp}{dc}\right)^q$ α,m,n y q dependen del régimen de flujo.	Re_L 10-600	Re_G 25-1500	-esferas cerámicas de 12,7 y 25,4mm. -aire/solución 0,5M de Na_2SO_4. -dc= 10 y 15cm
* Kirrillov y Orgarkov (1980) -Para Re_L<200 y Re_G<500: $\left(\frac{\sigma_L.a_{LG}^2}{\rho_L.g}\right)=2{,}66\times10^{-9}\left(\frac{A_p^{0,5}}{V_p^{0,33}}\right)^{1,8} Re_L^{0,36} Re_G^{0,45}$ -Para 200<Re_L<1000: $\left(\frac{\sigma_L.a_{LG}^2}{\rho_L.g}\right)=2{,}34\times10^{-5}\left(\frac{A_p^{0,5}}{V_p^{0,33}}\right)^{1,8} Re_L^{1,21} Re_G^{0,45}$	Re_L < 1000	Re_G < 500	

TABLA II-6a Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa gas-líquido del lado del líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{OL} (cm/seg)	u_{OG}	Relleno y sistema.-
* Ufford y Perona (1973) $k_L' \cdot a_{LG} = A \cdot u_{OG}^{b} \cdot u_{OL}^{c}$; A,b,c dependen del relleno	0,4-8,3	4,3-12	-Berl saddles de 19mm; anillos Raschig de 6,3 y 12,7mm. -dc= 10cm. -Z= 25 y 30cm.
* Hirose et al (1974) $\frac{k_L' \cdot a_{LG}}{\varepsilon} = 6,5\times10^{-4} d_P^{-0,5} \cdot u_{OL}^{0,8} \cdot u_{OG}^{0,8}$	1-20	5-100	-esferas de vidrio de 0,25 a 1,22cm. -N_2/O_2 en agua -dc= 6,6cm. -Z= 25cm.
* Sylvester y Pitayagulsarn (1975) $k_L' \cdot a_{LG} = 0,00259\ L^{1,2}\ G^{0,9}$ $[L] = [G] = \frac{Kg}{cm^2 \cdot s}$	0,3-1,7	18-75	-anillos metálicos de 3,2mm. -aire/CO_2 y agua -dc= 15cm. -Z= 15 y 90cm.
* Goto y Smith (1975) $k_L' \cdot a_{LG} = \mathcal{D}_L \cdot \alpha \left(\frac{\rho_L u_{OL}}{\mu_L}\right)^n \cdot Sc^{1/2}$ α y n dependen del relleno Los datos de Seirafi y Smith (1980) coinciden con esta correlación	0,05-0,5 0,36-1,6	0,2-0,8 6,7	-catalizador de CuO.ZnO de 0,054 a 0,291cm esferas de vidrio de 0,413cm -N_2/O_2 - agua -dc= 2,6cm. -Z= 15cm.
* Mahajani y Sharma (1979) $k_L' \cdot a_{LG} = 8,08 \left(\frac{\rho_L u_{OL}}{\mu_L}\right)^{0,41} \cdot Sc^{1/2}$	0,08-0,4	6-30	-carbón activado de 4mm. -CO_2 en solución de NaOH en agua y de MEA en n-butanol. -dc=4,6cm. -Z= 10cm.

TABLA II-6b Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa gas-líquido del lado del gas para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{OL} u_{OG} (cm/seg)		Relleno y sistema.-
* Reiss (1967) $k'_G \cdot a_{LG} = 2{,}0 + 1{,}49 \times 10^{-2} \cdot e_G^{2/3}$; $e_G = u_{OG} \Delta P_{LG}$	4 - 30	60-450	-anillos Raschig de 1,25 y 7,6cm -aire-agua -dc=7,5 y 10cm
* Gianetto et al (1973) $\frac{k'_G \cdot a_{LG}^{\varepsilon}}{u_{OG} \cdot a_p} = (0{,}035 + 0{,}002) \times \ldots$ $\ldots \times \left[\frac{\Delta P_{LG}}{\bar{C}_{fu} (\rho_G u_{OG}^2 + \rho_L u_{OL}^2)} \right]^{0{,}89 \pm 0{,}07}$ $\bar{C}_{fu}$: función de la forma del relleno.	0,08-4,4	40-230	-esferas, Berl saddles y anillos Raschig de 6mm -NH_3 y solución de Na_2SO_4 -dc= 8cm -Z=20; 40 y 60cm
* Shende y Sharma (1974) $k'_G \cdot a_{LG} = A \cdot u_{OG}^m \cdot u_{OL}^n$; A,m,n dependen del relleno [mol/cm^{3}atm.s]	0,1-3,5	50-300	-esferas, Berl saddles y anillos Raschig de 5 y 25,4mm. -CO_2 en aire ó N_2 solución de NaOH; Na_2SO_4 -dc= 10 y 15cm

TABLA II-6c Correlaciones de área interfasial gas-líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Fukushima y Kusaka (1977) $\frac{a_{LG}.d_p}{(1-h_{tL})} = \alpha . S_p^{\beta} . Re_L^{\gamma} . Re_G^{\delta} . \left(\frac{d_p}{d_c}\right)^{\varepsilon}$; $S_p = \frac{A_p}{d_p^2}$	0,23-11	2-200	-esferas de 1,28 y 2,54cm; anillos Raschig de 1,16 cm. -aire/soluciones acuosas. -d_c=11,4cm. -Z=140cm.
* Gianetto et al (1973) $\frac{a_{LG}}{a_p} = (0,81 \pm 0,002) \left[\Delta P_{LG} \frac{\varepsilon}{a_p}\right]^{0,48 \pm 0,02}$	0,08-4,4	40-230	-esferas, Berl saddles y anillos Raschig de 6mm -NH_3 y solución de Na_2SO_4 -d_c= 8cm -Z=20; 40 y 60cm
* Charpentier (1976) $\frac{a_{LG}}{a_p} = 0,81 \left[\Delta P_{LG} \frac{\varepsilon}{a_p}\right]^{1,2}$			-esferas y pellets con ε<0,5
* Morsi et. al. (1982) $a_{LG} = 7,75 \times 10^5 \varepsilon \left(\frac{\Delta P_{LG}}{a_p}\right)$ $3 \times 10^{-5} < \varepsilon \left(\frac{\Delta P_{LG}}{a_p}\right) < 7 \times 10^{-4}$	$L\left(\frac{Kg}{m^2.s}\right)$ 0,5-10	$G\left(\frac{Kg}{m^2.s}\right)$ 0,01-0,3	-esferas 1,16cm; anillos Raschig de 6,5cm; catalizador 0,24cm. -aire-soluciones acuosas y orgánicas espumantes y no espumantes.

II.2.2. TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO-SOLIDO

En este caso los parámetros que caracterizan esta transferencia son el coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido y el área interfasial correspondiente, los que también dependen de las condiciones de flujo y de la geometría y tamaño de las pastillas.

El coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido se determina experimentalmente por alguno de los siguientes métodos (Ramachandran y Chaudhari, 1983):

i) midiendo la velocidad de disolución en estado estacionario de un sólido parcialmente soluble en un líquido, como por ejemplo, la disolución de β-naftol en agua en reactores de lechos cortos suponiendo flujo pistón para la fase líquida.

ii) utilizando datos de velocidad de una reacción conocida llevada a cabo en un reactor trifásico de lecho fijo en condiciones para las cuales la transferencia de materia líquido-sólido es la etapa controlante. Generalmente, se usan catalizadores no porosos para evitar problemas de control por difusión en las pastillas.

iii) técnicas electroquímicas, mediante las cuales se determina el coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido en soluciones con una cupla redox a partir de la corriente límite en electrodos polarizados.

El área interfasial líquido-sólido es aproximadamente igual al área mojada de los catalizadores y, en consecuencia, puede evaluarse como el producto del área externa de las pastillas multiplicada por la eficiencia de mojado externa. Existen en bibliografía numerosos trabajos sobre la determinación del coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido. Las principales correlaciones desarrolladas se detallan en las Tablas II-7a y b.

TABLA II-7a Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente.			
Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Mochizuki y Matsui (1974) $Sh = \frac{k_L . d_P}{\mathcal{D}_L} = 48.Re_G^{0,25}$ si $Re_L<5$ $\frac{Sh}{Sh_o} = 1+4\frac{Re_G^{0,55}}{Re_L^{0,7}}$; $Sh_o=0,75Re_L^{0,5}.Sc^{1/3}$ si $Re_L>10$	0,048- -0,5	0,4-6	-cilindros de Pt de 0,5cm de diámetro. -dc= 8,7cm.
* Kirillov y Kasamanyan (1976) $Sh = 4,825\left[Sc.Re_L\frac{d_P}{\delta}\right]^{0,33}\times\ldots$ $\ldots\times\left[0,7+0,12\left(\frac{u_{oG}(1-h_{tG})}{u_{oL}.h_{tG}}\right)^{0,62}\right]$ $\delta = 0,15d_P.Fr_G^{0,1}$: espesor de película líquida sobre la superficie de la pastilla de catalizador.	0,01-2	0-50	-esferas de 0,8 y 3cm; anillos Raschig de 12×12×2 mm. -columna cuadrada de 10×10cm. -Z= 50cm.
* Colquhoun-Lee y Stepanek (1978) $Sh.Sc^{-1/3}=0,155\left(\frac{E_L.\rho_L^2.d_P^4}{\mu_L^3\left[\beta_{tG}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\left(\frac{u_{oG}}{u_{oL}}\right)^3-1\right)+1\right]}\right)^{0,28}$ $E_L= u_{oL}\Delta P_{LG}$	0,3-15	0-50	-esferas de cerámica vidriada de 6mm. -N_2 - soluciones acuosas
* Delaunay et al (1980) $Sh.Sc^{-1/3}=0,28\left(\frac{E_L(1-h_{tG})\rho_L^2.d_P^4}{\mu_L^3}\right)^{0,218}$ E_L: velocidad de disipación de energía en el líquido por unidad de volumen de fase líquida.	0,3-11	0,5-18	-esferas de vidrio de 0,4cm. -N_2 - soluciones acuosas
* Mochizuki (1982) $Sh.Sc^{-1/3} = d_e^{-2,2}$ $Re_L^*\leq Re_{Lc}$ $Sh.Sc^{-1/3}=0,55\ d_e.Re_L^{0,14}$ $Re_{Lc}<Re_L^*<Re_{Ls}$ $Sh.Sc^{-1/3} = 0,75\ Re_L^{1/2}$ $Re_{Ls}<Re_L^*$ $Re_L^*=Re_L/h_{tL}$; $Re_{Lc}=0,312exp\{0,341d_e\}$ $Re_{Ls}=7,77\ exp\{0,334d_e\}$ d_e: diámetro de una esfera de igual superficie externa.			

TABLA II-7b Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente.

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Van Krevelen y Krekels (1948) $Sh.f=1,56.Re_L^{1/2}.Sc^{1/3}$	0,012- -0,37	——	-partículas granulares de 0,29 a 1,45 cm. -aire/agua; glicerol/benceno
* Goto et al (1975) $\frac{k_L.a_p}{\mathcal{D}_L} = \alpha\left(\frac{\rho_L u_{oL}}{\mu_L}\right)^n.Sc^{1/3}$ α y n dependen del relleno	0,02-2,0	0,2-5	-pastillas de catalizador de 0,05 a 0,29cm -aire/agua. -dc= 2,6cm. -Z= 12 a 41cm.
* Hirose et al (1976) $Sh = \frac{0,8}{\varepsilon} Re_L^{0,5}.Sc_L^{1/3}$	0,05-25	0,7-100	-esferas de 0,28 a 1,27 cm. -N_2 - agua -dc= 2,7 y 6,6cm -Z= 10 a 50cm.
* Dharwadkar y Sylvester (1977) $k_L = 1,637.u_{oL}.Re_L^{0,669}.Sc_L^{1/3}$ $0,2<Re_L<2400$	0,05-25	0-200	
* Specchia et al (1978) $Sh.f= 2,79\left(\frac{Re_L}{a_p.dp}\right)^{0,7}.Sc^{1/3}$	0,16- -0,83	0-156	-cilindros de 0,3 y 0,6cm. -agua+tensioactivo+glicerol/aire -dc= 3,8 y 8cm. -Z = 9 y 15cm.
* Satterfield et al (1978) $Sh.f=0,815.Re_L^{0,822}Sc^{1/3}$; $Re_L<60$	0,05-2,5	0-160	-cilindros de 0,3 y 0,6cm. -agua-aire/He/Ar o N_2 -dc= 7cm. -Z= 53cm.
* Ruether et al (1980) $\frac{\varepsilon.k_L.f}{\mathcal{D}_L a_p}=0,0891.\left(\frac{Re_L}{dp.a_p h_{tL}}\right)^{0,777}.Sc^{1/3}$	0,21-9,8	33-177	-Berl saddles de 6,35mm. -aire/agua -dc= 7,6cm. -Z= 76cm.
* Yoshikawa et al (1981) $\frac{dp.\varepsilon.k_L.f}{\mathcal{D}_L.Sc^{1/3}}=\left(1,0+0,003Re_L Re_G^{0,5}\right)\times\ldots$ $\ldots\times\left(0,765Re_L^{0,18}+0,365Re_L^{0,016}\right)$	0,1-2 $Re_L=$ 0,5-50	0-14 $Re_G=$ 0-12	-partículas de 0,46 a 1,3 mm.

II.2.3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-SOLIDO

La transferencia de materia gas-sólido está caracterizada por el coeficiente de materia y el área interfasial correspondientes. Esta última se determina como el producto de la superficie externa de las partículas por la fracción de las mismas que no esté cubierta por líquido, (1-f). Con respecto al coeficiente de transferencia, no hay en la bibliografía ningún trabajo conocido sobre la determinación del mismo en reactores trifásicos de lecho fijo. Tan y Smith (1981) recomiendan que, para la estimación de este coeficiente, se utilice la correlación de Dwivedi y Upadhyay (1977), desarrollada para reactores rellenos con flujo monofásico de gas:

$$\varepsilon \frac{k_G}{u_{oG}} . Sc^{2/3} = 1,1068 \; Re_G^{-0,72} \qquad \text{si } Re_G<10 \qquad \text{(II-5a)}$$

$$\varepsilon \frac{k_G}{u_{oG}} . Sc^{2/3} = 0,4545 \; Re_G^{-0,4069} \qquad \text{si } Re_G>10 \qquad \text{(II-5b)}$$

II.2.4. EFECTOS TERMICOS

Cuando no existe una distribución uniforme de la fase líquida y/o la reacción es altamente exotérmica y como consecuencia la evaporación de la misma es considerable, pueden aparecer zonas secas del catalizador tanto externas como internas. Si además se evapora el reactivo de la fase líquida, la reacción puede ocurrir en fase gaseosa y a velocidades mucho mayores que con el catalizador totalmente mojado. Esto puede inducir la generación de hot spots localizados en las pastillas para reacciones muy exotérmicas. Sin embargo, en la mayoría de los casos y especialmente para reactores de escalas laboratorio a piloto, se acepta que la operación es prácticamente isotérmica ya que normalmente la distribución radial de líquido es bastante uniforme y los efectos térmicos no son muy pronunciados (Gianetto y

Silveston, 1986; Lemcoff et al, 1988). Además, en general, sólo se evapora el solvente y ésto contribuye a regular la temperatura. En base a estas consideraciones, en el presente trabajo, las revisiones y los análisis se restringen a reactores isotérmicos.

II.3. INTERACCION DE LOS FENOMENOS DE TRANSPORTE CON LA HIDRODINAMICA Y EL SISTEMA DE REACCION.

En el análisis de procesos catalíticos con una única fase fluida se emplea normalmente el concepto de factor de efectividad, que tiene en cuenta los fenómenos de reacción en la superficie catalítica y difusión en el medio poroso; éste permite expresar la velocidad de reacción en términos de las condiciones de la superficie externa de las pastillas catalíticas. Para evaluar el factor de efectividad, se deben plantear los balances necesarios en el interior de la pastilla; los mismos pueden ser resueltos analíticamente sólo en condiciones restringidas y, en la mayoría de los casos, resulta necesario recurrir a métodos numéricas. Afortunadamente, se han desarrollado aproximaciones muy satisfactorias, especialmente para pastillas isotérmicas (Gonzo y Gottifredi, 1983).

Las expresiones obtenidas, basadas en las condiciones de la superficie de las pastillas, suelen no ser directamente aplicables. Por esta razón se utilizan frecuentemente factores de efectividad "globales", que se expresan en función de las condiciones en el seno de las fases fluidas, ya que generalmente éstas son las condiciones de trabajo que se utilizan como referencia.

II.3.1. FACTOR DE EFECTIVIDAD GLOBAL EN SISTEMAS TRIFASICOS

El transporte y la reacción dentro de un catalizador poroso en un sistema trifásico difiere del caso, mucho más conocido, de un sistema gas-sólido catalítico en cuatro aspectos fundamentales:

i) En primer lugar, los poros de los catalizadores generalmente están llenos de líquido y la difusión en líquidos es unos cuatro órdenes de magnitud menor que en gases. En consecuencia, el ingreso de los solutos reactivos al interior de los catalizadores es mucho menor que si todos los componentes estuvieran en fase gaseosa. Felizmente, las ecuaciones que representan los fenómenos simultáneos de difusión y reacción dentro del sólido poroso son las mismas que para el caso en que sólo hay gas dentro de los poros, teniendo en cuenta las menores difusividades.

ii) La segunda diferencia es que, el hecho de que los poros de los catalizadores estén llenos de líquido altera la relación entre los coeficientes de difusión y de conductividad térmica. Este último es mayor en líquidos que en gases y, en consecuencia, se suele suponer que las pastillas catalíticas operan en forma isotérmica en estos reactores si el mojado interno de las mismas es total.

iii) La tercera diferencia fundamental es, que en reactores trifásicos de lecho fijo, las pastillas pueden presentar condiciones asimétricas en su superficie externa. En el caso de reactores con flujo descendente, la superficie de las pastillas puede estar parcialmente en contacto con el gas o cubierta por líquido, el cual a su vez puede formar parte de una corriente que circula normalmente por el reactor o ser líquido estancado en puntos de contacto entre partículas o de las partículas con la pared.

iv) Por último, la cuarta diferencia surge especialmente cuando el mojado es muy pobre, las reacciones son altamente exotérmicas y los reactivos presentes en la fase líquida pueden volatilizarse. En esta situación puede ocurrir que los poros de los catalizadores estén parcialmente llenos de líquido y en otras zonas contengan una mezcla gaseosa reactiva, generándose gradientes térmicos que complican aún más el problema del modelado con condiciones de contorno asimétricas. Normalmente esta situación no es común y podría considerarse que se produce casi exclusivamente

en los casos en los cuales los reactores no están operando correctamente.

El hecho que en estos sistemas la superficie externa de las pastillas pueda no presentar un mojado uniforme ocasiona que, para un reactivo de la fase gaseosa, las resistencias a las transferencias de materia no sean las mismas en todo el exterior de las pastillas y, para un reactivo no volátil de la fase líquida, que no acceda a través de una zona de la misma porque ésta no se encuentra cubierta por el líquido. En ambos casos la consecuencia es que la superficie externa de la pastilla no presenta condiciones de contorno uniformes, matemáticamente se pierden las condiciones de simetría (Martínez et al, 1984), y las expresiones tradicionales de factor de efectividad no son aplicables.

En los últimos quince años, la evaluación del factor de efectividad de pastillas catalíticas en reactores trifásicos de lecho fijo ha sido ampliamente tratada en la bibliografía, a través de la resolución numérica de los sistemas de ecuaciones que surgen al plantear los balances correspondientes para una pastilla catalítica con estas características, condiciones de contorno no uniformes, y también mediante el desarrollo de excelentes expresiones aproximadas del factor de efectividad (Lemcoff et al, 1988). En los análisis realizados normalmente se incorpora un parámetro que tiene en cuenta el concepto de que la superficie externa de la pastilla no presenta un mojado uniforme, que es la fracción de mojado externa.

Las ecuaciones que describen el sistema dependen entonces de que el mojado interno de la pastilla sea completo o parcial. Aquí, se presentará sólo el caso de mojado interno total ya que es el que se presenta más frecuentemente. El tratamiento para mojado interno parcial puede consultarse en Lemcoff et al (1988).

Si se considera un sistema con una única reacción, la ecuación de balance de masa para cada reactivo dentro del catalizador está dada por:

$$\mathcal{D}_{ef}^{L} \nabla^2 c = r_v \qquad \text{(II-6)}$$

El reactivo presente inicialmente en la fase gaseosa debe transferirse del gas al líquido y luego, a través del líquido, hacia la superficie de la pastilla. Asimismo, puede alcanzar la superficie del catalizador a través de la zona que no está cubierta por líquido. Las condiciones de contorno que describen estas situaciones son las siguientes:

- Fracción mojada:

$$K_{LG}\left[P_G/H - c_{Ls}^{w}\right] = \mathcal{D}_{ef}^{L}\,\frac{\partial c_L}{\partial n}; \qquad \frac{1}{K_{LG}} = \frac{1}{k_G' H} + \frac{1}{k_L'} + \frac{1}{k_L} \qquad \text{(II-7a)}$$

- Fracción "seca":

$$k_G(P_G - P_s^{d}) = \mathcal{D}_{ef}^{L}\,\frac{\partial c_L}{\partial n} \qquad \text{(II-7b)}$$

Si el reactivo presente en el líquido es no volátil, el mismo alcanza la superficie del catalizador sólo a través de la zona cubierta por líquido. En consecuencia, las condiciones de contorno están dadas por:

- Fracción mojada:

$$k_L(c_L - c_{Ls}^{w}) = \mathcal{D}_{ef}^{L}\,\frac{\partial c_L}{\partial n} \qquad \text{(II-8a)}$$

- Fracción "seca":

$$\frac{\partial c_L}{\partial n} = 0 \qquad \text{(II-8b)}$$

Si el reactivo líquido es volátil pueden aparecer diversas situaciones que no se describirán en este trabajo y que dependen del grado de volatilidad del mismo y de los mecanismos de transporte en el reactor (Lemcoff et al, 1988).

II.3.2. APROXIMACIONES PARA EVALUAR EL FACTOR DE EFECTIVIDAD GLOBAL EN SISTEMAS TRIFASICOS

Las aproximaciones que se presentan a continuación han sido

desarrolladas para condiciones isotérmicas.

La velocidad de la reacción depende en general de las concentraciones de los reactivos presentes inicialmente en las fases líquida y gaseosa. Sin embargo, si al menos uno de ellos puede considerarse en gran exceso, se presentan dos casos:

- reacciones controladas por el reactivo de la fase gaseosa como por ejemplo hidrogenaciones realizadas a bajas presiones y oxidaciones.
- reacciones controladas por el reactivo de la fase líquida como ser reacciones de hidrotratamiento de fracciones de petróleo.

Reactivo controlante en fase gaseosa:

Cuando el reactivo controlante es el de la fase gaseosa, para calcular el factor de efectividad, Ramachandran y Smith (1979), y posteriormente Tan y Smith (1980), propusieron utilizar como aproximación un promedio pesado entre los factores de efectividad de una pastilla totalmente mojada y otra totalmente seca exteriormente, siendo el factor de peso la fracción de mojado externa:

$$\eta_T = f\,\bar{\eta}_W + (1-f)\,\bar{\eta}_D \qquad \text{(II-9)}$$

Para placa plana y reacción de primer orden, la expresión del factor de efectividad está dada por:

$$\eta_T = f\,\frac{\tanh\phi\,/\,\phi}{1+\dfrac{\phi\,\tanh\phi}{Bi_{LG}}} + (1-f)\,\frac{\tanh\phi\,/\,\phi}{1+\dfrac{\phi\,\tanh\phi}{Bi_G}} \qquad \text{(II-10)}$$

Esta expresión puede extenderse a otras geometrías redefiniendo adecuadamente el módulo de Thiele y los números de Biot:

$$\phi^* = \phi/(1+\omega) \qquad Bi^*_{LG} = Bi_{LG}/(1+\omega) \qquad Bi^*_G = Bi_G/(1+\omega)$$

donde ω = 0, 1 ó 2 corresponden a geometrías plana, cilíndrica y esférica, respectivamente. El error que introduce el no tener en cuenta las distintas geometrías pierde sentido si se considera la incertidumbre en la estimación de f por medio de correlaciones. Por

otra parte, esta expresión aproximada (ecuación II-9) subestima los valores del factor de efectividad global y, en consecuencia, puede aplicarse sin gran riesgo para el diseño.

Reactivo limitante en fase líquida:

Cuando el reactivo controlante es el de fase líquida y es no volátil, la ecuación (II-9) no es aplicable, ya que no existe ingreso de reactivo a través de la zona seca. Una de las primeras aproximaciones para este caso fue propuesta por Mears (1974) y consiste en evaluar el factor de efectividad global para una pastilla catalítica parcialmente mojada como el producto de la eficiencia de mojado, f, y el factor de efectividad considerando la pastilla totalmente mojada, η_w. Sin embargo, Dudukovič (1977) y Dudukovič y Mills (1978) objetaron esta simplificación, considerando que la interacción entre la eficiencia de mojado externa y el factor de efectividad de una pastilla totalmente mojada es más compleja. Ellos definieron para esta situación un módulo de Thiele modificado que considera como longitud característica la relación entre el volumen efectivamente utilizado para la reacción y el área efectiva de ingreso de reactivo a la partícula. Este módulo de Thiele modificado está dado por:

$$\phi' = (f_i/f)\ \phi \qquad \text{(II-11)}$$

donde f_i es la fracción del volumen de poros llenos de líquido. El factor de efectividad se obtiene finalmente introduciendo la expresión de ϕ' en las expresiones convencionales de η. En consecuencia, para una reacción de primer orden y considerando f_i = 1, resulta:

$$\eta_T = \frac{1}{\dfrac{1}{\eta_f} + \dfrac{\phi^2}{Bi_L}} \qquad \text{(II-12)}$$

siendo:

$$\eta_f = \tanh(\phi/f)\ /\ (\phi/f) \qquad \text{(II-13)}$$

Para altos valores del módulo de Thiele, $\eta_f \longrightarrow f/\phi$ que coincide con el propuesto por Mears (1974). En esas condiciones la

reacción ocurre únicamente en una zona muy próxima a la superficie de la pastilla y, por lo tanto la utilización del catalizador es proporcional a la fracción externa cubierta por líquido a través de la cual ingresa el reactivo.

Nuevamente, el uso de un módulo de Thiele y un Biot modificados por geometría, tal como se describió para el caso de reactivo limitante en fase gaseosa, permite emplear la expresión anterior para geometrías cilíndrica y esférica. La aproximación por geometría es buena salvo a bajos valores de módulo de Thiele y de eficiencia de mojado externa, $\phi' < 1$ y $f < 0,4$.

El tratamiento de esta aproximación para otros órdenes de reacción y expresiones cinéticas complejas puede encontrarse en Lemcoff et al (1988).

CAPITULO III

III. DETERMINACION DE PARAMETROS HIDRODINAMICOS DE LA FASE LIQUIDA

III.1. REVISION BIBLIOGRAFICA

La revisión bibliográfica sobre la hidrodinámica de la fase líquida en reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente descendente está centrada en aquellos trabajos en los que se estudia la influencia del caudal de gas sobre el mezclado y la saturación de la fase líquida, teniendo en cuenta que el objetivo del estudio realizado para este modo de operación fue completar un trabajo previo (Stegmüller, 1986) en el cual este efecto había sido considerado despreciable.

Para flujo ascendente, la revisión se orienta fundamentalmente hacia el análisis de las principales variables de operación que influyen sobre el mezclado y la saturación de la fase líquida en reactores trifásicos de lecho fijo.

III.1.1. FLUJO DESCENDENTE

Hochman y Effron (1969) realizaron un estudio del comportamiento fluidodinámico de las fases líquida y gaseosa en un reactor trickle-bed de 15cm de diámetro para el sistema metanol-nitrógeno, utilizando respectivamente, **KSCN** y **He** como trazadores. Las curvas de distribución de tiempos de residencia (DTR) obtenidas para la fase líquida se ajustaron aplicando los modelos de dispersión axial y de flujo cruzado; los parámetros característicos de los mismos se correlacionaron en función de las velocidades de gas y líquido de acuerdo a las siguientes expresiones:

-Modelo de dispersión axial:

$$Pe_L^P = 0{,}034\ (Re_L')^{0{,}5} . 10^{0{,}003\ Re_G'} \qquad \text{(III-1)}$$

-Modelo de flujo cruzado:

$$\Phi = 0{,}52\ (Re_L')^{0{,}080} . 10^{0{,}001\ Re_G'} \qquad \text{(III-2a)}$$

$$k = 0{,}010\ (Re_L')^{0{,}6} \qquad \text{(III-2b)}$$

donde $Re_F' = \dfrac{u_{OF} . \rho_F . dp}{\mu_F (1-\varepsilon)}$.

El rango de validez de las correlaciones es $0 \leq Re_G' \leq 37$ y $4 \leq Re_L' \leq 100$.

Specchia y Baldi (1977) midieron la pérdida de carga y el holdup de líquido en un reactor de lecho fijo de 8cm de dámetro interno y 105cm de longitud máxima. El holdup se midió pesando el líquido que drenaba de la columna después de interrumpir abruptamente el flujo. Los datos de saturación dinámica de la fase líquida obtenidos en régimen de baja interacción se correlacionaron de acuerdo a:

$$\beta_{dL} = 3{,}86\ Re_L^{0{,}545}\ (Ga^*)^{-0{,}42} \left(\frac{a_p . dp}{\varepsilon}\right)^{0{,}65} \qquad \text{(III-3)}$$

Los números de Reynolds y de Galileo de la fase líquida están dados por:

$$Re_L = \frac{u_{OL} . \rho_L . dp}{\mu_L} \qquad \text{y} \qquad (Ga^*) = \frac{dp^3 . \rho_L (\rho_L . g + \Delta P_{LG})}{\mu_L^2}$$

donde β_{dL} es la saturación dinámica de la fase líquida, ΔP_{LG}, la pérdida de carga en un reactor relleno para flujo bifásico y a_p, e área externa de partícula por unidad de volumen de reactor.

Esta correlación tiene en cuenta la influencia de la fase gaseosa a través de una modificación en el número de Galileo que considera el gradiente de presión en la columna, ya que éste actuaría como una fuerza aceleradora del flujo de líquido.

Tosun (1982) estudió la influencia de la velocidad de flujo del gas sobre la dispersión axial en reactores trickle-bed

utilizando una columna de vidrio de 5,1cm de diámetro interno y 90cm de largo y NaCl (0,2%) como trazador. A partir de los resultados de números de Péclet obtenidos para ensayos efectuados a distintos caudales de líquido y de gas, concluyó que la relación entre el Pe_L^P y el flujo de gas no es simple y que probablemente dependa también de la velocidad del líquido, pues de acuerdo a sus resultados, la variación del Pe_L^P con el caudal de gas tiene tendencias diferentes a distintos caudales de líquido. Con respecto al holdup de líquido, encontró que el mismo decrece al aumentar el caudal de gas.

Otro estudio sobre la pérdida de carga y la saturación de líquido en un reactor de lecho relleno con flujo en cocorriente descendente de gas y líquido fue realizado por Rao et al (1983). El reactor consistía en una columna de 9,24cm de diámetro interno y 183,5cm de altura. Los fluidos empleados eran agua y aire y se utilizaron rellenos de diferentes formas y tamaños. Los resultados experimentales de saturación total de líquido junto con otros publicados anteriormente se correlacionaron según:

$$\beta_{tL} \cdot a_p^{-1/3} = C\,(Re_L/Re_G)^D \qquad \text{(III-4)}$$

donde C y D son dos coeficientes de ajuste que dependen del régimen de flujo. Para régimen contínuo de gas C= 0,35 y D = 0,14.

Sáez y Carbonell (1985) desarrollaron correlaciones semiempíricas para determinar el holdup de líquido y la pérdida de carga en estos reactores para régimen continuo de gas. Además, a fin de evaluar el holdup estático de líquido, propusieron una modificación a una correlación publicada previamente (Charpentier et al (1968)) que consiste en utilizar como longitud característica, en el número de Eötvos, el radio hidráulico de la partícula:

$$h_{sL} = \frac{1}{20 + 0{,}9.E\ddot{o}^*} \qquad 0{,}25 \le E\ddot{o}^* \le 30 \qquad \text{(III-5)}$$

donde $E\ddot{o}^*$ es el número de Eötvos modificado:

$$E\ddot{o}^* = \frac{\rho_L \cdot g \cdot l^2}{\sigma_L} \qquad l = d_e \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \qquad d_e = 6\frac{V_p}{A_p}$$

La correlación desarrollada para el holdup dinámico de líquido es la siguiente:

$$\frac{1}{\delta_L^{2,43}}\left\{A\frac{Re_L^*}{Ga_L^*} + B\frac{(Re_L^*)^2}{(Ga_L^*)^2}\right\} - \frac{\rho_G}{\rho_L}\cdot\frac{1}{\beta_{tG}^{4,8}}\left\{A\frac{Re_G^*}{Ga_G^*} + B\frac{(Re_G^*)^2}{(Ga_G^*)^2}\right\} = 1 \qquad \text{(III-6)}$$

donde, para el sistema aire-agua, $A = 180$; $B = 1,8$; δ_L es la saturación reducida de líquido, definida según: $(h_{tL}-h_{sL})/(\varepsilon-h_{sL})$; ρ_F, la densidad de la fase F y β_{tG} la saturación total de la fase gaseosa. Los números de Reynolds y de Galileo modificados y el rango de validez de la correlación son:

$$Re_F^* = \frac{\rho_F \cdot u_{OF} \cdot d_e}{\mu_F(1-\varepsilon)} \qquad 5 \le Re_G^* \le 6000 \quad \text{y} \quad 5 \le Re_L^* \le 1500$$

$$Ga_F^* = \frac{\rho_F^2 \cdot g \cdot d_e^2 \cdot \varepsilon}{\mu_F^2\ (1-\varepsilon)^3} \qquad 150 \le Ga_G^* \le 5\times10^5 \quad \text{y} \quad 4\times10^4 \le Ga_L^* \le 1,3\times10^8$$

Sáez y Carbonell (1985) compararon los valores calculados a partir de estas correlaciones con datos experimentales de bibliografía, encontrándose que, en la mayoría de los casos, se lograba un mejor ajuste.

III.1.2. FLUJO ASCENDENTE

Uno de los primeros trabajos sobre dispersión axial en la fase líquida en una columna rellena con flujo en cocorriente ascendente de gas y líquido fue realizado por Weber (1960). Las mediciones se llevaron a cabo en una columna de 5cm de diámetro interno y 100cm de altura, utilizando aire y agua destilada como fluidos modelos y rellenos de vidrio de diferentes geometrías y tamaños: esferas de

2mm (ε=0,32) y de 5mm (ε=0,33); cilindros de 4×10mm (d_e=6mm, ε=0,43) y anillos Raschig de 6,2mm (d_e=6mm, ε=0,71). Los resultados obtenidos para cada tipo de relleno se correlacionaron independientemente de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$Pe_L^P = 0,12\ X_o^{0,48} \quad \text{para esferas de 5mm} \qquad \text{(III-7a)}$$

$$Pe_L^P = 0,024\ X_o^{0,46} \quad \text{para cilindros de 4×10mm} \qquad \text{(III-7b)}$$

$$Pe_L^P = 0,017\ X_o^{0,49} \quad \text{para anillos Raschig de 6,2mm} \qquad \text{(III-7c)}$$

donde: $$X_o = \frac{u_{oL}}{h_{iL}} \frac{h_{iG}}{u_{oG}} Re_L Sc_L$$

Estas correlaciones son válidas en el rango $1<X_o<1000$. Para $X_o>1000$, se postuló la relación:

$$Pe_L^P\ (h_{iL} + h_{iG}) = 0,4 \qquad \text{(III-8)}$$

En 1961, Hofmann presentó una revisión crítica de los modelos utilizados hasta ese entonces para caracterizar las curvas de DTR y, en particular, sobre la aplicación del modelo de dispersión axial a distintos tipos de reactores. En este sentido, discutió los resultados encontrados por Weber, comparando especialmente los valores de Pe_L^P obtenidos utilizando los anillos Raschig y las esferas de 2mm. A partir de un análisis dimensional, postuló que el Pe_L^P en una columna de burbujeo rellena presenta una relación del tipo:

$$Pe_L^P = f(Re_L,\ We_L,\ \varepsilon,\ d_c/d_P,\ u_L/u_G) \qquad \text{(III-9)}$$

en la cual no aparece una dependencia con el número de Schmidt ya que la difusión molecular en el líquido es despreciable frente a la fuerte turbulencia que generan las burbujas. Este autor enfatiza la influencia tanto de la velocidad relativa entre las fases líquida y gaseosa, como de la velocidad absoluta de cada una de estas sobre el mezclado. En cambio, el efecto del tamaño de las burbujas o de la tensión superficial de líquido no resulta significativo. Además, se puntualiza que los resultados experimentales de número de Pe_L^P

obtenidos para esferas de 2mm se diferencian claramente de los correspondientes a geometría cilíndrica, no sólo en que los últimos son considerablemente menores, sino también en la funcionalidad de los mismos con el producto $Re_L Sc_L$ para un caudal de gas constante. Esta diferencia se justifica por el hecho que, al utilizar cilindros como relleno, las burbujas presentan un tamaño aproximadamente igual al de las partículas y ascienden por la columna aisladas entre sí, mientras que para las esferas pequeñas, las burbujas son varias veces mayores que el tamaño de las partículas y, en consecuencia, el mezclado se produce por mecanismos muy diferentes.

En esta misma línea de trabajo, Heilmann y Hofmann (1969) midieron la pérdida de carga, el holdup de gas y la dispersión axial de la fase líquida en columnas de 15 y 30cm de diámetro interno y 300cm de altura vacías o rellenas con anillos Raschig de 10×10mm, cilindros de 10×20mm y esferas de 12mm, utilizando aire-agua como fluidos modelos y trabajando a temperatura ambiente y presión atmosférica. Estos autores encontraron que, al igual que en las columnas de burbujeo sin relleno, el tamaño de las burbujas aumenta con el caudal de gas pero, en presencia de relleno, el tamaño máximo de las mismas está determinado por éste. Respecto del holdup de gas, se encontró que el mismo no depende únicamente del caudal de dicha fase sino también del tamaño y geometría del relleno y del dispositivo de distribución del flujo gaseoso. Además, a raíz del carácter compresible del gas, este holdup depende de la altura de la columna, especialmente en equipos altos. Sin embargo, en algunos casos, al aumento del volumen de gas debido a la disminución de la presión hidrostática se le superpone el consumo del mismo por reacción química o absorción. Como estos efectos son contrapuestos, pueden compensarse mutuamente. Por otra parte, el aumento porcentual de h_{tG} con la altura de la columna se hace tanto más pequeño cuanto mayor es la presión de trabajo. Es decir que, en la práctica se podría considerar un h_{tG} promedio constante en toda la columna. Además, se determinó fotograficamente que, luego de recorrer una distancia de aproximadamente un diámetro

de columna, las burbujas presentan un diámetro constante, independientemente de la altura. Como la velocidad de ascenso de las mismas "$\bar{u}_G$" depende del tamaño de estas burbujas, dicha velocidad también debe ser constante en la dirección axial.

Para la estimación del holdup de gas, se propuso la siguiente correlación, válida únicamente para régimen de burbuja:

$$\beta_{lG} = \left[0{,}08\ \varepsilon/d_P + 1{,}2\times10^{-4}\ d_C - 0{,}02 + \ldots \right.$$
$$\left. \ldots + 0{,}0445\ u_{OG}^{0{,}66} + 0{,}11\left(\frac{\mu_L}{\mu_V} - 1\right)^{1{,}25}\right] \frac{\sigma_L}{\sigma_V} \qquad \text{(III-10)}$$

en la cual los diámetros están expresados en milímetros y la velocidad del gas en cm/s.

Para determinar los valores del número de Pe_L^P, se obtuvieron las curvas de DTR del líquido inyectando un pulso de **HCl** como trazador y midiendo su concentración en 3 puntos aguas abajo del punto de inyección mediante 5 celdas de conductividad que simulaban la geometría del relleno, distribuidas en la sección de la columna y conectadas en paralelo. Se encontró que el coeficiente de dispersión axial aumenta con la velocidad del gas a un caudal de líquido constante y también con el caudal de líquido, aunque en forma menos pronunciada. Los valores del coeficiente de dispersión axial, $\mathcal{D}_{ax}$, obtenidos en este trabajo son considerablemente menores que los encontrados previamente en columnas de burbujeo sin relleno. Asimismo, éstos resultaron algo menores que los obtenidos para flujo monofásico de líquido a través de un lecho fijo. A partir de los resultados experimentales, los Pe_L^P se correlacionaron según:

$$Pe_L^P = \frac{h_{lL}}{470}\left[\frac{(Re_L/h_{lL})}{h_{lG}\ d_P^{3,3}}\right]^{0,735} \qquad \begin{array}{l} 0 \le u_{OG} \le 4 \text{ cm/s} \\ 40 \le Re_L/h_{lL} \le 400 \end{array} \qquad \text{(III-11)}$$

Turpin y Huntington (1967) midieron la pérdida de carga y la saturación de líquido en columnas rellenas operadas con flujo líquido y gaseoso en cocorriente ascendente y descendente. El holdup de líquido se determinó pesando el líquido retenido en la

columna al cortar bruscamente la operación. Las experiencias se realizaron utilizando columnas de 5,1 , 10,2 y 15,2cm de diámetro y 213,4cm de longitud, rellenas con partículas de 7,6 y 8,2mm. Se obtuvieron correlaciones de la pérdida de carga y la saturación de líquido para los dos sentidos de operación.

Para flujo ascendente, la correlación para saturación total de líquido, β_{tL}, es:

$$\beta_{tL} = -0,035 + 0,182\ (L/G)^{0,24} \qquad \text{(III-12)}$$

con un error del 25%. El rango de validez de la misma es $1 \leq (L/G)^{0,24} \leq 6$. Cabe destacar que, en este trabajo se encontró que la saturación de líquido, además de ser función de los caudales de los fluidos, es una función compleja, aunque débil de la porosidad del lecho. En consecuencia, se recomienda no utilizar esta correlación para porosidades mayores que 0,5.

Bezdenezhnykh et al (1971) midieron el coeficiente de dispersión axial de la fase líquida para reactores de burbujeo de diferentes diámetros (18, 27, 41, 57 y 80mm) y 770mm de altura, rellenos con partículas de carbón activado de 3×5mm, utilizando aire-agua y aire-glicerina como fluidos modelos. Las velocidades superficiales de gas empleadas fueron de hasta 2 órdenes de magnitud mayores que las de líquido, dentro de los siguientes rangos de operación para las fases líquida y gaseosa: $7,7 \leq Re_G \leq 184$ y $0,56 \leq Re_L \leq 14,3$. Las curvas de DTR se determinaron conductimétricamente utilizando sal común como trazador. A partir de ellas, y aplicando el modelo de dispersión axial, se obtuvieron los valores de Pe_L^P por el método de los momentos. Los mismos se correlacionaron por medio de la siguiente expresión:

$$Pe_L^P = 0,11\ (Re_L/\varepsilon)^{0,45}\ (Re_G/\varepsilon)^{0,47}\ (d_c/d_P)^{-0,31} \qquad \text{(III-13)}$$

Saada (1972) determinó la saturación de líquido en una columna de 4,5cm de diámetro y 40cm de altura, rellena con esferas de vidrio de 0,514; 0,974 y 2,06mm utilizando también agua y aire como fluidos. Presentó dos correlaciones considerando dos régimenes de

flujo que denominó:

i) régimen de flujo monofásico en los poros, el cual se encuentra a bajas relaciones entre la velocidad del gas y la del líquido. En este régimen, que incluye la región del régimen de burbuja, la estimación de la saturación de líquido se realiza según:

$$\beta_{tL} = 0,48 \left(\frac{Re_L}{Re_G}\right)^{0,25} \qquad \text{(III-14a)}$$

válida para $Re_G < Re_{Gc} = 0,44\ Re_L^2 \left(\frac{d_P}{d_c}\right)^{0,38}$

ii) régimen de flujo bifásico en los poros, que se establece para Re_G mayores que el crítico, en el cual la correlación propuesta para calcular la saturación de líquido es:

$$\beta_{tL} = 0,38 \left(\frac{Re_L}{Re_G}\right)^{0,07} \qquad \text{(III-14b)}$$

Kirillov et al (1975) midieron la retención de la fase gaseosa y la dispersión axial de líquido en reactores trifásicos de lecho fijo. Las mediciones se efectuaron en columnas de 20 y 80mm de diámetro interno y 100 y 200cm de altura utilizando varios rellenos, esferas de 2, 5, 8 y 18,8mm y anillos Raschig de 6×4, 12×12, 6×12, 15×15 y 25×25mm. Los sistemas de fluidos empleados fueron aire-agua, He-agua y aire-acetato de etilo, trabajando en los siguientes rangos de velocidades de líquido y de gas: $1 \leq u_{OG} \leq 70$cm/s; $0 \leq u_{OL} \leq 5$cm/s. A partir de las mediciones de holdup de gas determinaron que el mismo no depende del diámetro ni de la altura de la columna y que tampoco es función de la velocidad superficial del líquido. Los valores obtenidos se correlacionaron por la siguiente expresión:

$$1-\beta_{tG} = \beta_{tL} = \frac{1}{1 + 0,45\ Fr_G^{0,96} Re_G^{0,1} We_L^{-0,15}} \qquad \text{(III-15)}$$

En cuanto a la dispersión axial de líquido, propusieron que el Pe_L^P es función de las propiedades físicas de los fluidos, de la estructura del lecho relleno, del holdup de gas y de la relación

entre las velocidades de gas y de líquido. Las curvas de DTR se determinaron midiendo conductimétricamente la respuesta a señales escalón de **KCl** ó **$CuSO_4$**, encontrándose un mínimo al representar Pe_L^p vs Re_L a un caudal de gas constante. Este comportamiento se explicó de la siguiente manera: para Re_L grandes, las burbujas tienen un efecto muy débil sobre el mezclado axial. A medida que el Re_G aumenta o el Re_L disminuye, el mezclado se intensifica y, para una dada relación de velocidades, el Pe_L^p alcanza un mínimo. Para un aumento aún mayor de la velocidad del gas, las burbujas desplazan al líquido y el mezclado disminuye. La correlación para estimar valores de Pe_L^p desarrollada por estos autores es:

$$Pe_L^p = 0,1\ Re_L^{0,2}\ Fr_G^{0,1} + \ldots$$

$$\ldots + 0,00025\ \frac{Re_L^2}{Ga_G^{0,4}}\left[1 - 14\ \frac{\nu_L}{\nu_G}\ \frac{u_{OG}}{h_{tG}}\ \frac{h_{tL}}{u_{OL}}\ Re_L^{-0,5}\right] \qquad \text{(III-16)}$$

cuyo error es del 15%.

Stiegel y Shah (1977a) estudiaron el efecto de las velocidades de gas y líquido y del tamaño del relleno sobre el coeficiente de dispersión axial y el holdup de la fase líquida en una columna rellena que operaba con aire y agua. Para ello utilizaron una columna de vidrio de 213,4cm de longitud y 5,1cm de diámetro interno, rellena con cilindros de polietileno extrudado de 3,2mm de diámetro y dos longitudes diferentes. Se inyectaron pulsos de **H_2SO_4** como señal de entrada y el análisis se realizó por conductimetría. Las curvas de respuesta se analizaron por el método de los momentos, empleando el modelo de dispersión axial. Los datos correspondientes al holdup de líquido se correlacionaron de acuerdo a la siguiente expresión:

$$h_{tL}/\varepsilon = 1,47\ Re_L^{0,11}\ Re_G^{-0,19}\ (a_p d_e)^{-0,41} \qquad \text{(III-17)}$$

Las mediciones de DTR se llevaron a cabo con tramos de prueba de 91,4 y 152,4cm de longitud, desarrollándose las siguientes correlaciones:

-)Para una longitud de 91,4cm:

$$Pe_L^P = 0,031\ Re_L^{0,42}\ Re_G^{-0,2}\ (a_p.d_e)^{0,88} \qquad \text{(III-18a)}$$

-)Para una longitud de 152,4cm:

$$Pe_L^P = 0,022\ Re_L^{0,5}\ Re_G^{-0,32}\ (a_p.d_e)^{1,27} \qquad \text{(III-18b)}$$

-)Considerando ambas longitudes:

$$Pe_L^P = 0,128\ Re_L^{0,245}\ Re_G^{-0,16}\ (a_p.d_e)^{0,53} \qquad \text{(III-18c)}$$

El rango de validez de estas correlaciones es: $33 \leq Re_G \leq 220$ y $9,6 \leq Re_L \leq 133$ ó, en velocidades superficiales: $0,25 \leq u_{OL} \leq 3$cm/s y $13 \leq u_{OG} \leq 75$cm/s. Al comparar sus datos con la correlación desarrollada por Heilmann y Hofmann (1969) (Fig. III-1) obtuvieron una buena concordancia a bajos valores de Re_L. Para valores altos de Re_L, los valores de h_{tL}/Pe_L^P obtenidos por Stiegel y Shah son mayores que los que predice dicha correlación.

Posteriormente, los mismos autores midieron la retención de gas y la dispersión axial de líquido en una columna de burbujeo rellena rectangular de igual sección transversal que la cilíndrica (Stiegel y Shah, 1977b). En condiciones similares, velocidades de líquido y de gas y tamaño y geometría del relleno, se encontró que el holdup de gas en la columna rectangular es mayor y que los coeficientes de dispersión axial se incrementaban de 2 a 2,5 veces respecto de los obtenidos en la columna cilíndrica. Esto último se atribuyó al flujo secundario inducido por la presencia de esquinas. Los autores presentaron las siguientes correlaciones para los parámetros obtenidos:

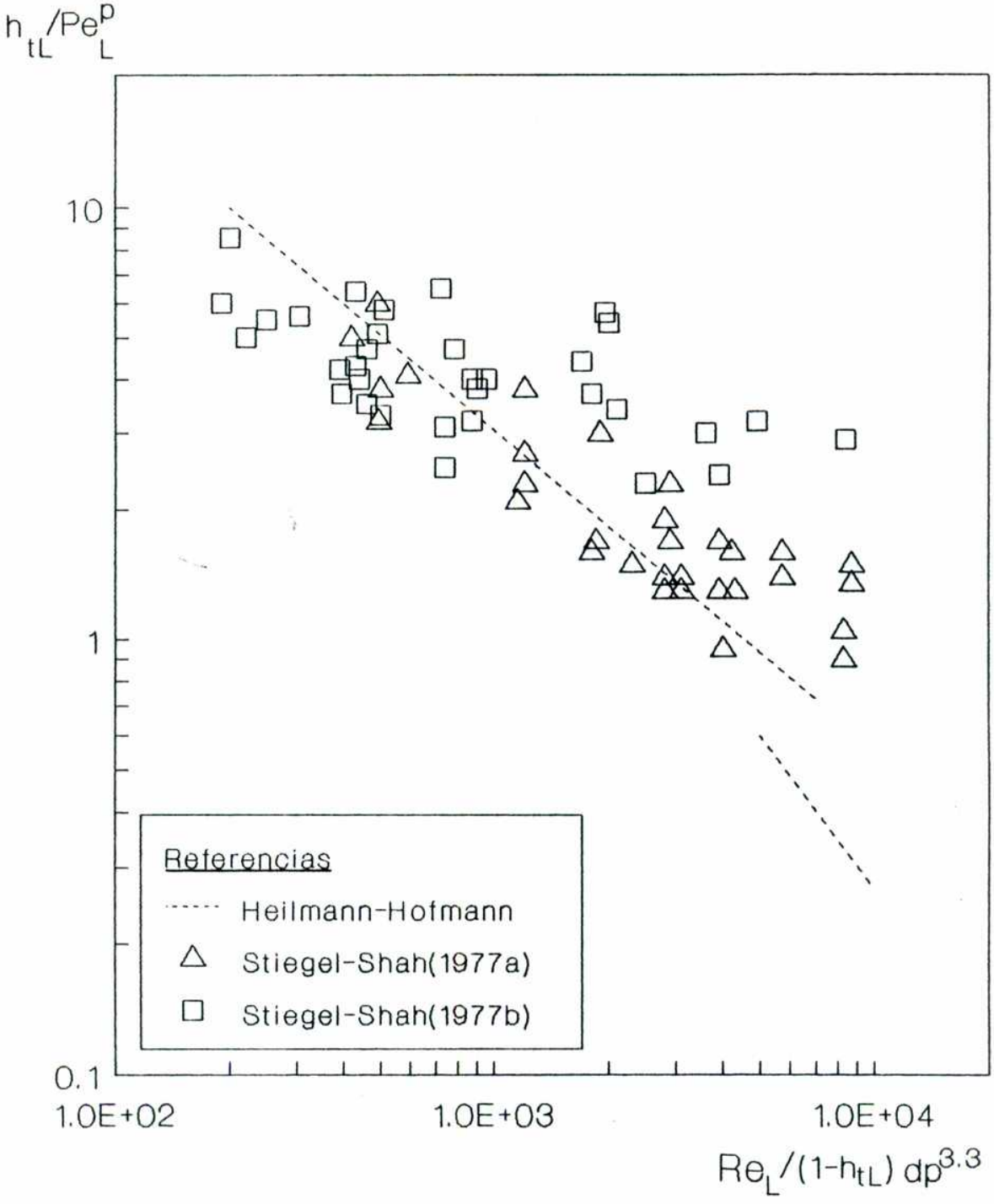
Para el holdup de gas:

$$h_{tG}/\varepsilon = 0,873\ Re_L^{0,052}\ Re_G^{-0,092} \qquad \text{(III-19)}$$

y para la dispersión axial de la fase líquida:

$$Pe_L^P = 0,0775\ Re_L^{0,31}\ Re_G^{-0,097} \qquad \text{(III-20)}$$

Fig.III-1. Comparación de los resultados obtenidos por Stiegel y Shah (1977a y b) con la correlación de Heilmann y Hofmann (1969).



Achwal y Stepanek (1979) midieron la respuesta a una señal pulso en dos posiciones de una columna rellena con flujo en cocorriente ascendente. Usaron tres tipos de rellenos cerámicos: esferas, cilindros sólidos y anillos Raschig de 6mm de diámetro nominal. El sistema de fluidos utilizados fue aire y agua o solución de azúcar de μ=9,13cp. La columna tenía 5,08cm de diámetro interno y 75cm de longitud e inyectaron como trazador 5ml de una solución de NaCl. Los datos se ajustaron con el modelo de dispersión axial y un modelo estocástico o proabilístico, el de cadena de Markov. Este último supone que el fluido en movimiento puede subdividirse en elementos que retienen su identidad durante su paso a través del equipo. Dichos elementos pueden alternar entre varios estados de velocidad definidos y esta transición es un proceso totalmente aleatorio. El caso más simple de este modelo es el que considera sólo 2 estados posibles de velocidad: $+u$ y $-u$, si se agregan más estados el número de parámetros del modelo se incrementa fuertemente. En este caso las curvas del modelo quedan definidas por 2 parámetros "p" y "q". La interpretación física de los mismos es la siguiente: "p" es la inversa de la distancia adimensional que recorre un elemento de fluido antes de pasar de una velocidad $+u$ a una $-u$; "q" tiene el mismo significado pero caracteriza la transición inversa (de $-u$ a $+u$). A partir de los resultados obtenidos, estos autores propusieron correlaciones empíricas de la forma

$$Y = a\, u_{oL}^{b}\, 10^{c \cdot u_{oG}} \qquad \text{(III-21)}$$

para la estimación del tiempo medio de residencia, del número de Péclet y de los parámetros p y q. Presentaron una correlación para cada uno de los rellenos utilizados y para los resultados obtenidos trabajando con la solución de azúcar. Para la correlación del Pe_L^p, el valor de las constantes es:

Relleno	a [s^{b+1}/cm^b]	b	$10^3 \times$ c [s/cm]
Anillos Raschig	0,0331 ± 0,0145	0,531± 0,0318	-4,45 ± 0,139
Cilindros	0,0652 ± 0,0243	0,416± 0,0188	-3,84 ± 0,245
Esferas	0,0338 ± 0,1037	0,839± 0,0201	-9,79 ± 0,157
Esferas (Solución de azúcar)	0,0810 ± 0,0214	0,486± 0,0213	-6,58 ± 0,449

Previamente, los mismos autores determinaron la saturación de gas en el mismo equipo con sentido de operación ascendente pero trabajando únicamente con los cilindros de cerámica y el sistema de fluidos agua-aire. A partir de los resultados obtenidos, desarrollaron la siguiente correlación, en la cual las velocidades superficiales están expresadas en cm/s:

$$\beta_{lG} = 2 \left\{ 1 + \left[1 + 72,3\ u_{OL}^{-0,229} \left(\frac{u_{OL}}{u_{OG}^{2}} \right)^{0,429} \right]^{1/2} \right\}^{-1} \qquad \text{(III-22)}$$

Arribaron a conclusiones contradictorias sobre los efectos de los caudales de gas y líquido sobre la intensidad del mezclado axial a partir del análisis de los mismos datos con ambos modelos.

Fukushima y Kusaka (1979) midieron el holdup de líquido, por el mismo método que Turpin y Huntington (1967), en columnas de 10 y 15cm de diámetro interno rellenas con esferas cerámicas de 12,7 y 25,4mm en un amplio rango de caudales de líquido y de gas. Sus resultados no dependen de la relación (d_c/d_p) y los mismos se correlacionaron de acuerdo a:

$$h_{lL}/\varepsilon = 1,8\ Re_L^{0,09} Re_G^{-0,28} \qquad \text{si } Re_L Re_G^{0,5} < 695 \qquad \text{(III-23a)}$$

$$h_{lL}/\varepsilon = 0,72\ Re_L^{0,17} Re_G^{-0,21} \qquad \text{si } Re_L Re_G^{0,5} \geq 695 \qquad \text{(III-23b)}$$

Los resultados obtenidos no se ajustan a la correlación de Stiegel y Shah (1977a).

Camacho et al (1984) midieron la saturación de líquido en una

columna de 3,3cm de diámetro y 2m de altura rellena con bolillas de vidrio de 2,2; 3 y 4mm, trabajando con agua y aire en los siguientes rangos de flujos másicos de líquido y de gas: $22,4 \leq L(Kg/m^2s) \leq 46,7$ y $0,027 \leq G(Kg/m^2s) \leq 0,18$. Las mediciones se realizaron por determinación del líquido retenido en la columna al cortar el flujo y los valores de saturación se correlacionaron de acuerdo a:

$$\beta_{tL} = 0,096\ L^{0,5}\ exp\left\{-1,62\times10^{-4}\ \frac{L^{5/3}}{G} + X_F\right\} \qquad \text{(III-24)}$$

donde $X_F = \dfrac{u_{oL}}{u_{oL} + u_{oG}}$ y los flujos másicos están expresados en Kg/m^2s.

Sicardi et al (1984) determinaron parámetros hidrodinámicos de la fase líquida en una columna rellena con cilindros de vidrio de 3mm de diámetro para el sistema aire-agua. El reactor utilizado tenía 100cm de largo y 3cm de diámetro interno. Las mediciones se realizaron para tres regímenes hidrodinámicos: de burbuja, pulsante y spray. Las mismas consistían en inyectar una señal escalón decreciente de KCl y medir la respuesta en forma conductimétrica; los datos se analizaban por el método de los momentos. A fin de cuantificar el grado de mezclado se aplicó, en primera instancia, el modelo de dispersión axial; puesto que éste no describía satisfactoriamente los resultados, especialmente para régimen spray, se utilizó el modelo de flujo cruzado de 2 parámetros. Se concluyó que el flujo gaseoso no tiene un efecto muy importante sobre la retención total de líquido en el régimen de burbuja y que el modelo de flujo pistón disperso es demasiado simple para caracterizar el flujo en estos reactores especialmente para regímenes de alta interacción.

Skomorokov et al (1986) reanalizaron los datos obtenidos por Sicardi et al (1984) considerando el modelo de flujo cruzado con dispersión, de tres parámetros o PDE (apéndice A1). Los parámetros característicos de este modelo se evaluaron a través de un ajuste en el dominio del tiempo real. Se consideraron dos funciones

objetivo para minimizar:

- la suma del cuadrado de los errores absolutos entre la curva experimental y la predicha por el modelo $F_1 = [\Sigma_i(C^e-C^c)^2]/n$, de la cual se obtenían los valores del tiempo medio de residencia y del número de Pe_L^p y

- la suma del cuadrado de los errores relativos $F_2 = [\Sigma_i[(C^e-C^c)/C^e]^2]/n$, a partir de la cual se obtenían la fracción dinámica del líquido y el coeficiente de transferencia de masa entre las zonas estanca y dinámica del líquido. La evaluación de estos parámetros se llevaba a cabo a partir de los errores relativos ya que los mismos dependen fundamentalmente de la cola de las curvas.

Para todas las condiciones de operación utilizadas, las que en su mayoría correspondían a los regímenes de flujo churn, pulse y spray, los valores de Pe_L^p obtenidos fueron muy elevados (>1000). Esto indicaba que la dispersión axial en la fracción dinámica de la fase líquida era despreciable y que la hidrodinámica de dicha fase depende principalmente de la existencia de zonas semiestancas. El tiempo de renovación de estas zonas disminuía con el aumento de la velocidad de cualquiera de las fases fluidas.

Más recientemente, Yang et al (1989) efectuaron una amplia revisión de los métodos experimentales de determinación de holdup para columnas rellenas y, en especial, de los trabajos en los cuales se determina este parámetro para columnas operadas en cocorriente ascendente. Por otra parte, llevaron a cabo mediciones de holdup de líquido en columnas de distintos diámetros, rellenas con partículas porosas de 2,2 y 2,8mm y trabajando con diferentes sistemas de fluidos. El rango de velocidades superficiales fue de 0 a 14cm/s para el gas y de 0 a 4cm/s para los diferentes líquidos utilizados. No se apreció un efecto del diámetro de columna sobre los resultados y se encontró que la retención de líquido era marcadamente inferior para líquidos espumantes. En consecuencia, los resultados obtenidos se correlacionaron según:

$$\beta_{iL} = 1 - (Co'/\varepsilon)\left[\frac{u_{oG}}{u_{oG} + u_{oL}}\right] \qquad \text{(III-25)}$$

donde Co´ es 0,28 y 0,16 respectivamente para líquidos espumantes o no.

Posteriormente, los mismos autores (Yang et al, 1990), obtuvieron curvas de DTR en reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente, utilizando partículas de alúmina porosas de 2,2mm de diámetro promedio, aproximadamente monodispersas con una cantidad significativa de poros de gran diámetro. Las experiencias se realizaron en columnas de 10 y 15cm de diámetro y 215cm de altura, utilizando agua y aire como fluidos. El rango de trabajo en el que se llevaron a cabo las mediciones fue de $0 \leq u_{oG}(cm/s) \leq 11$ y $0,5 \leq u_{oL}(cm/s) \leq 2,5$. Estos autores ubicaron la celda de conductividad para la determinación de la concentración del trazador fuera de la columna a fin de evitar que la presencia de burbujas ocasionara ruido en la señal medida. Las muestras se tomaban en una zona próxima a la pared, habiéndose determinado previamente que la concentración de trazador era aproximadamente uniforme en toda la sección. Los resultados de DTR se cuantificaron mediante el modelo de flujo cruzado con dispersión axial en la fracción dinámica del líquido (ver apéndice A.1) ya que las curvas presentaban colas prolongadas debido al líquido estanco generalmente presente en los poros de las partículas. Los tres parámetros característicos de este modelo se determinaron a partir del ajuste en el dominio del tiempo real. De estos parámetros, el único que se determina con buena precisión es la fracción dinámica del líquido puesto que la sensibilidad parámetrica para los otros dos es muy baja. Por esta razón, los autores recomiendan realizar más estudios con pastillas no porosas para determinar el Pe_L^p considerando las discrepancias en la información existente en bibliografía. Con respecto a los resultados obtenidos, se encontró que el tiempo medio de residencia del líquido es una función decreciente de la velocidad superficial del mismo y que el diámetro de columna no afecta los resultados de DTR.

Por otra parte, resulta de interés destacar el trabajo realizado por Nakamura et al (1983), quienes midieron el coeficiente de dispersión radial para la fase líquida en una columna rellena con flujo en cocorriente ascendente para el sistema aire-agua y partículas esféricas de 4, 5 y 6,6mm de diámetro. La columna estaba construída en acrílico, de 6cm de diámetro interno y 88cm de largo. La inyección del trazador, consistente en una solución etílica de NaCl para mantener la densidad igual a la del agua, se realizaba a través de un tubo de 1mm de diámetro ubicado en el centro de la columna. La toma de muestras se llevaba a cabo por medio de 9 jeringas posicionadas radialmente en el lecho, a una distancia de 30 a 60mm aguas abajo del dispositivo de inyección. En la Fig. III-2 pueden observarse los resultados de la concentración de trazador en la dirección radial referida a la concentración media del mismo a la salida del reactor a un caudal de líquido constante. Las medidas representadas corresponden a flujo monofásico de líquido (u_{oo}=0) y flujo bifásico con caudales de gas tales que el régimen de flujo corresponde al de burbuja o pulsante. Se puede apreciar que para régimen de burbuja, el trazador se distribuye de manera prácticamente uniforme en toda la sección de la columna. La presencia de las burbujas aumenta notablemente el mezclado radial, éste crece con el caudal de gas pasando por un máximo en el régimen de burbuja para luego disminuir en forma gradual en régimen pulsante.

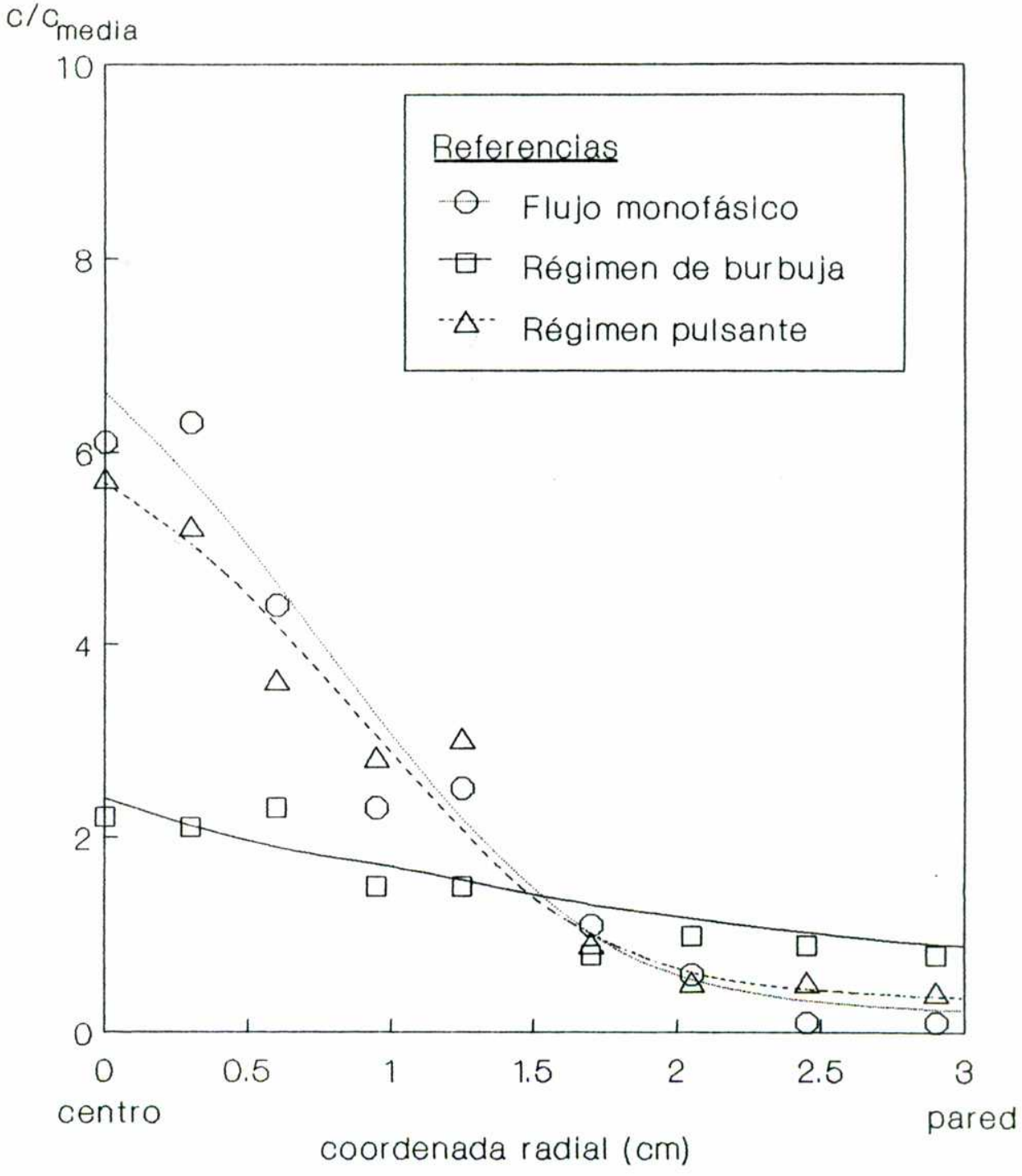
III.2. PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1. DESCRIPCION DEL EQUIPO

El equipo, que puede ser operado alternativamente en cocorriente ascendente o descendente de las fases líquida y gaseosa, consta básicamente de las siguientes partes:

1) Columna rellena.
2) Sistema de inyección del trazador.

Fig.III-2.Distribución radial en una columna rellena con flujo en cocorriente ascendente. Resultados de Nakamura et al(1983).



3) Sistema de detección y análisis de las señales.

4) Sistema de circulación de fluidos.

En la Fig. III-3 se representa esquemáticamente el diagrama de flujo del equipo utilizado.

COLUMNA RELLENA: La columna es de acrílico y está formada por seis tramos unidos entre si mediante bridas, con tornillos pasantes. Un esquema de la misma puede observarse en la Fig. III-4. Sus dimensiones son las siguientes:

Diámetro interno: 7cm

Longitud total: 240cm

Longitud del relleno: 180cm

Longitud del tramo de pruebas: 120,5cm

Consta además de un distribuidor de líquido en la parte superior para alimentación en caso de flujo descendente y de un distribuidor de gas en la parte inferior para la operación con flujo ascendente. Los esquemas de ambos distribuidores se presentan en la Fig. III-5. Estos fueron construídos en acrílico y presentan 8 orificios de 1mm para la distribución de líquido y el mismo número, pero de 0,5mm para la de gas.

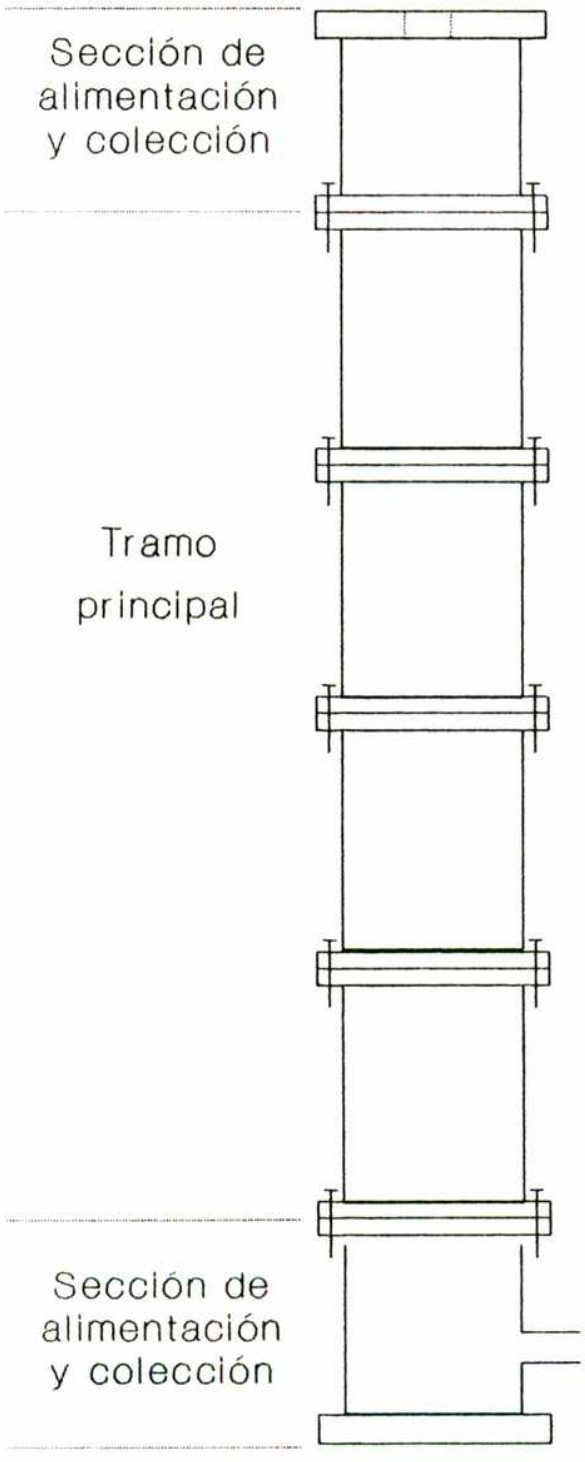
En los extremos superior e inferior del relleno se colocaron chapas perforadas de acero inoxidable que cumplen la función de soporte del relleno, evitando la posible fluidización del mismo a altos caudales del gas y líquido, y de modo de no interferir con la circulación de ambos fluidos.

En el tramo intermedio de la columna está ubicado el relleno que consiste en bolillas de vidrio de 0,5 ó de 1,67cm de diámetro, empaquetadas al azar.

SISTEMA DE INYECCION DEL TRAZADOR: La inyección se realiza a través de un sistema de agujas hipodérmicas ubicadas 10cm después del comienzo del relleno y dispuestas según se muestra en la Fig. III-6. El trazador empleado es una solución de **KCl** (1N) que se suministra desde un recipiente presurizado a través de una válvula solenoide comandada por un timer. La presión dentro del recipiente se controla mediante un presostato.

SISTEMA DE ANALISIS DEL TRAZADOR: La concentración de trazador

Fig.III-4.Esquema de la columna.



se determina por conductividad eléctrica, ubicando las celdas de detección en dos puntos dentro del lecho. La primera está a 20cm del punto de inyección y la otra a 140,5cm aguas arriba, lo que define una longitud del tramo de pruebas de 120,5cm. Las mismas están dispuestas lo suficientemente alejadas del principio y el fin del relleno de modo de lograr flujo totalmente desarrollado en la zona de medición.

Las sondas de conductividad eléctrica simulan la geometría del relleno a fin de no perturbar las líneas de flujo (Fig. III-7). Las mismas consisten en bolillas de latón niqueladas que constituyen los electrodos y bolillas de plástico que sirven de aislantes de los cables. Los electrodos se ubicaron en el eje de la columna. La conductividad de la fase líquida se mide en forma continua con un conductímetro de 2 canales, cada uno de los cuales consta de un puente de Wheastone que opera a 1Khz para minimizar la polarización de los electrodos y un filtro que permite pasar frecuencias menores de 4hz a fin de reducir el ruido introducido por las variaciones de masa de líquido en el espacio entre electrodos; éste es importante debido a la presencia de las burbujas. Las fluctuaciones, debidas a estas variaciones de masa, tienden a reducir la señal por debajo del valor correspondiente a la concentración del electrolito en el líquido. Sin embargo, la relación entre la media de la señal fluctuante en presencia de gas y la conductancia en ausencia de éste es independiente de la concentración y depende sólo de la velocidad del gas, que es la misma en ambas celdas. En consecuencia, el error que puede resultar de este efecto se elimina en el tratamiento de datos porque la señal sigue siendo proporcional a la concentración de trazador.

El conductímetro transforma las señales de conductividad en diferencias de potencial que se grafican en un registrador potenciométrico de dos canales (Houston Super Scribe TM Series 4900) de respuesta rápida. El valor de la conductancia de la solución en función del tiempo se registra en una computadora personal IBM compatible provista de una plaqueta que traduce las señales analógicas del conductímetro a digitales y las almacena en

discos magnéticos.

SISTEMA DE CIRCULACION DE FLUIDOS:

Fase líquida: El líquido que circula es impulsado por una bomba centrífuga desde un depósito de 100 dm^3 de capacidad. El cuerpo de la bomba es de polipropileno y el rotor de neopreno con eje de acero inoxidable para evitar la corrosión ya que se trabaja con soluciones de **KCl**. El caudal se regula mediante válvulas aguja ubicadas en la línea principal y en la de retorno (Fig. III-3) con el objeto de lograr constancia en todo el rango de caudales empleados.

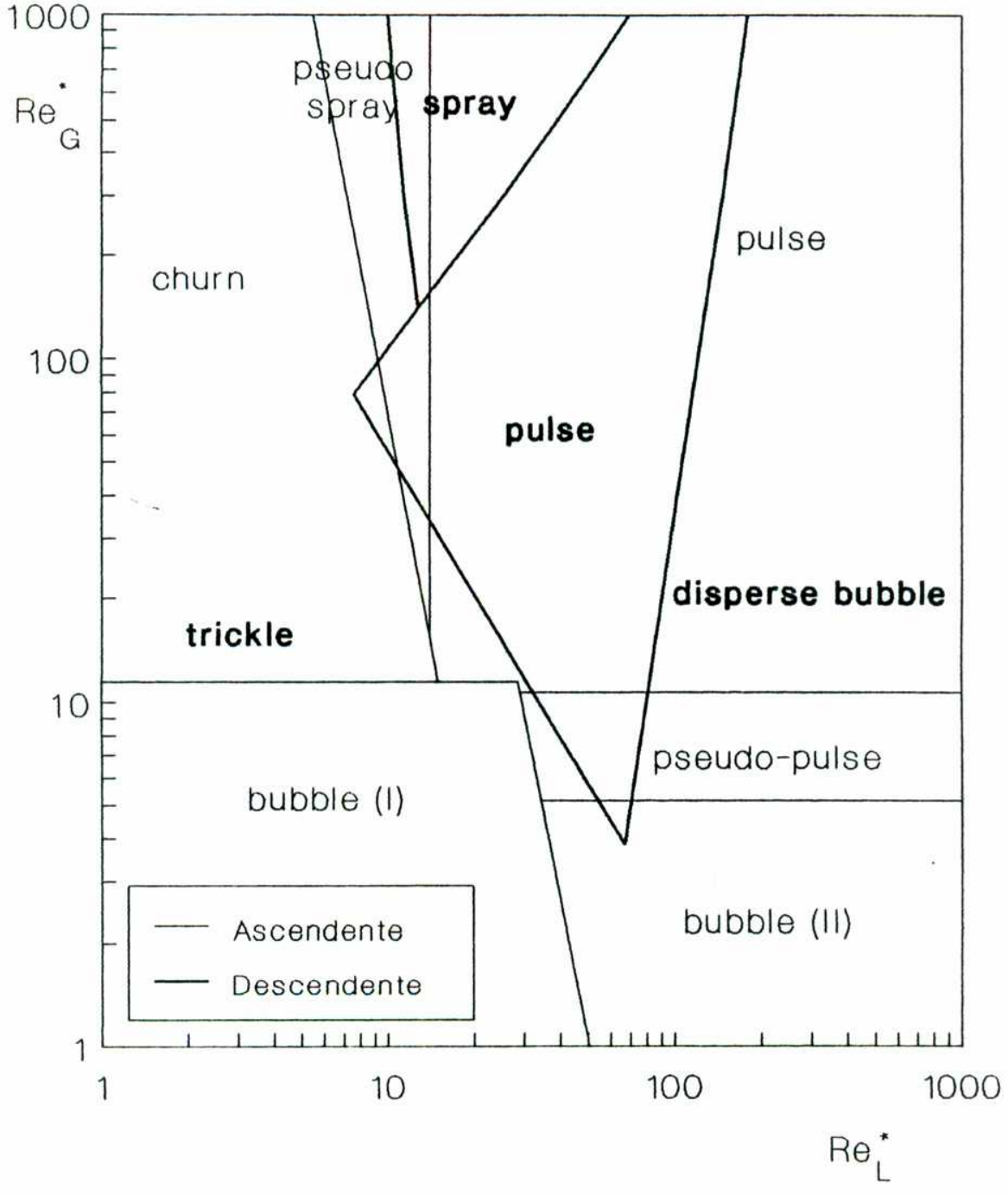
El sistema de medición de caudales consta de dos flotámetros que pueden conectarse alternativamente mediante válvulas esféricas y permite cubrir un rango de caudales entre 0,1 y 5dm^3/min de agua y un tubo venturi con mercurio como líquido manométrico para las experiencias que se llevan a cabo a caudales mayores.

Fase gaseosa: Para caudales superiores a 2dm^3/min, el aire se suministra desde un compresor; a fin de amortiguar las variaciones bruscas de presión, se intercaló un pulmón de 15dm^3 en la línea de flujo de gas, cuya presión se regula con un manoreductor. Para caudales menores a 2dm^3/min, se usa un tubo de aire para la alimentación por las dificultades que introducen las variaciones de presión de trabajo del compresor en la regulación del caudal. Dicho caudal se regula con una válvula caudalostática del tipo Moore 63 BUL y se mide con dos flotámetros, los cuales se conectan en forma alternativa mediante sendas válvulas si se trabaja en un rango menor a 10dm^3/min de aire. Para caudales mayores se dispone de un tubo venturi con tetracloruro de carbono o mercurio, según el rango de caudales, como líquido manométrico.

III.2.2. MODO Y CONDICIONES DE OPERACION

En la Fig. III-8 se representan superpuestos los mapas de flujo correspondientes a reactores trifásicos de lecho fijo para los dos sentidos de operación, cocorriente descendente y ascendente

Fig.III-8.Regímenes de flujo posibles en el equipo trifásico de lecho fijo utilizado según Fukushima y Kusaka(1977;1979)



de las fases líquida y gaseosa, de acuerdo a Fukushima y Kusaka (1977;1979), considerando las características geométricas del equipo utilizado en este estudio para llevar a cabo las mediciones de distribución de tiempos de residencia. En esta figura, los números de Reynolds están definidos utilizando como longitud característica un diámetro de partícula equivalente definido como:

$$d_e = \frac{2}{3} \frac{d_p . \varepsilon}{(1-\varepsilon)}$$

A partir de la superposición de estos mapas, se pueden establecer los rangos de caudales de operación para los fluidos modelos empleados en el presente trabajo, que verifican régimen de flujo burbuja para la operación con flujo ascendente y régimen trickle para flujo descendente.

Las mediciones para la operación con flujo descendente se llevaron a cabo, únicamente, utilizando como relleno las partículas de menor diámetro; en cambio, para flujo ascendente, se realizaron experiencias con los dos diámetros de partícula. Las relaciones de diámetro de tubo a diámetro de partícula son 14 y 4,9, respectivamente. Si bien esta última es pequeña, de acuerdo a lo que se ha sugerido en la bibliografía (Shah, 1979) a fin de evitar canalizaciones del líquido, puesto que las partículas de mayor diámetro se utilizaron para la operación con flujo ascendente, es poco probable que ésto ocurra, debido a que la columna opera en condiciones de inundación.

Flujo descendente:

Se trabajó en régimen continuo de gas, utilizando agua destilada y aire como fluidos. Los caudales se determinaron de manera tal de estudiar la zona de trabajo empleada por Stegmüller (1986). En consecuencia, los rangos utilizados fueron $0,72 \leq Q_L \leq 1,58$ dm^3/min y $1,5 \leq Q_G \leq 19 dm^3/min$.

Para cada caudal de líquido, los caudales gaseosos se variaron según se detalla en la Tabla III-1.

Tabla III-1 Rangos de caudales de líquido y de gas empleados para la operación en cocorriente descendente.

Q_L (dm^3/min)	Q_G (dm^3/min)							
0,72	1,5	4,5	8,2	10,0	13,2	15,9	19,0	-
1,13	1,5	4,5	7,5	10,0	14,0	17,0	19,0	-
1,58	1,5	4,5	7,5	10,0	12,8	14,8	17,0	18,7

Flujo ascendente:

Las experiencias se realizaron en régimen de flujo de burbuja para un determinado caudal de líquido y variando el caudal de gas. Los caudales se determinaron a partir de la Fig. III-8 y, además, se verificó el tipo de régimen en forma experimental por la presencia de burbujas discretas en el reactor a través de una fase continua de líquido. La fase gaseosa utilizada fue aire, cuyo caudal se variaba entre el mínimo que permitía una pérdida de carga uniforme en el distribuidor y el máximo que se alcanzaba con la presión de operación establecida.

Se utilizó agua destilada o soluciones de azúcar de dos concentraciones diferentes como fase líquida; se trabajó con azúcar pues sus soluciones presentan baja conductividad eléctrica y comportamiento newtoniano. Además, las mismas son suficientementes polares como para poder medir la concentración del trazador por conductimetría. Otra característica que presentan estas soluciones es que la viscosidad puede variarse notablemente sin que la densidad y la tensión superficial se modifiquen significativamente.

Las soluciones se prepararon utilizando azúcar comercial y agua destilada, agregando un 1% en peso de ácido benzoico como fungicida. En general, se preparaban 60dm^3 de solución, lo que permitía realizar un número importante de experiencias con una línea de base no muy elevada. Si ésta es alta, la sensibilidad del método disminuye considerablemente pues se debe expandir mucho la escala de trabajo del conductímetro.

La densidad de las soluciones se determinó por pesada de un volumen calibrado en una balanza analítica. En una primera etapa,

se calibró una pipeta aforada de 10ml con agua destilada a 20°C; luego se pesó el mismo volumen de las soluciones empleadas.

La tensión superficial de las soluciones se midió con un tensiómetro Du Nouy y la viscosidad, por escurrimiento a través de un capilar. Se emplearon viscosímetros de Ostwald IVA 100 e IVA 150 termostatizados a la temperatura de trabajo (20°C). Los valores obtenidos de las propiedades físicas para los líquidos utilizados se detallan en la Tabla III-2.

TABLA III-2 Propiedades físicas de los fluidos empleados como fase líquida.

Fase líquida	Concentración (M)	Densidad (g/cm^3)	Viscosidad (cp)	Tensión superficial (dinas/cm)
agua destilada	-	1,00	1,0	72
Sn. de azúcar 1	0,88	1,14	3,0	56
Sn. de azúcar 2	1,25	1,20	5,5	53

Los rangos de caudales empleados para cada solución se detallan en la Tabla III-3. La presión de la fase gaseosa a la salida de los caudalímetros se medía para corregir la lectura de los mismos. También se realizaron algunas experiencias para flujo monofásico de líquido (u_{oG}=0) a través del lecho con la solución de azúcar de μ=3cp y el diámetro de partícula más pequeño (d_P = 0,5cm).

Tabla III-3 Rangos de caudales de líquido y de gas empleados para la operación en cocorriente ascendente.

Fase líquida	Rango de caudales de líquido (dm^3/min)	Rango de caudales de gas (dm^3/min)
agua destilada	1,0 - 8,95	0,80 - 10,4
solución de azúcar 1	0,63 - 6,77	0 - 6,4
solución de azúcar 2	0,70 - 6,13	0,94 - 8,4

A fin de asegurar el mojado total del relleno, se comenzaban las experiencias alimentando el reactor con un caudal de líquido superior al de trabajo que se dejaba circulando durante 30 minutos. Simultáneamente, se alimentaba el máximo caudal de aire que se podía alcanzar a la presión de trabajo. Luego, se fijaba el caudal de líquido a utilizar y se cambiaba al mínimo caudal de gas en el que se iba a trabajar a dicho caudal de líquido. Posteriormente, se esperaban 15 a 20 minutos hasta alcanzar el estado estacionario antes de comenzar a medir.

Las experiencias se llevaron a cabo, como mínimo, por triplicado. Se obtenían valores de conductividad del líquido a intervalos de 0,1s desde la inyección y hasta que se alcanzaban niveles correspondientes a los de la línea de base.

La inyección del trazador se realizaba con un tiempo de apertura de la válvula solenoide de 0,1 ó 0,15s y un ΔP de aproximadamente 0,1atm entre el recipiente de trazador y el reactor.

III.2.3. RESULTADOS

III.2.3.1. CARACTERISTICAS DE LAS CURVAS DE DTR

Para cada una de las condiciones de operación estudiadas, se obtuvieron curvas de DTR. A modo de ejemplo se presentan en la Fig. III-9(a y b) curvas obtenidas en el equipo trifásico de lecho fijo operado en cocorriente descendente para diferentes caudales de líquido. Se puede apreciar que la dispersión de la respuesta medida cerca del punto de inyección es mucho menor que la obtenida mediante la sonda más alejada del mismo y que las curvas presentan colas prolongadas (tailing).

En la Fig. III-10(a, b y c) se muestran, a título ilustrativo, curvas de distribución de tiempos de residencia de la fase líquida obtenidas con flujo en cocorriente ascendente, para diferentes condiciones de operación.Las curvas de DTR para flujo ascendente

Fig.III-9a. Curvas de DTR.
Flujo descendente.

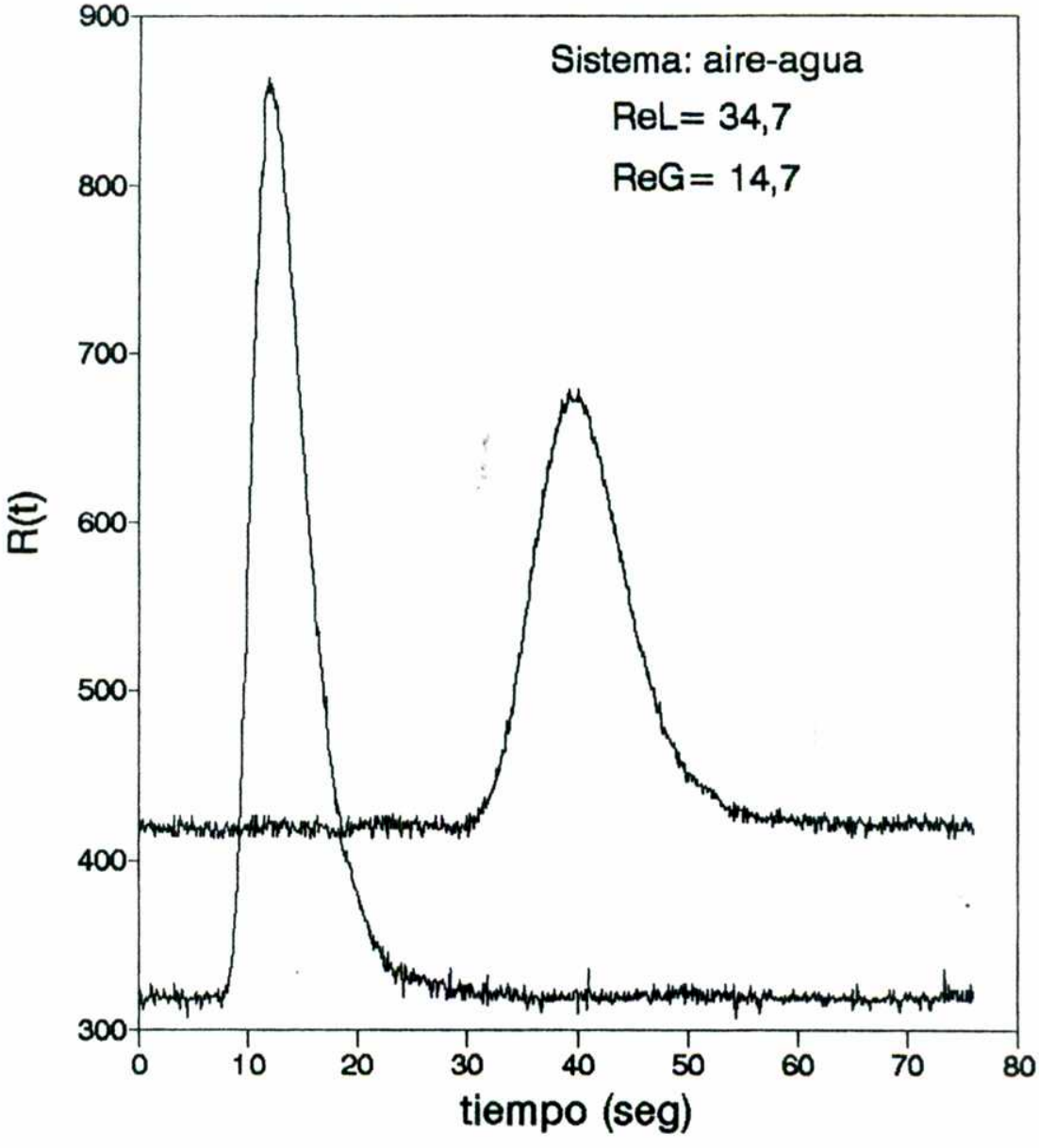


Fig.III-9b. Curvas de DTR.
Flujo descendente.

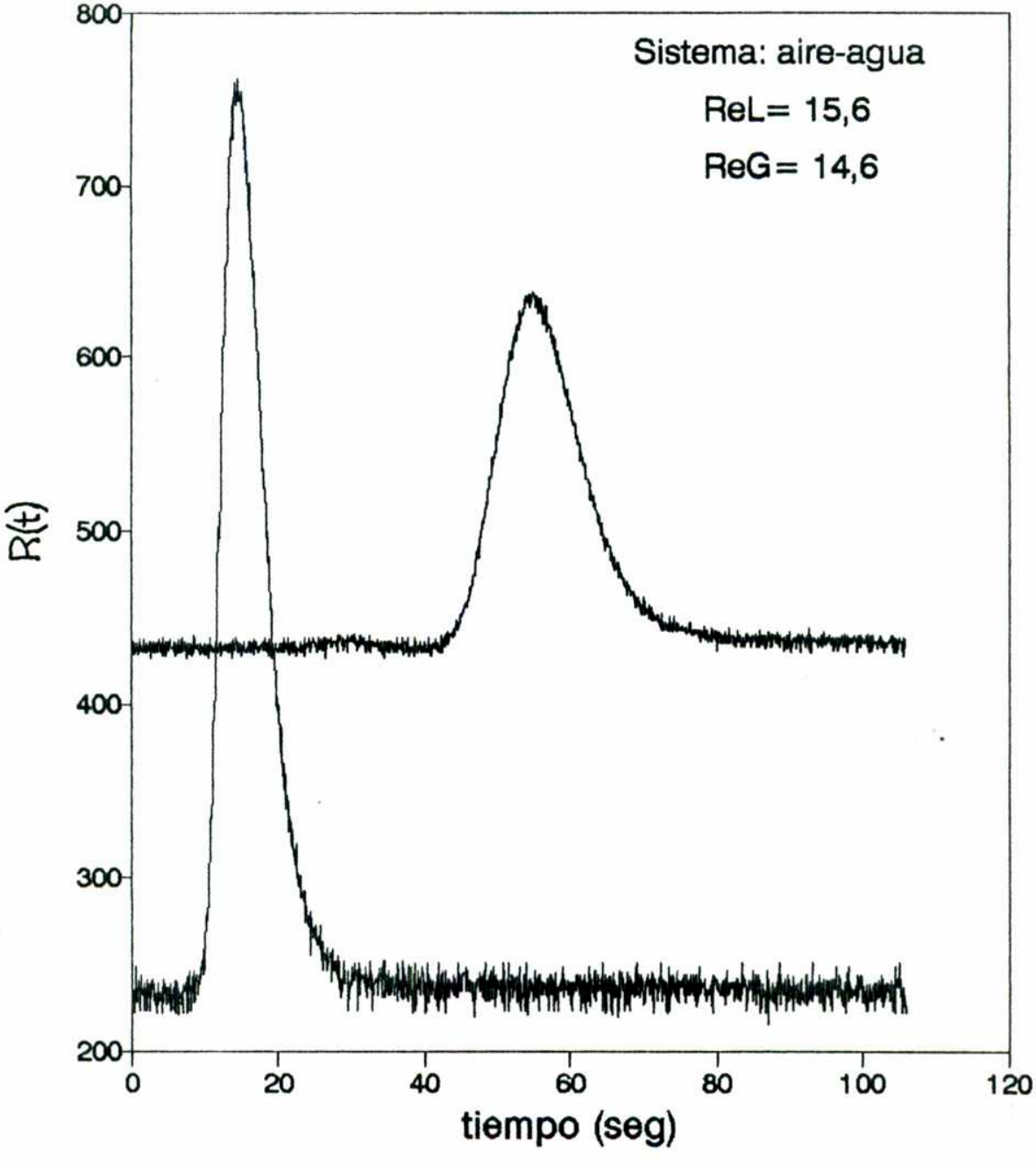


Fig.III-10a. Curvas de DTR.
Flujo ascendente.

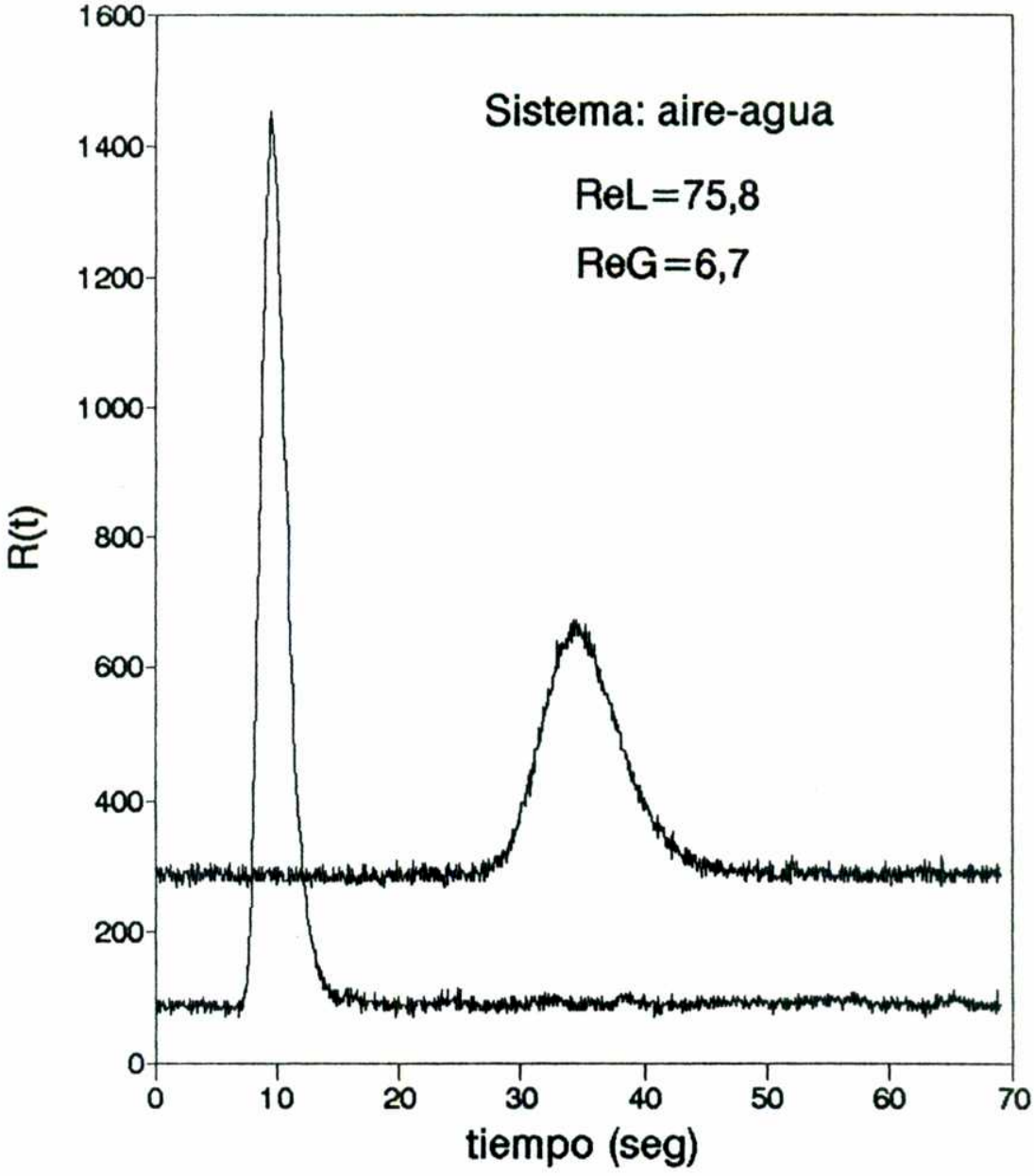


Fig.III-10b. Curvas de DTR.
Flujo ascendente.

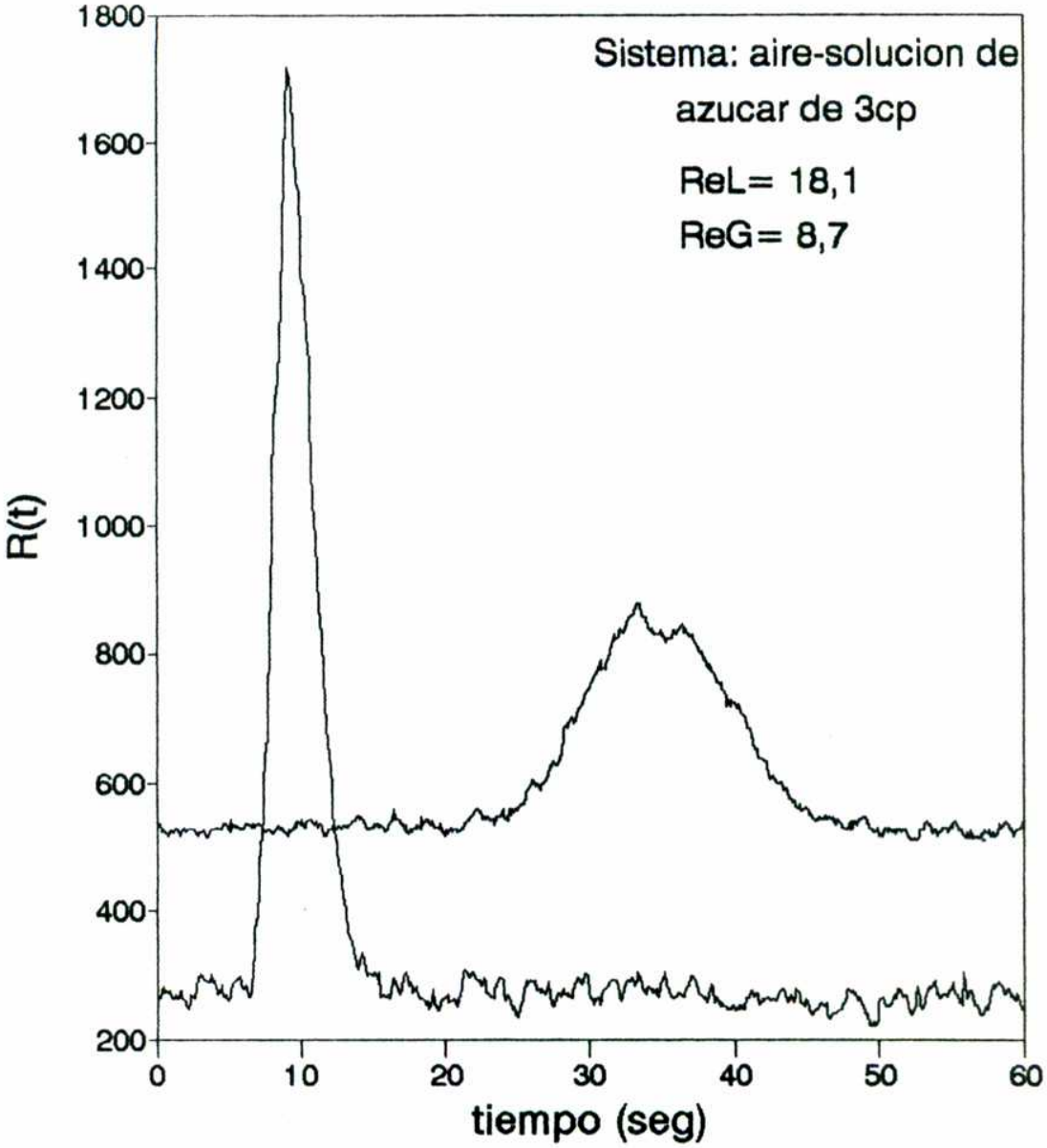
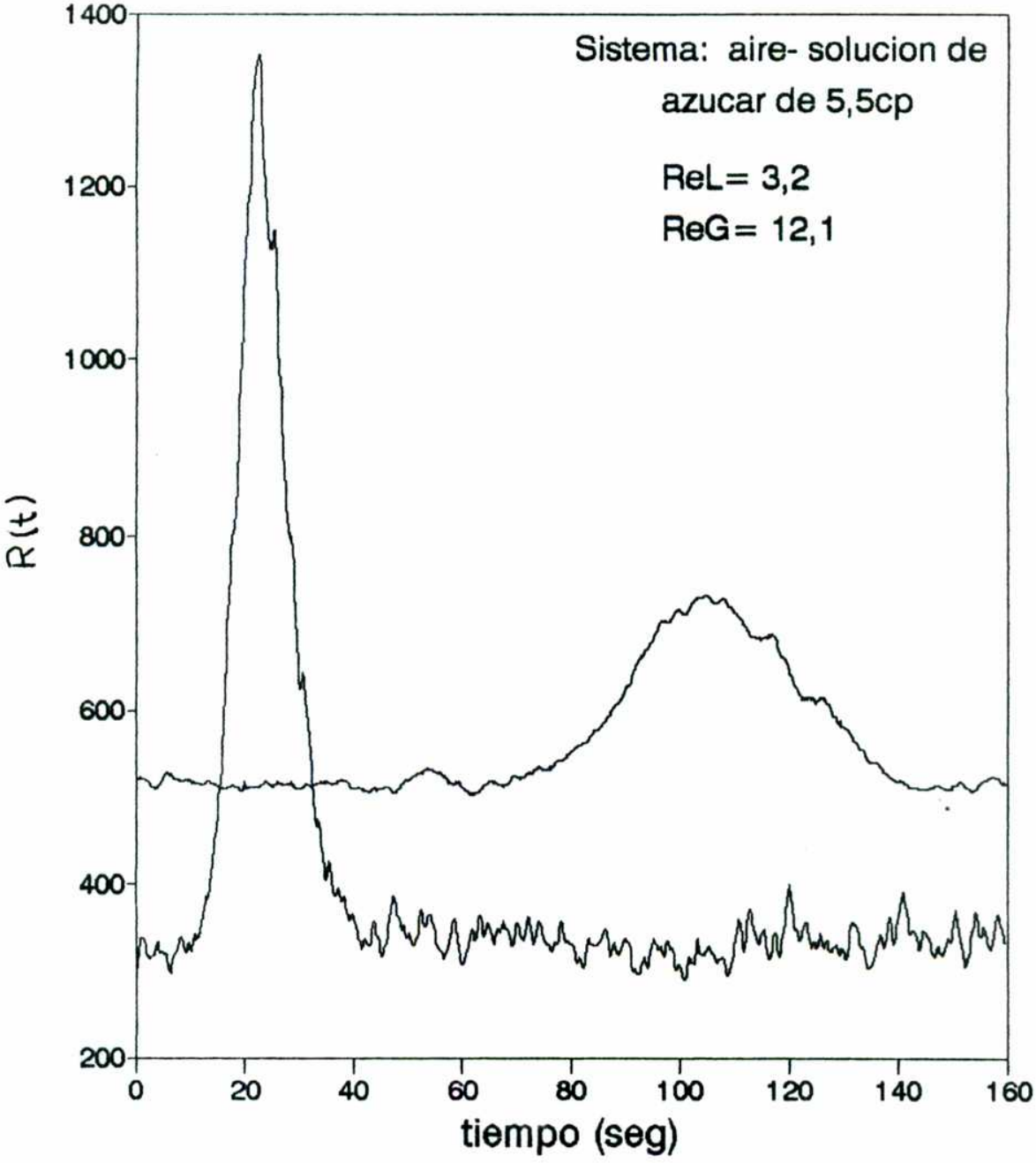


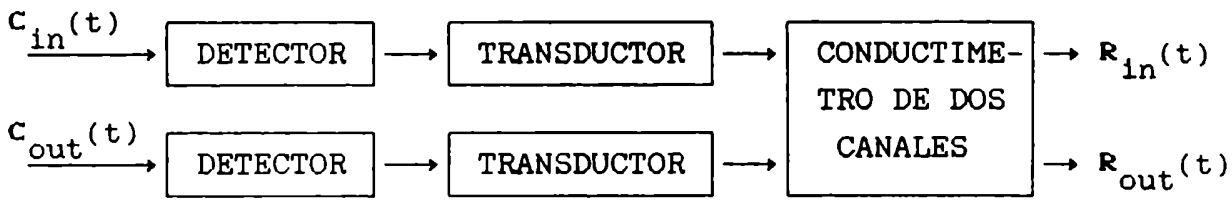
Fig.III-10c. Curvas de DTR.
Flujo ascendente.



presentan un ruido considerablemente mayor que las correspondientes a flujo descendente. Por este motivo, previamente al tratamiento de datos, se realizaba el alisado de las mismas. Se puede observar, además, que las colas de estas curvas son mucho menos pronunciadas que las obtenidas en flujo descendente.

III.2.3.2. TRATAMIENTO DE DATOS

Para ambos sentidos de flujo y las diferentes condiciones de operación utilizadas, se obtuvieron las curvas de distribución $R_{in}(t)$ y $R_{out}(t)$ que corresponden a las respuestas del conductímetro de dos canales en dos puntos del reactor, aguas abajo del punto de inyección. Las mismas son proporcionales a las respectivas concentraciones del trazador:



La normalización de las curvas se llevó a cabo dividiéndolas por el área total de las mismas:

$$X(t) = \frac{R_{in}(t)}{\int_0^\infty R_{in}(t).dt} \equiv \frac{C_{in}(t)}{\int_0^\infty C_{in}(t).dt} \qquad \text{(III-26a)}$$

$$Y(t) = \frac{R_{out}(t)}{\int_0^\infty R_{out}(t).dt} \equiv \frac{C_{out}(t)}{\int_0^\infty C_{out}(t).dt} \qquad \text{(III-26b)}$$

Para ello, las colas de las curvas obtenidas cuando se operaba

el equipo en cocorriente descendente se aproximaron a una función exponencial, de acuerdo a la proposición de Edwards y Richardson (1968), que pasaba por 1/30 y 1/6 de la altura máxima; ésto era necesario pues dichas curvas demoraban significativamente en retornar a la línea de base inicial. Por otra parte y considerando que para la operación en cocorriente ascendente, las curvas no presentaban colas prolongadas, no fue necesario aplicar la aproximación.

Una vez normalizadas las curvas, se verifica que:

$$\int_0^\infty X(t).dt = \int_0^\infty Y(t).dt = 1 \qquad \text{(III-27)}$$

A partir de las curvas de distribución normalizadas, se calcularon los momentos de primero y segundo orden de ambas curvas según su definición. El momento de orden "k" de la curva de distribución X(t) se define como:

$$m_{ixk} = \int_0^\infty t^k.X(t).dt \qquad k = 1,2,3..... \qquad \text{(III-28)}$$

El momento de primer orden corresponde a la media de la curva:

$$m_{ix1} = \int_0^\infty t.X(t).dt = \mu_x \qquad \text{(III-29a)}$$

y la varianza de la misma se calcula a partir del momento de segundo orden, m_{ix2}, de acuerdo a:

$$\sigma^2_{ix} = \int_0^\infty (t-\mu_x)^2.X(t).dt = m_{ix2} - (\mu_x)^2 \qquad \text{(III-29b)}$$

donde $$m_{ix2} = \int_0^\infty t^2.X(t).dt$$

Este análisis se aplicó tanto a las curvas de entrada como a las de salida y, posteriormente, se evaluaron la media y la varianza que corresponden al tramo de pruebas, comprendido entre las dos sondas de detección, por diferencia de los valores

respectivos de las señales de salida y de entrada ya que la media y la varianza de dos sistemas estadísticamente independientes son aditivas (Bischoff, 1963; Levenspiel, 1972). Entonces:

$$\mu_t = \mu_Y - \mu_X = (m_{tY1}) - (m_{tX1}) \qquad \text{(III-30)}$$

y

$$\sigma_t^2 = \sigma_{tY}^2 - \sigma_{tX}^2 \qquad \text{(III-31)}$$

Se adimensionalizaron, luego, las curvas de distribución según:

$$X(\theta) = \mu_t . X(t) \qquad Y(\theta) = \mu_t . Y(t) \qquad \text{(III-32a y b)}$$

y la varianza:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{(\mu_t)^2} \qquad \text{(III-32c)}$$

<u>Retención y mezclado de la fase líquida</u>:

Una vez evaluados los parámetros característicos de las curvas de DTR, se llevó a cabo la cuantificación de la retención y del grado de mezclado para ambos modos de operación aplicando el modelo de dispersión axial. En particular, para la operación con flujo descendente, se aplicó también el modelo de flujo cruzado de dos parámetros, ya que de acuerdo a lo encontrado por Stegmüller (1986), el mismo representa más adecuadamente las curvas de DTR para este sentido de operación. Los dos modelos de flujo aplicados se describen brevemente en el Apéndice A1.

De acuerdo al modelo de dispersión axial, en un sistema uniformemente abierto en el cual se ha inyectado una señal pulso, las medias de las curvas de entrada y salida al reactor son (Nauman y Buffham, 1983):

$$\mu_X = \tau_{tX} + \frac{2\,\mathcal{D}ax}{u_o^2} \quad \text{y} \quad \mu_Y = \tau_{tY} + \frac{2\,\mathcal{D}ax}{u_o^2} \qquad \text{(III-33a y b)}$$

donde τ_{tX} y τ_{tY} son los tiempos de residencia del líquido entre la inyección y el primer y segundo punto de detección,

respectivamente; la media que corresponde al tramo de pruebas es, entonces, el tiempo medio de residencia del líquido en dicho tramo:

$$\mu_t = \mu_Y - \mu_X = \tau_{tX} - \tau_{tY} = \tau_m \qquad \text{(III-34)}$$

En consecuencia, la retención total de líquido se determinó según:

$$h_{tL} = \frac{\tau_m . Q_L}{V_{reactor}} \qquad \text{(III-35)}$$

Además, de las experiencias realizadas para flujo monofásico de líquido a través del lecho relleno (u_{oG}=0) en cocorriente ascendente, se obtuvo la porosidad del mismo. Con el valor de la retención total de líquido y de la porosidad del lecho, se determinó la saturación total de esta fase.

Los valores de los parámetros característicos de los modelos de flujo utilizados, número de Péclet y parámetros k y Φ, se determinaron en primer término por el método de los momentos. A partir de las varianzas obtenidas, el parámetro característico del modelo de dispersión axial se evaluó teniendo en cuenta que las curvas no presentaban desviaciones pronunciadas respecto de la Gaussiana normal, con lo cual (Wen y Fan, 1975):

$$\sigma_\theta^2 \cong \frac{2}{Pe_L} \qquad \text{(III-36)}$$

Los parámetros del modelo de flujo cruzado se determinaron según (Hoogerdorn y Lips, 1965):

$$\Phi = t_t/\tau_m \qquad \text{(III-37a)}$$

$$k = 2\ (1-\Phi)^2/\sigma_t^2\tau_m \qquad \text{(III-37b)}$$

donde t_t es el tiempo al cual comienza a aparecer la respuesta a la señal aplicada.

Por otra parte, para el modelo de dispersión axial, se determinó el número de Péclet por medio de un ajuste de la curva de respuesta experimental en el dominio del tiempo real. Para ello, se

calculó la curva de respuesta teórica a la señal de entrada según:

$$Y_{teorica}(t) = \int_{0}^{t} X(t-t').g(t').dt' \qquad \text{(III-38)}$$

donde la función g(t´) depende del número de Péclet. Se determinó el valor de este parámetro que hace mínima la suma de residuos entre las curvas de salida experimental y teórica. Una descripción detallada de este método de ajuste se presenta en el apéndice A2.

Los resultados obtenidos para el holdup de líquido junto con los correspondientes a los valores de los parámetros característicos de los modelos utilizados se presentan en el apéndice A4.

III.3. ANALISIS DE RESULTADOS

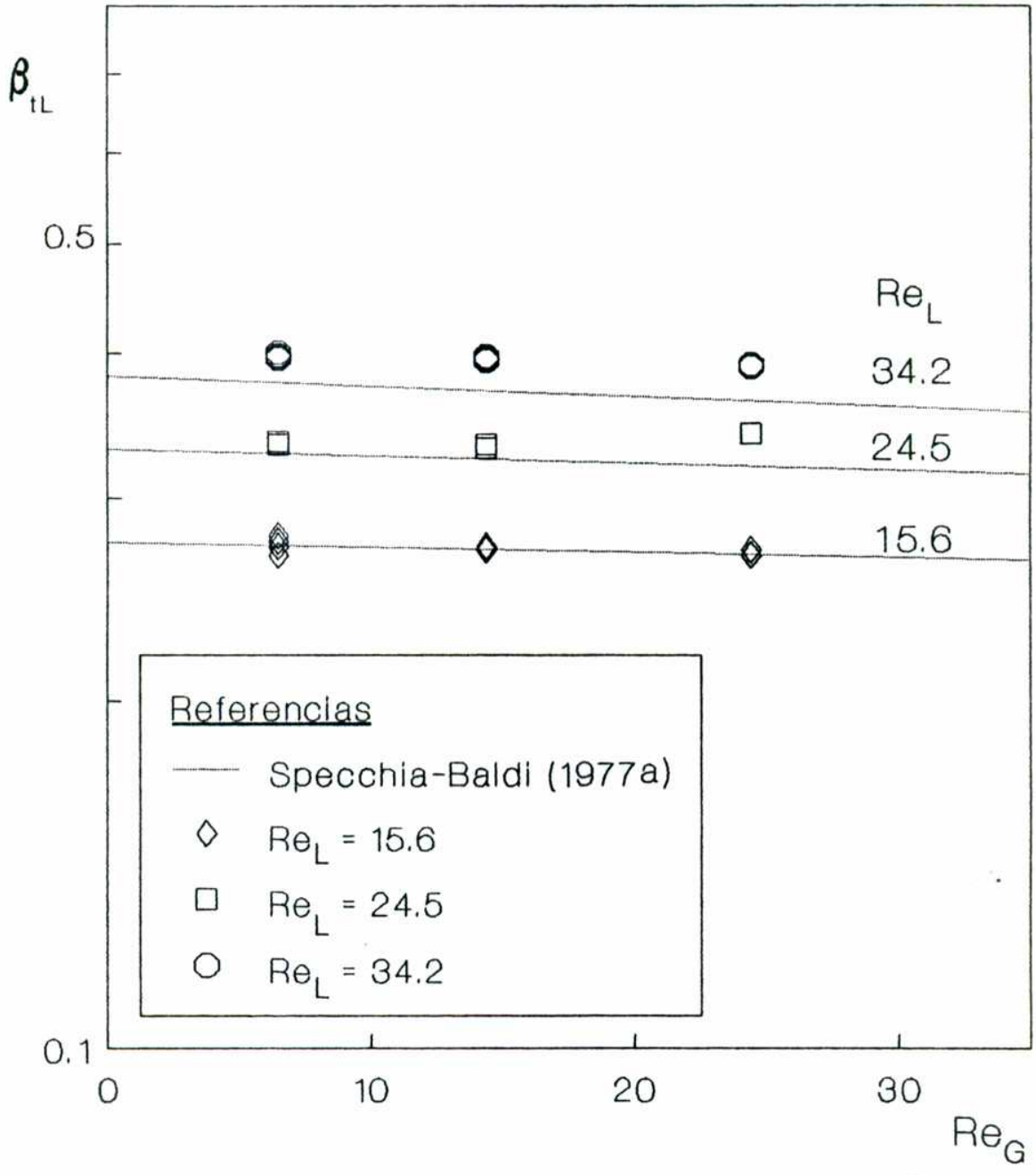
III.3.1. FLUJO DESCENDENTE

Saturación total de líquido:

En la Fig. III-11 se presentan los resultados obtenidos de saturación total de líquido en función del Re_G a distintos Re_L. A partir de los mismos se observa una pequeña influencia de la velocidad del gas sobre la saturación total de líquido. Esta disminuye muy levemente al aumentar la velocidad del gas y aumenta considerablemente con la velocidad del líquido.

Se compararon los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo con los evaluados a partir de correlaciones publicadas en la literatura, considerando fundamentalmente aquellas que tienen en cuenta la variación de la saturación de líquido con la velocidad del gas en reactores trickle-bed. En los casos en los que fue necesario estimar el holdup estático de líquido, se utilizó el valor determinado por Stegmüller (1986) para el mismo equipo y relleno. Se encontró una buena concordancia entre los valores experimentales y los que predice la correlación de Specchia y Baldi (1977), lo que también se ha representado en la Fig.III-11.

Fig.III-11.Influencia de las velocidades de los fluidos sobre la saturación total de líquido. Comparación con la correlación de Specchia y Baldi (1977a).



Asimismo, la correlación de Sáez y Carbonell (1985) (ecuación III-6) también conduce a una estimación razonable de estos valores. En cambio, las correlaciones de Larkins (1961) y de Turpin y Huntington (1967) (Tabla II-3), predicen una influencia más pronunciada de la relación L/G. Sin embargo, los valores calculados con estas últimas son mayores que 1 cuando la relación L/G es alta, a diferencia de lo obtenido en este trabajo.

Mezclado de la fase líquida:

Con respecto al parámetro característico del modelo de dispersión axial evaluado por los dos métodos de análisis, se encontró que la dispersión de los valores al utilizar el método de los momentos es mucho mayor que la que resulta al realizar el ajuste en el dominio del tiempo. Esto ha sido atribuído en la bibliografía (Michell y Furzer, 1972) a la gran incertidumbre de los datos correspondientes a las colas de las curvas y a la dificultad en establecer el punto de corte; ambos factores influyen fuertemente en los momentos de órdenes mayores que uno. El ajuste en el dominio del tiempo se realizó sobre puntos equidistantes dentro del intervalo de tiempos que surge de la condición $Y(\theta)\geq 0,1$, de manera tal de tener en cuenta únicamente la región principal de las curvas. Por estas razones, para el análisis y el desarrollo de correlaciones, se consideraron los resultados evaluados a partir del ajuste en el dominio del tiempo.

Los valores de Pe_L^P obtenidos en este trabajo se correlacionaron junto con los de Stegmüller (1986) para el sistema agua-aire, según:

$$Pe_L^P = \alpha \, Re_L^{\beta} \, Re_G^{\gamma} \qquad \text{(III-39)}$$

α = 0,20 ± 0,06

β = 0,27 ± 0,08

γ = -0,012 ± 0,056

donde el intervalo de confianza fue calculado para un nivel de significación del 10%. El error de la regresión es del 9,23%. El ajuste de esta regresión con los datos experimentales se presenta

en la Fig. III-12.

Teniendo en cuenta que el intervalo de confianza del estimador del exponente del Re_G en la correlación incluye al cero y a partir de un test F parcial, que se describe brevemente en el apéndice A3, efectuado sobre la regresión linealizada, se determinó que la influencia del caudal gaseoso efectivamente no es significativa.

Comparando las correlaciones informadas en la literatura (Tabla II-3), se encuentran que las mismas presentan diferencias considerables las que, en algunos casos, son de hasta dos órdenes de magnitud. Las posibles causas de estas discrepancias se deben a los diversos métodos de análisis aplicados por los distintos autores y a la dispersión de los resultados experimentales debida a las prolongadas colas, características de las curvas de DTR para este modo de operación. En este sentido, la presente correlación (ecuación III-39) predice resultados para el sistema aire-agua similares a las que fueron desarrolladas evaluando el número de Péclet por ajuste en el dominio del tiempo.

A fin de analizar la influencia de la velocidad del gas cuando el comportamiento fluidodinámico de la fase líquida se describe por medio del modelo de flujo cruzado, en la Fig.III-13 (a y b) se representan los dos parámetros característicos de este modelo en función del Re_G. A partir de las mismas, no se aprecia una influencia significativa de la velocidad del gas sobre ninguno de ellos. Por otra parte, cabe señalar que los resultados obtenidos son similares a los encontrados previamente por Stegmüller (1986) utilizando el mismo equipo y concuerdan razonablemente con los calculados a partir de las correlaciones desarrolladas por Hochman y Effron (1969).

Fig.III-12. Variación del Peclet con el caudal de líquido. Ajuste de los resultados experimentales a la correlación obtenida. Flujo descendente.

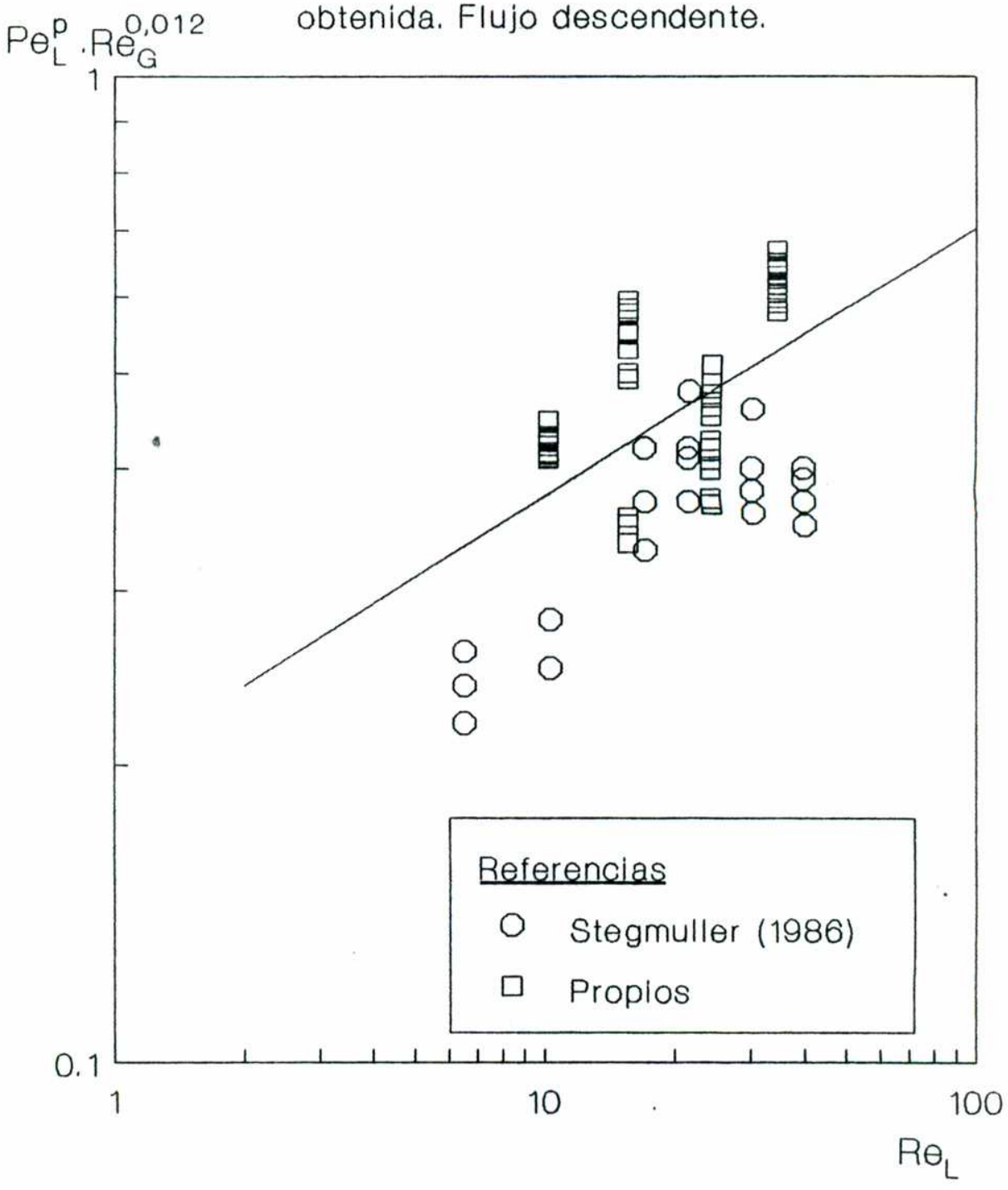


Fig III-13a. Variación del parámetro k
del modelo de flujo cruzado con el Re_G
Flujo descendente.

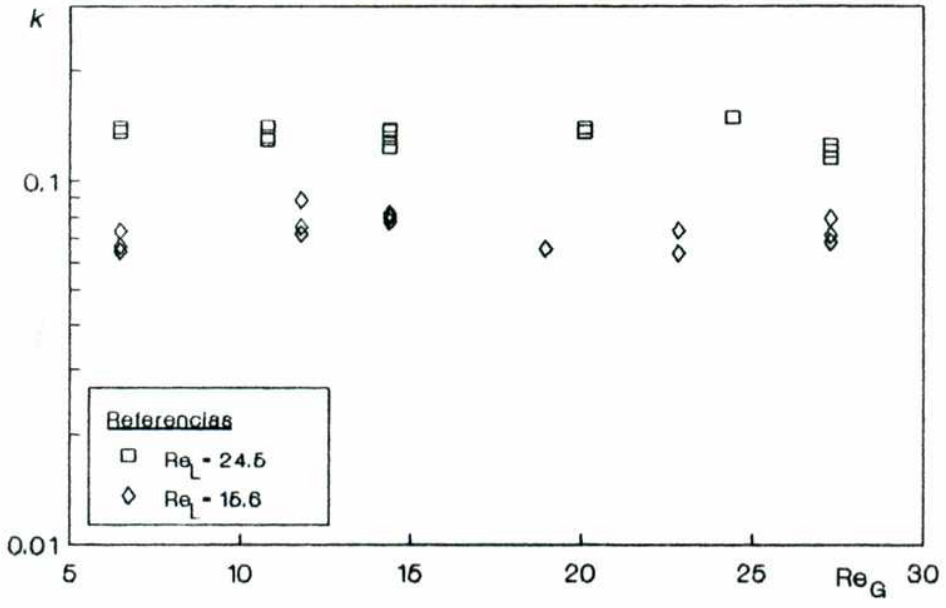
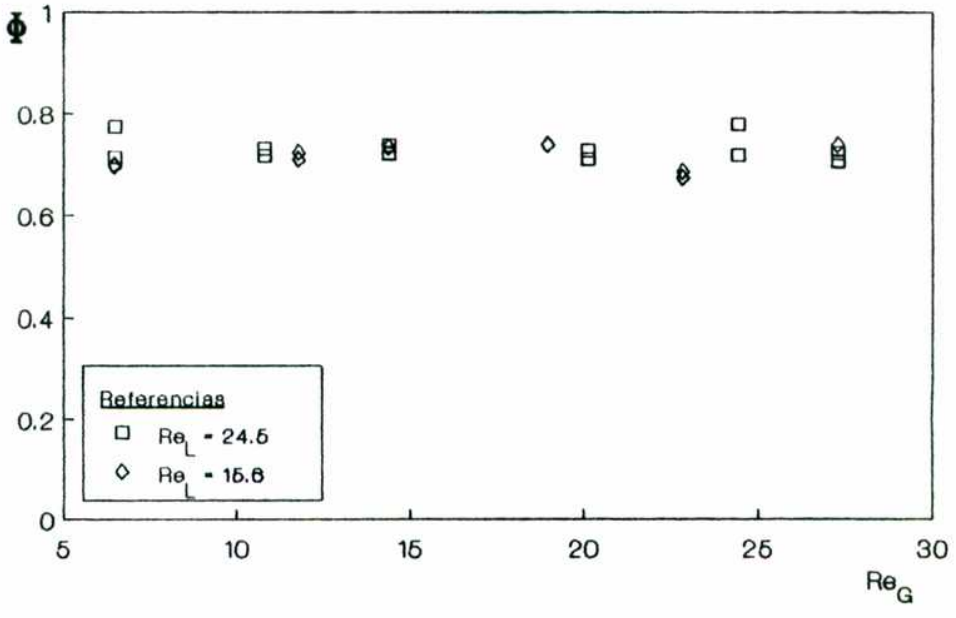


Fig.III-13b. Variación del parámetro Φ
del modelo de flujo cruzado vs Re_G
Flujo descendente.



III.3.2. FLUJO ASCENDENTE

III.3.2.1. FLUJO MONOFASICO

En primer lugar se analizaron los tiempos de residencia obtenidos operando el equipo únicamente con flujo de líquido y el relleno de menor tamaño; a partir de éstos se evaluaron valores de porosidad del lecho. Se encontró que los mismos son prácticamente constantes dentro del error experimental y coinciden con el valor de porosidad determinado a partir de la medición de la cantidad de líquido necesaria para llenar la columna. Esta concordancia verifica los resultados de tiempo de residencia obtenidos por el método dinámico a través de la medición de las curvas de DTR de un trazador en el equipo utilizado.

Los valores de Pe_L^p obtenidos para flujo monofásico de la solución de azúcar de μ_L= 3cp en función de Re_L se presentan en la Fig. III-14. Se observa que, en el rango de caudales utilizado en este trabajo, a medida que aumenta el caudal de líquido, el Pe_L^p se mantiene inicialmente constante y luego aumenta levemente.

En la Fig.III-15a se comparan los resultados de Pe_L^p obtenidos en este trabajo con la correlación de Chung y Wen (1968), frecuentemente utilizada para la determinación de este parámetro en reactores de lecho fijo y fluidizado. Esta correlación fue desarrollada considerando resultados obtenidos en numerosos trabajos, como se aprecia en la Fig.III-15b, tiene el 46% de error y es válida en el rango $10^{-3} \leq Re_L \leq 10^{3}$. Comparando ambas figuras, se encuentra que los resultados obtenidos en este estudio no difieren en forma significativa de los presentados por otros autores y que la variación del Pe_L^p con el Re_L es similar a la que se halla analizando en conjunto los diferentes trabajos de bibliografía en el rango en el cual se efectuaron las mediciones. A partir de esta verificación de la técnica empleada, se continuaron las experiencias para determinar la retención y el grado de mezclado para la operación con flujo bifásico.

Fig.III-14. Variación del Pe_L^p con el Re_L para flujo monofásico de líquido (u_{0G}=0). Flujo ascendente.

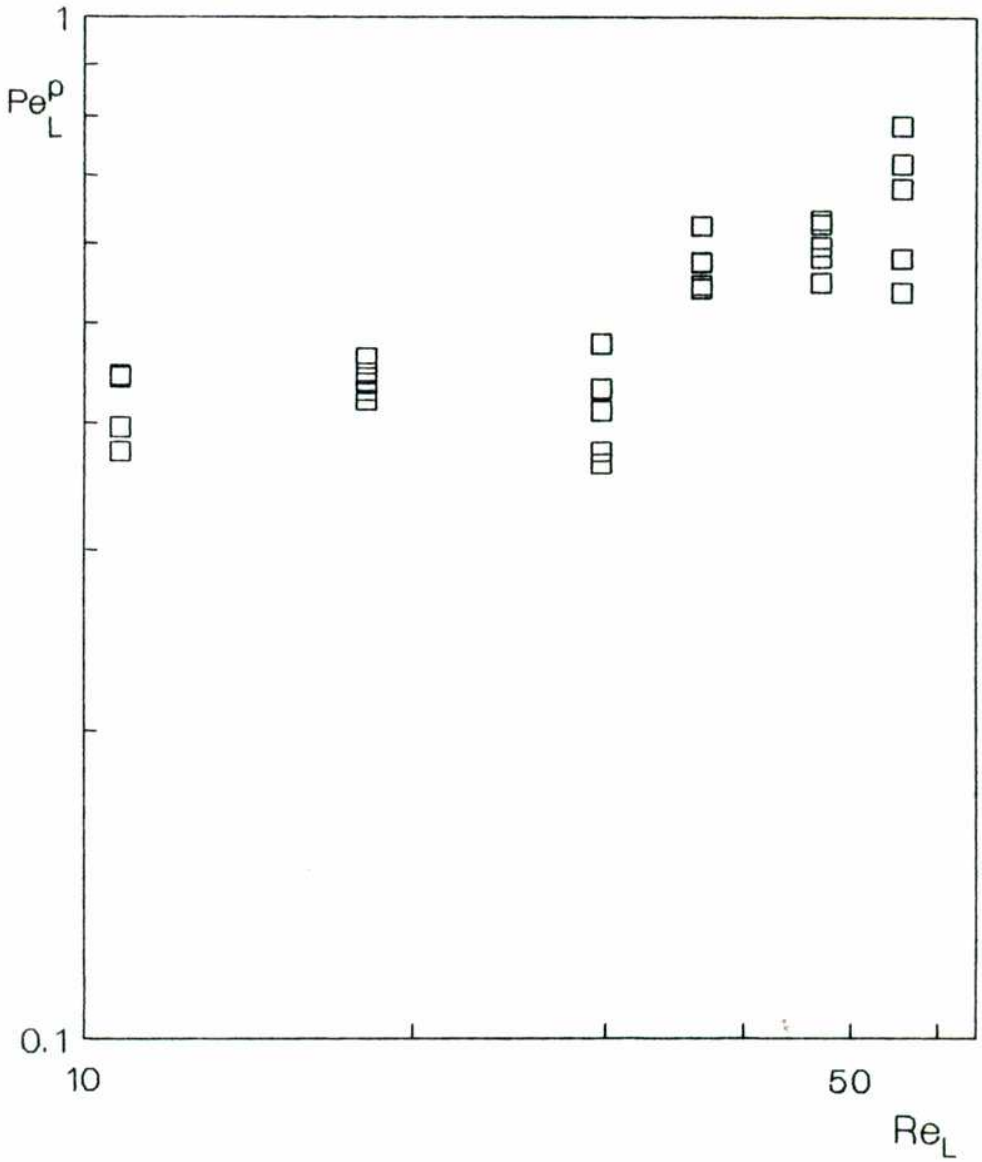


Fig.III-15a.Comparación de los valores de Péclet para flujo monofásico con la correlación de Chung y Wen (1968).

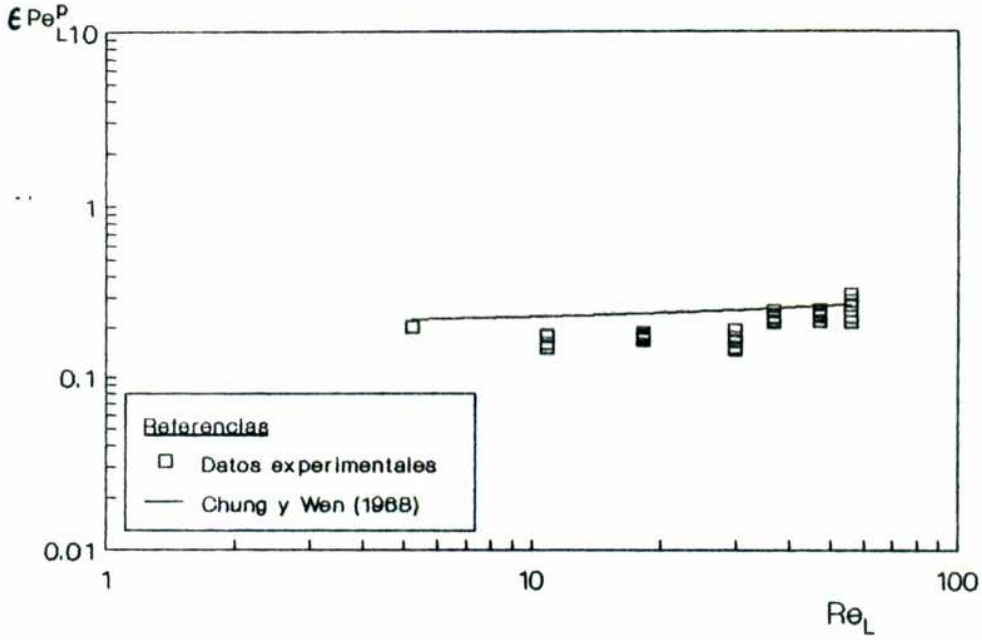
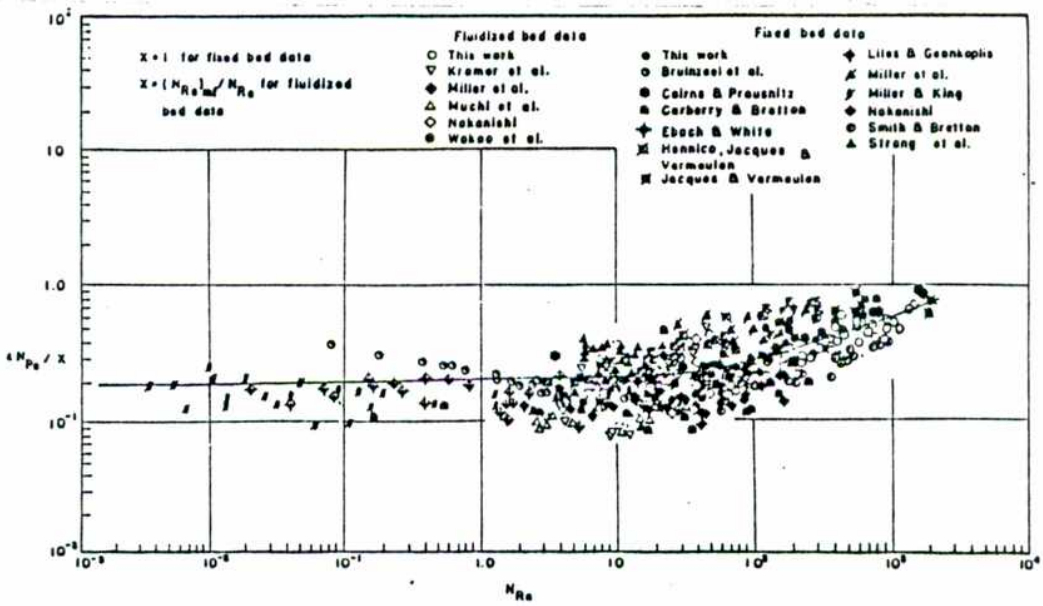


Fig.III-15b.Correlación de Chung y Wen (1968)



III.3.2.2. FLUJO BIFASICO

Saturación total de líquido:

En la Fig. III-16 se presentan los resultados obtenidos de saturación total de líquido en función de Re_L, para distintos valores de Re_G, con el sistema aire-agua y los dos diámetros de partícula empleados. Puede observarse que la influencia del caudal de líquido es similar sobre ambas series de resultados. La Fig. III-17 representa la variación de la saturación total de líquido con la velocidad del gas, a dos velocidades de líquido, para el mismo sistema de fluidos y el menor diámetro de partícula. La saturación disminuye al aumentar la velocidad del gas y aumenta con el incremento del Re_L. Se encontró una influencia similar del caudal gaseoso con el diámetro de partícula mayor.

A fin de analizar si la viscosidad de la fase líquida afecta la influencia de las velocidades de los fluidos sobre la saturación total de líquido, en la Fig. III-18 se representa este parámetro en función del Re_G, a distintos Re_L, para el sistema aire-solución de azúcar de μ_L= 3cp. Se encuentra que las tendencias obtenidas son similares para ambos sistemas de fluidos. Cabe destacar que cuando la velocidad del gas tiende a 0, las curvas correspondientes a los distintos Re_L se aproximan entre si y tienden a 1.

En la Fig. III-19 se representa la saturación total de la fase líquida en función del Re_G para los tres sistemas utilizados, a una dada velocidad del líquido. Se encuentra nuevamente que las tendencias con la velocidad del gas son similares. Los valores de saturación correspondientes a la operación con las soluciones de azúcar son algo menores que los obtenidos utilizando agua. Esto puede atribuirse a que las soluciones tenían una tensión superficial algo menor por el agregado del fungicida, el que les confería un ligero carácter espumante. De acuerdo a la bibliografía (Yang et al, 1989), éste podría inducir a una disminución de la saturación del líquido. Además, los resultados para el sistema aire-agua se obtuvieron a una velocidad de líquido ligeramente superior.

Fig.III-16. Variación de la saturación total de líquido con el Re_L. Sistema aire-agua.

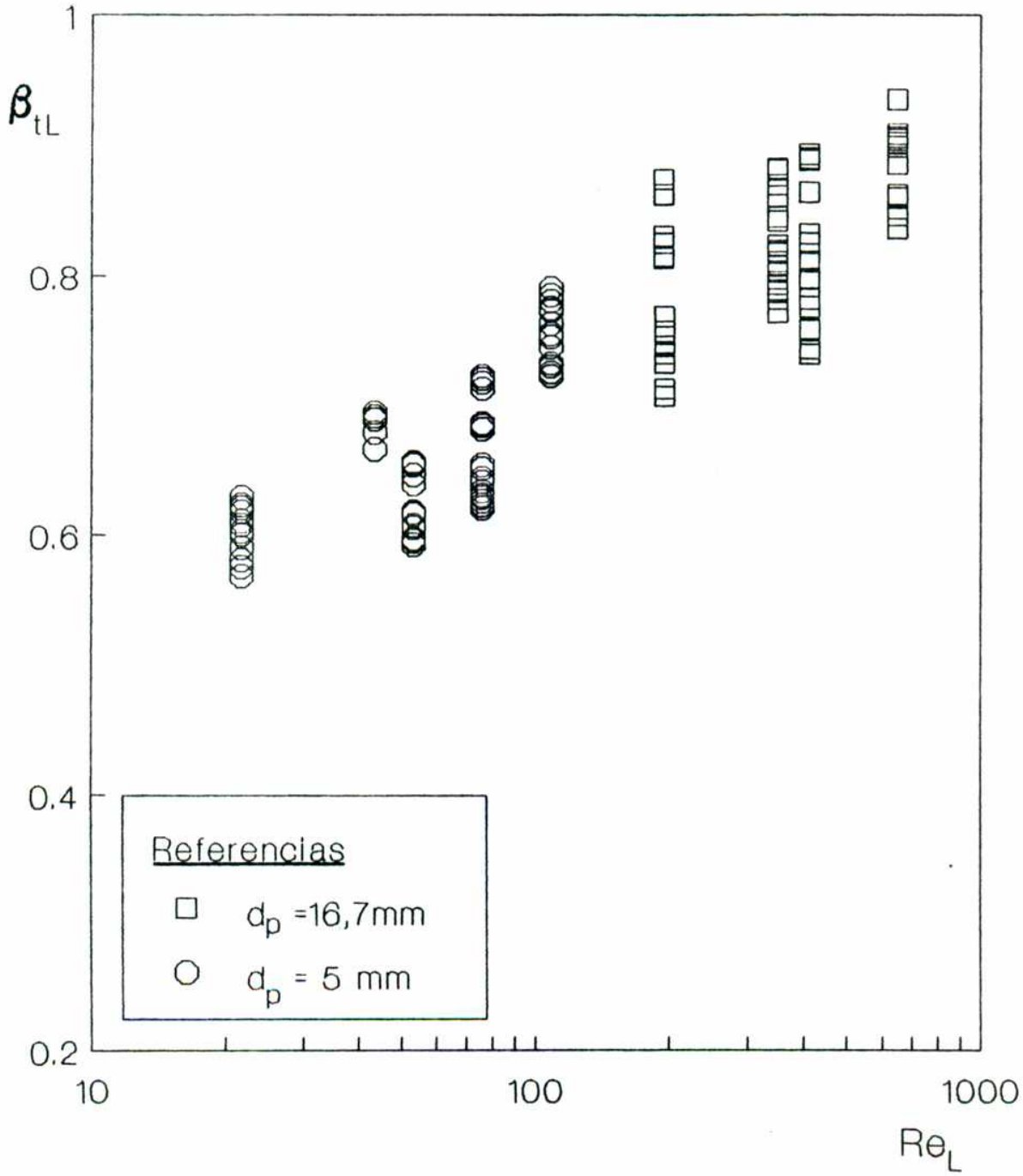


Fig.III-17 Variación de la saturación total de líquido con el Re_G a distintos Re_L . Sistema aire-agua; d_p =0,5cm. Flujo ascendente

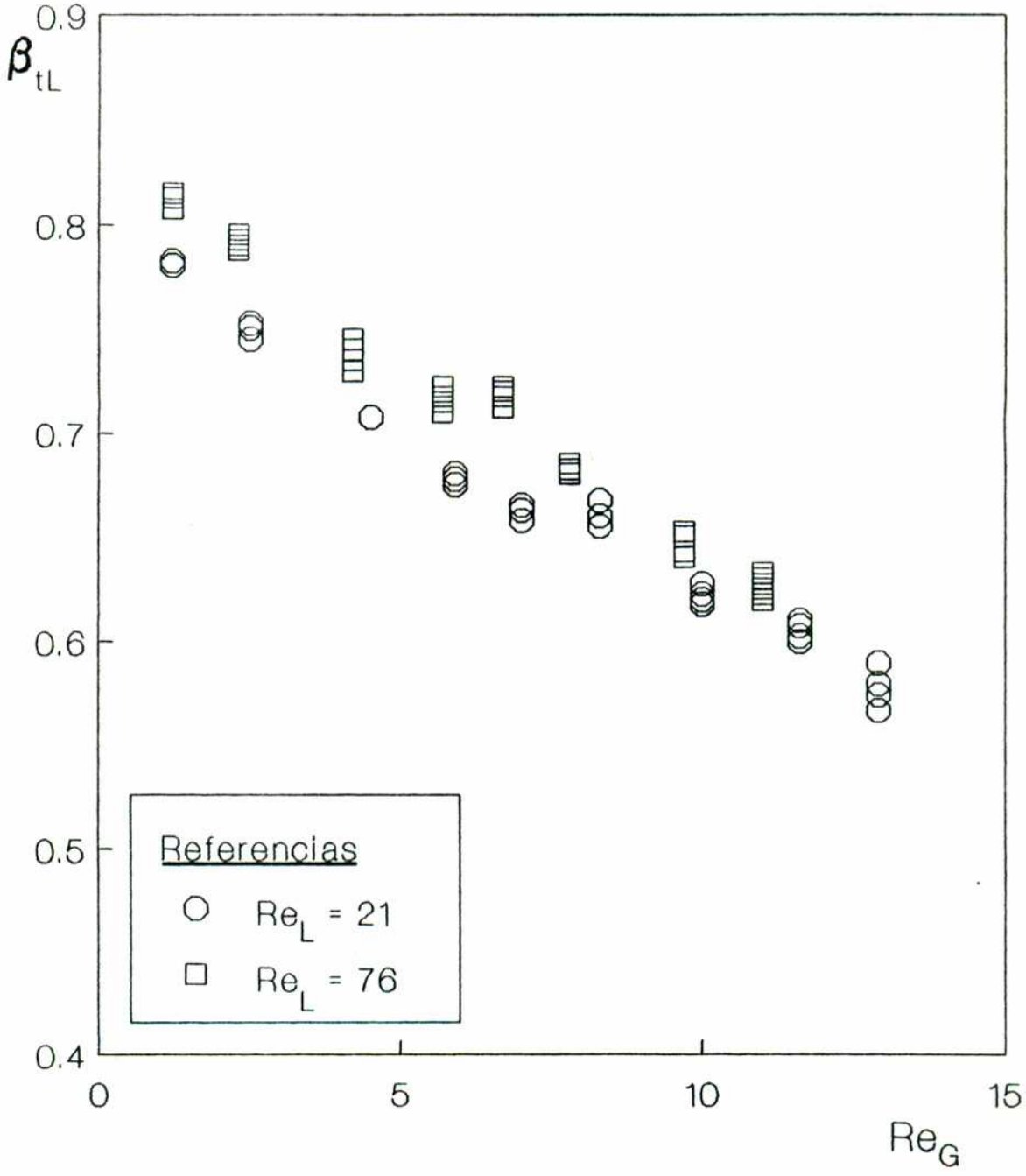


Fig.III-18. Variación de la saturación del líquido con Re_G a distintos Re_L para la solución de azúcar de viscosidad 3cp.

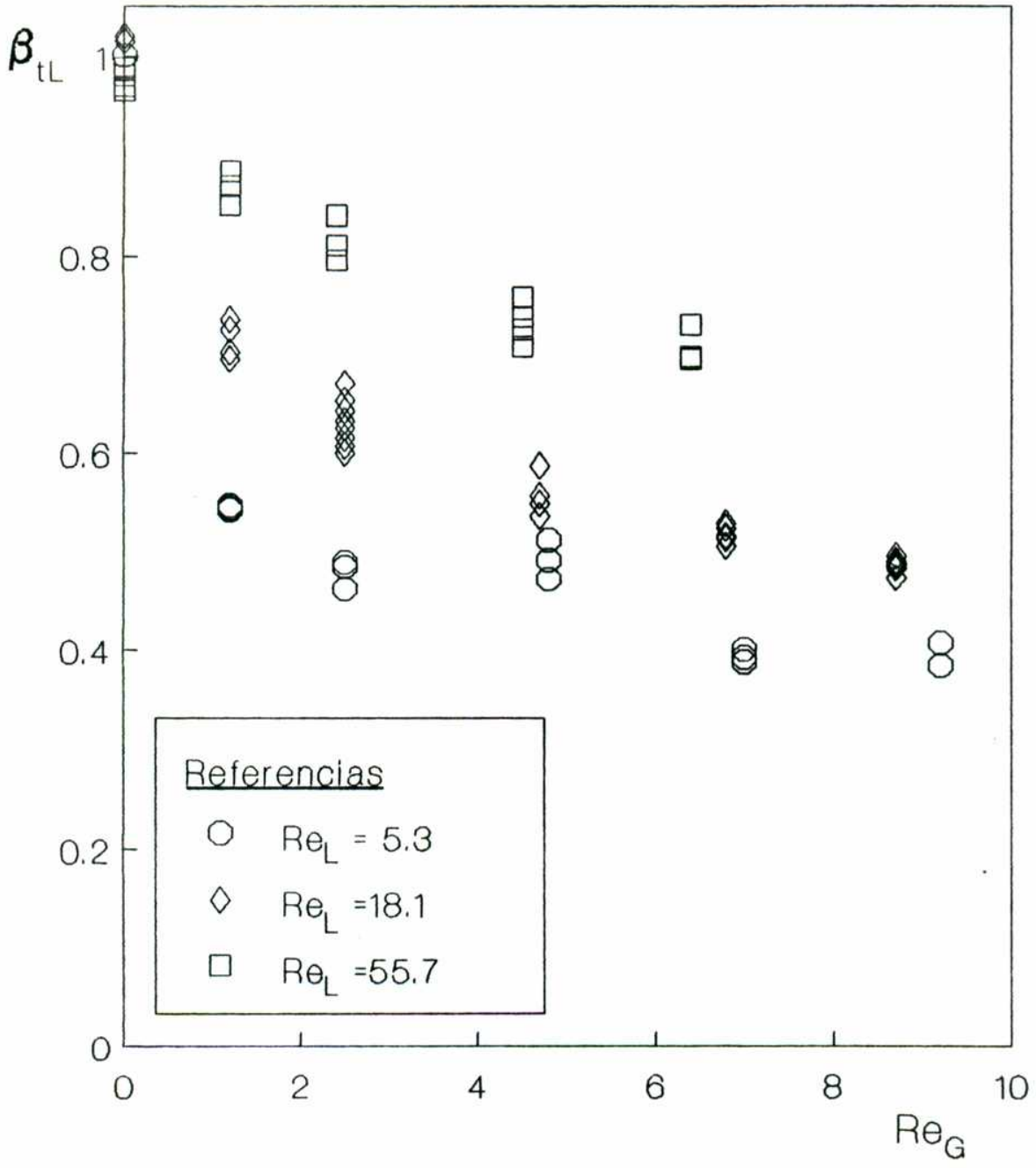
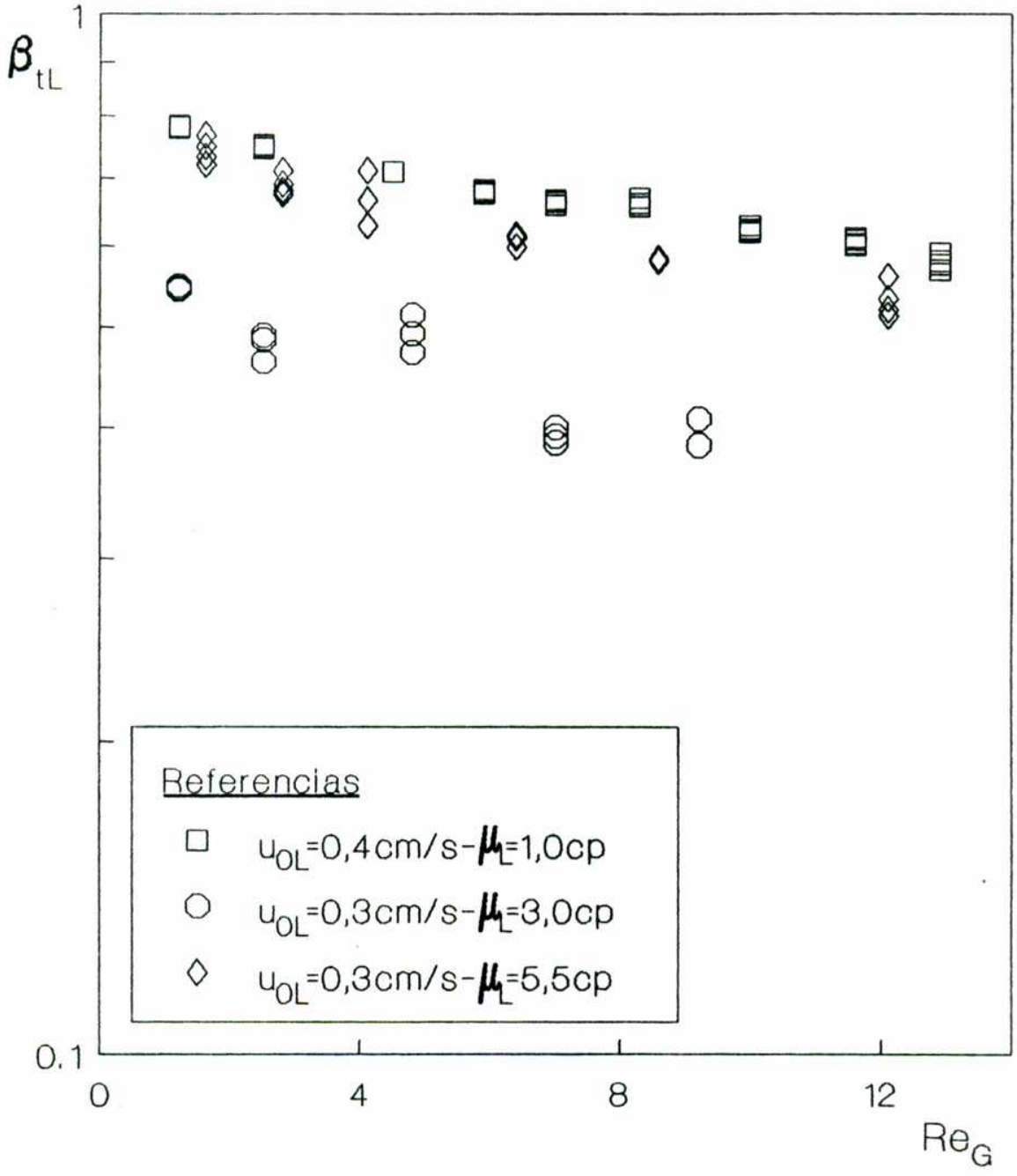


Fig.III-19. Influencia de la viscosidad de la fase líquida sobre la saturación total de dicha fase (d_p =5mm).



En función de lo expuesto anteriormente se correlacionaron por separado los datos de saturación total de líquido obtenidos para el sistema aire-agua y para las soluciones de azúcar. Las correlaciones obtenidas de esta forma se confrontan con los datos experimentales en las Fig. III-20 y III-21, respectivamente, y son las siguientes:

-Para el sistema aire-agua:

$$\beta_{tL} = a\ Re_L^b\ Re_G^c \qquad \text{(III-40)}$$

$a = 0,47 \pm 0,02$

$b = 0,143 \pm 0,01$

$c = -0,092 \pm 0,01$

donde los intervalos de confianza están calculados para un nivel de significación del 10% y el error de la correlación es 5,5%.

-Para los sistemas aire-soluciones de azúcar:

$$\beta_{tL} = a\ Re_L^b\ Re_G^c \qquad \text{(III-41)}$$

$a = 0,63 \pm 0,015$

$b = 0,084 \pm 0,018$

$c = -0,149 \pm 0,022$

donde los intervalos de confianza están calculados para un nivel de significación del 10% y el error de la correlación es del 7,7%.

A fin de determinar si se podían ajustar los datos obtenidos para los tres sistemas de fluidos mediante una única correlación, teniendo en cuenta que es conveniente disponer de correlaciones generales aplicables en diversos sistemas, se realizó un estudio estadístico, basado en el análisis de la covarianza sobre las regresiones linealizadas (ver Apéndice A3). A partir de este análisis se estableció que, para un nivel de significación del 5%, no es necesario incluir otra variable independiente, que tenga en cuenta el carácter espumante de las soluciones en la correlación. En consecuencia, la correlación desarrollada a partir de los 389 datos obtenidos es:

Fig.III-20. Influencia del Re_G sobre la saturación total. Ajuste de datos experimentales con la correlación. Sistema aire-agua.

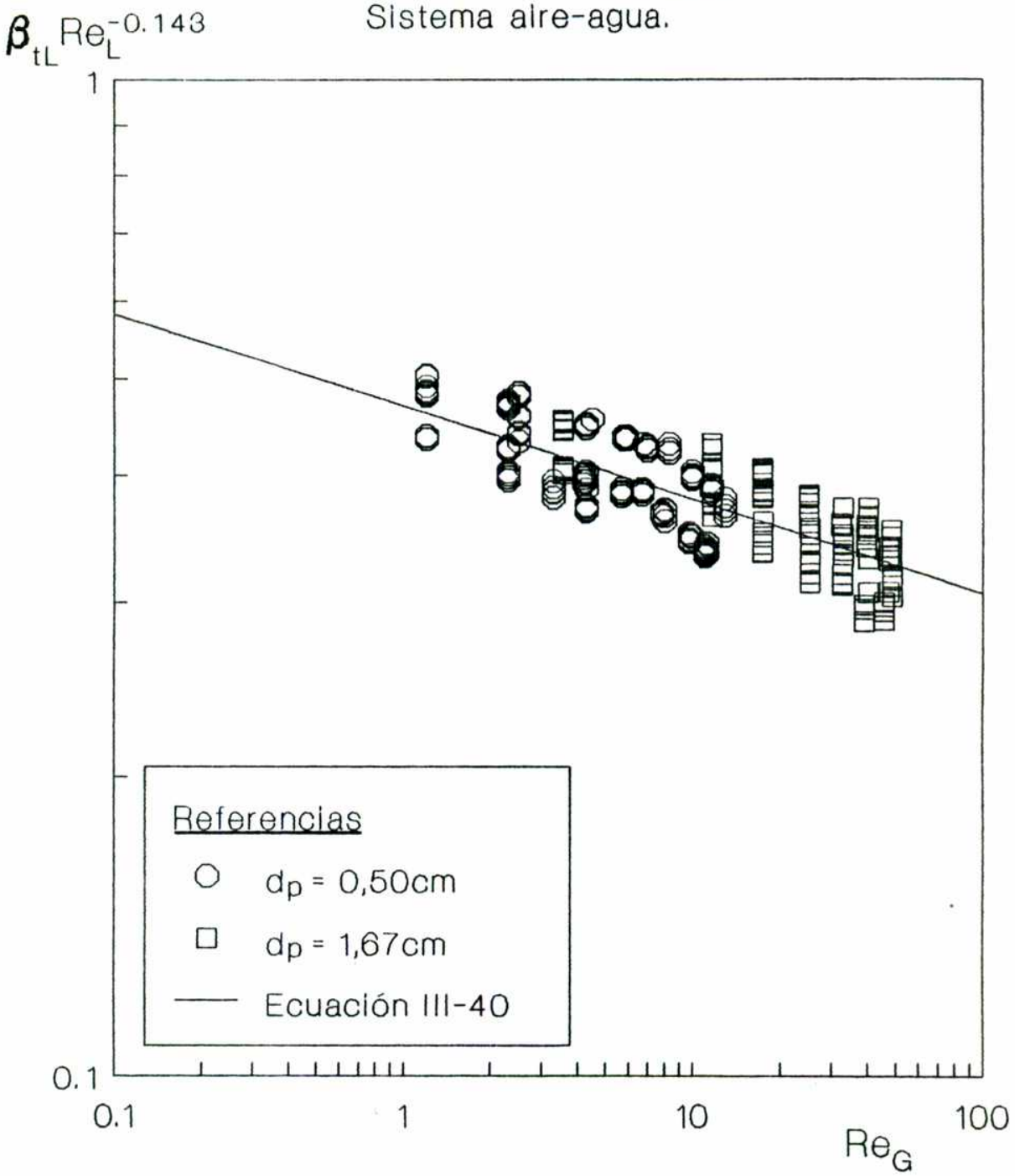
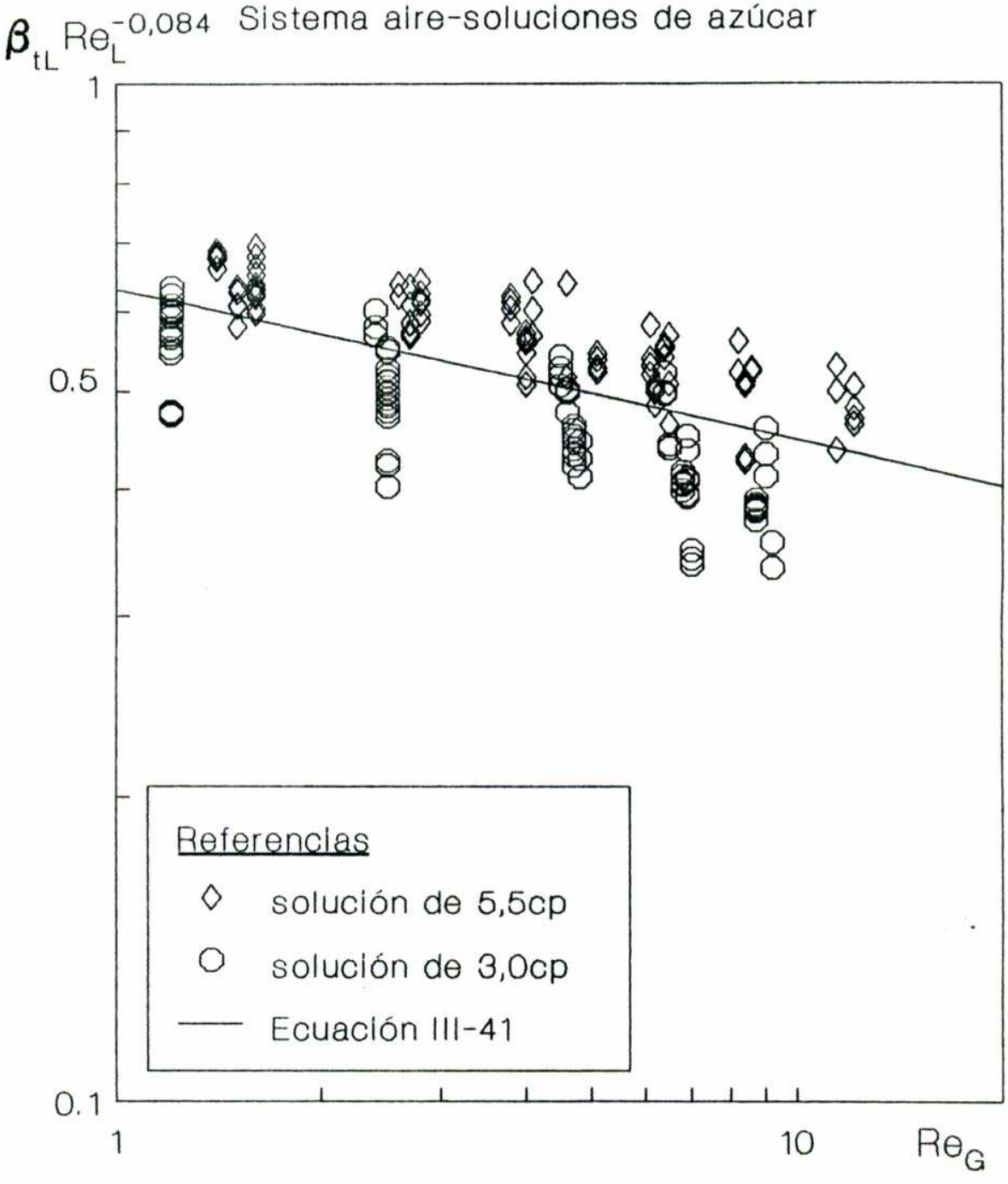


Fig.III-21.Influencia del Re_G sobre la saturación de líquido. Ajuste de los resultados con la correlación. Sistema aire-soluciones de azúcar



$$\beta_{iL} = a\ Re_L^b\ Re_G^c \qquad \text{(III-42)}$$

$a = 0{,}53 \pm 0{,}013$

$b = 0{,}123 \pm 0{,}007$

$c = -0{,}096 \pm 0{,}009$

donde los intervalos de confianza están calculados para un nivel de significación del 10% y el error de la correlación es del 7%. En la Fig. III-22 se representa el ajuste de los resultados experimentales a los que predice la ecuación III-42.

Mezclado de la fase líquida:

En lo que respecta al mezclado de la fase líquida, la introducción de la corriente gaseosa, operando el equipo a bajos caudales de gas a fin de llevar a cabo las experiencias en régimen de burbuja, condujo a una disminución de los Pe_L^P respecto de los obtenidos para flujo monofásico a través del lecho, lo que indica que la presencia de las burbujas aumenta el mezclado de la fase líquida.

En la Fig. III-23 se presentan los resultados del número de Péclet para el sistema agua-aire, obtenidos a partir del ajuste en el dominio del tiempo, en función del Re_G a distintos Re_L para el diámetro de partícula más pequeño. Se observa que el Pe_L^P aumenta con la velocidad del líquido y no varía significativamente con la del gas. Resultados similares se obtuvieron utilizando las partículas de mayor diámetro. En cambio, para la solución de azúcar de μ_L= 3cp, si bien la variación del Péclet con el Re_L es similar, la influencia de la velocidad del gas se incrementa levemente, ocasionando una disminución en el Pe_L^P a medida que aumenta el Re_G (Fig. III-24), aunque para la solución más viscosa, no se encontró que esta tendencia continúe. Esto puede atribuirse a que las tendencias observadas no son muy pronunciadas y, además, a la dispersión de los resultados para este tipo de mediciones. En consecuencia, es probable que, en el rango de Re_G estudiado, la variación del Pe_L^P no sea lo suficientemente significativa como para evidenciarse claramente sobre la dispersión.

Fig.III-22.Ajuste de los resultados de saturación total de líquido a la correlación desarrollada.

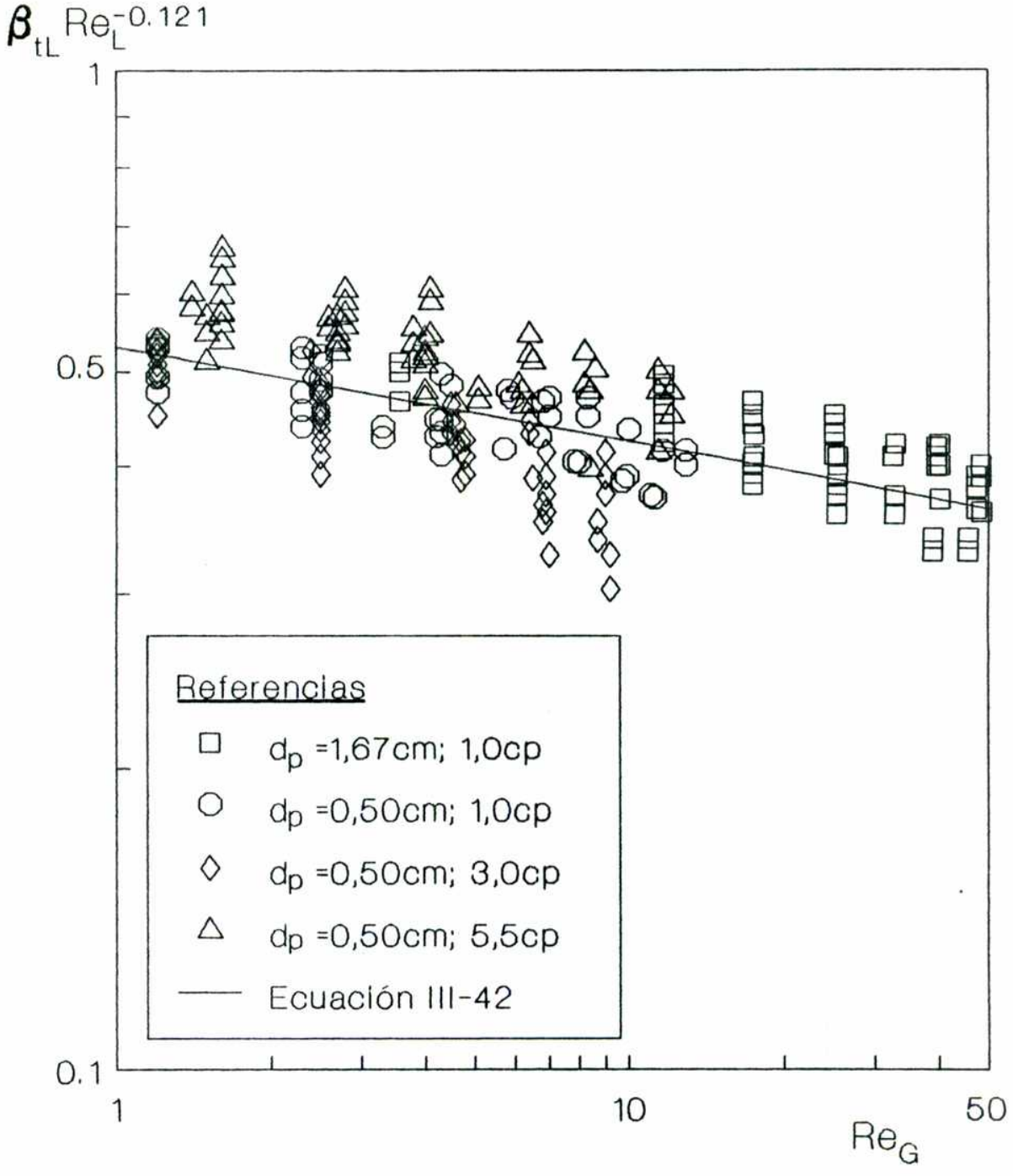


Fig.III-23. Influencia de los caudales de los fluidos sobre el número de Péclet para el sistema aire-agua y d_p =5mm.

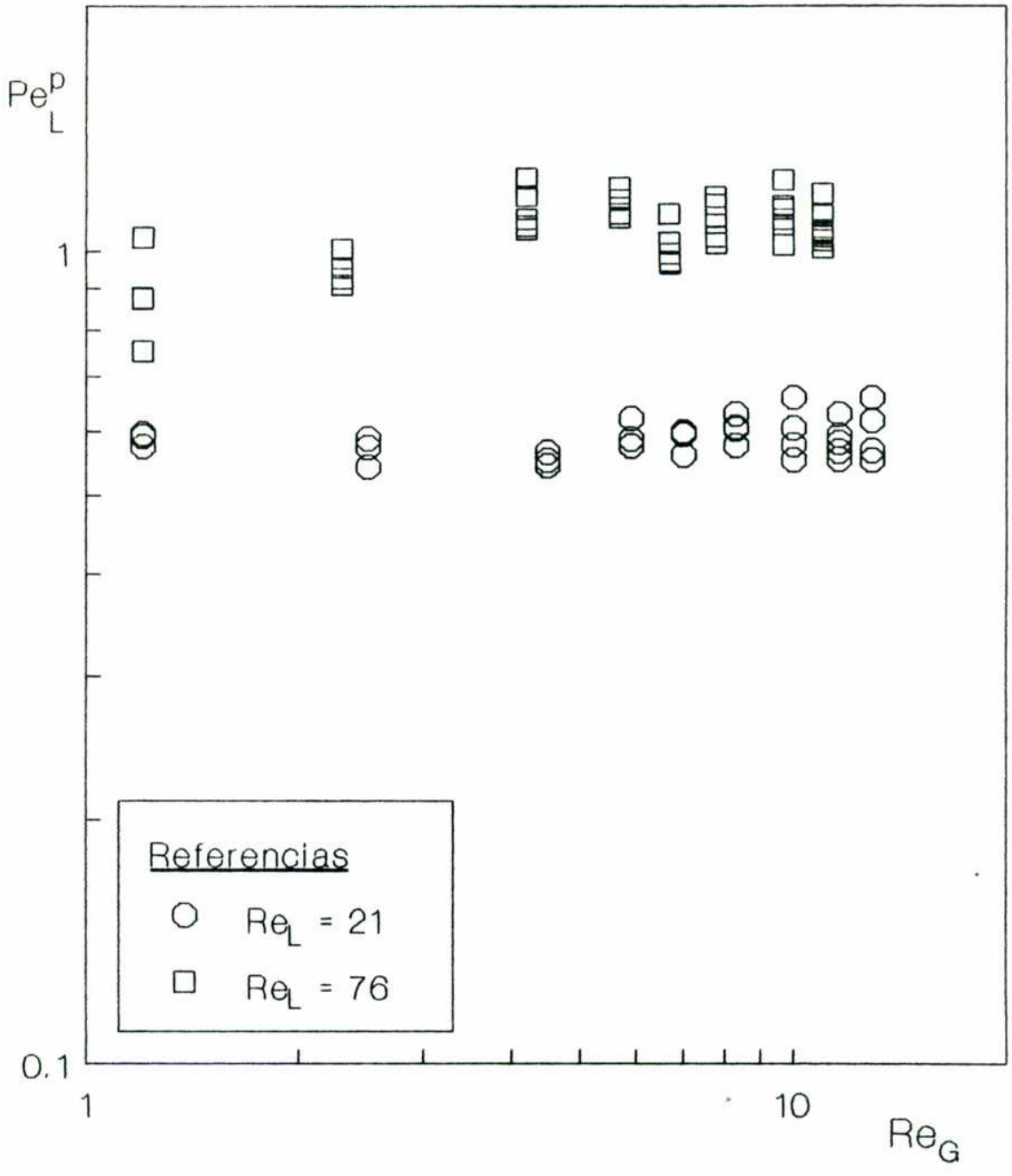
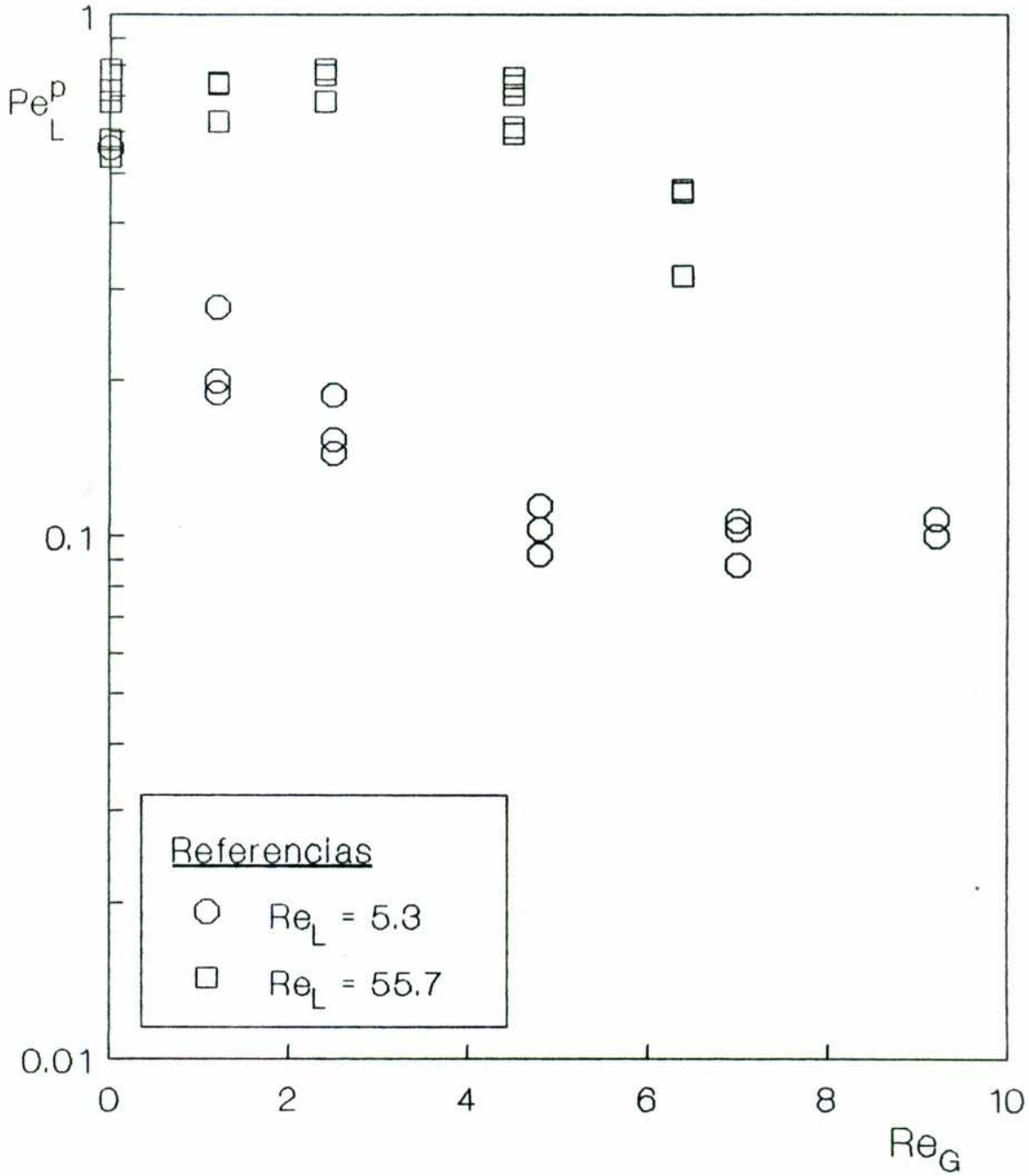


Fig.III-24.Influencia de las velocidades de los fluidos sobre el Pe_L^p para aire-solución de azúcar de 3cp. (d_p =5mm)



Los resultados obtenidos para los tres sistemas de fluidos y los dos diámetros de partícula empleados se correlacionaron, en primera instancia, en función del Re_L, Re_G y del Ga_L a fin de tener en cuenta, fundamentalmente, las velocidades de los fluidos, la variación de la viscosidad de la fase líquida y la utilización de diferentes tamaños de partícula. Similarmente a la operación con flujo descendente, se encontró que la influencia de la velocidad del gas, dentro del rango estudiado, no resulta significativa. En consecuencia, los 389 valores de Pe_L^P se correlacionaron según:

$$Pe_L^P = \alpha \, Re_L^{\beta} \, Ga_L^{\gamma} \qquad \text{(III-43)}$$

donde $\alpha = 0{,}82 \pm 0{,}21$

$\beta = 0{,}50 \pm 0{,}06$

$\gamma = -0{,}16 \pm 0{,}03$

con el intervalo de confianza de los parámetros calculado para un nivel de significación del 10%. El error de la regresión es del 25% y el ajuste de la misma a los datos experimentales se presenta en la Fig. III-25.

III.3.2.3. COMPARACION DE LOS RESULTADOS CON LOS DE LITERATURA

Saturación de la fase líquida:

Se compararon los resultados experimentales de saturación de líquido obtenidos en este trabajo con las correlaciones existentes en bibliografía, las que se detallan, junto con las correspondientes condiciones de estudio, en la Tabla III-4.

Fig.III-25.Ajuste de los resultados de número de Péclet obtenidos a la correlación desarrollada.

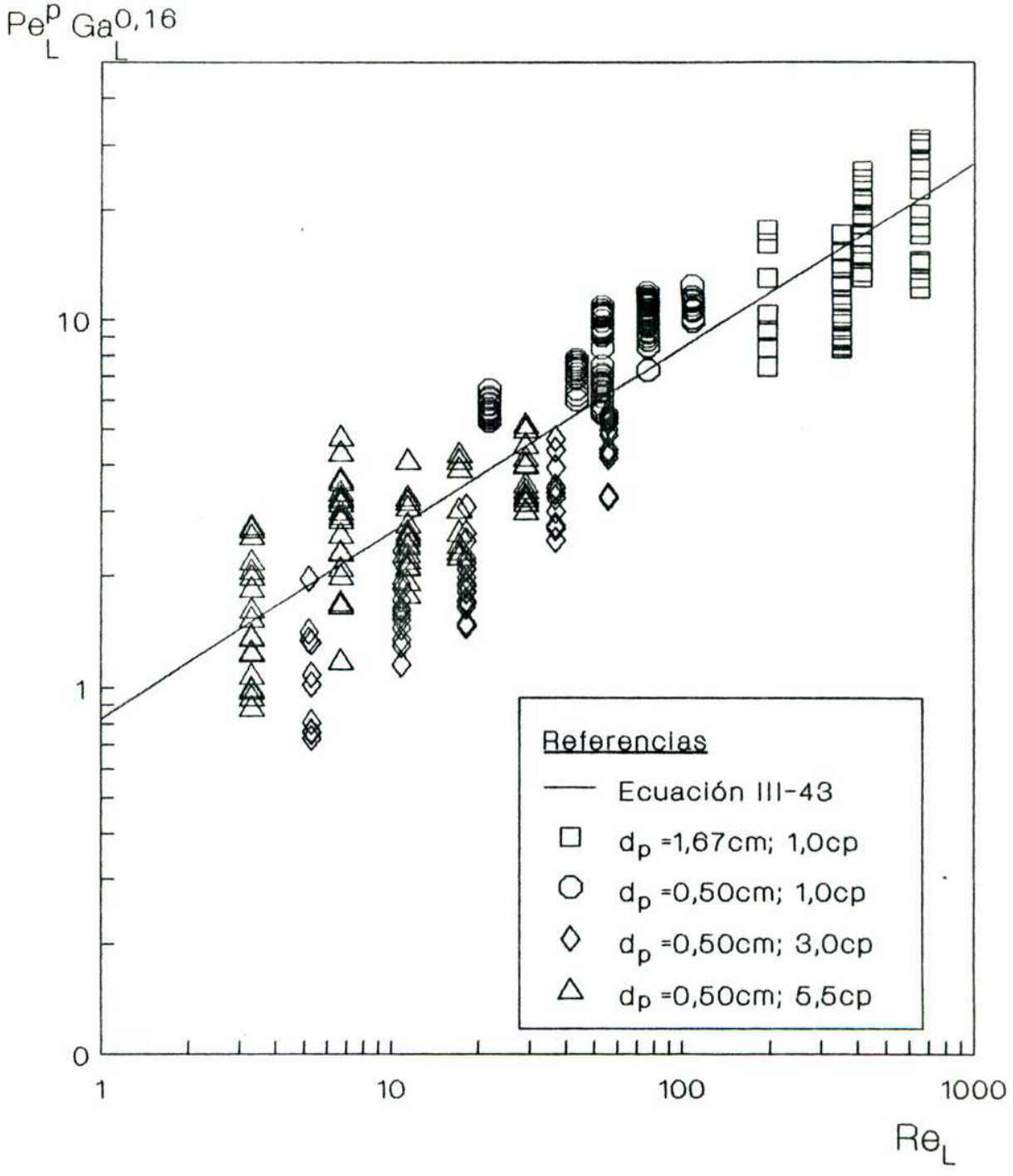


Tabla III-4. Correlaciones de retención de líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente.

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Turpin y Huntington (1967) $h_{dL} = -0,035 + 0,182 \left(\frac{u_{oL}\rho_L}{u_{oG}\rho_G}\right)^{0,24}$	0,65-5,4	1,5-5	-partículas de alúmina de 7,5 a 8,1 mm. -aire/agua. -dc=5; 10 y 15cm -Z=213cm
* Heilmann y Hoffmann (1969) $1-\beta_{tL} = \left[0,08\varepsilon/dp + 1,2\times10^{-4} dc - 0,02 + .. \right.$ $\left. ..+0,0445 u_{oG}^{0,66} + 0,11\left(\frac{\mu_L}{\mu_v} - 1\right)^{1,25}\right]\left(\frac{\sigma_L}{\sigma_v}\right)^{1,8}$	0,5-3	0-4	-anillos Raschig de 10 y 12mm y cilindros de 10×20mm. -aire/agua aire/glicerina -dc=15 y 30cm -Z=150 y 300cm
* Saada (1972) $\beta_{tL} = 0,48\left(\frac{Re_L}{Re_G}\right)^{0,25}$;Si $Re_G < Re_G^*$ $\beta_{tL} = 0,38\left(\frac{Re_L}{Re_G}\right)^{0,07}$;Si $Re_G > Re_G^*$ $Re_G^* = 0,44\, Re_L^2 \left(\frac{dp}{dc}\right)^{0,38}$	0,1-40	5-25	-esferas de vidrio de 0,5; 1 y 2,1mm -aire/agua -dc=45mm -Z=400cm
* Achwall y Stepanek (1976) $1-\beta_{tL} = 2\left\{1+\left[1+72,3 u_{oL}^{-0,229}\left(\frac{u_{oL}}{u_{oG}^2}\right)^{0,429}\right]^{-\frac{1}{2}}\right.$	0,4-7	1,5-8	-cilindros de cerámica de 6mm -agua/aire -dc=5cm -Z=105cm
* Stiegel y Shah (1977a) $\beta_{tL} = 1,47 . Re_L^{0,11} . Re_G^{-0,14} (a_p dp)^{-0,41}$	0,25-3	13-76	-extrudado de polietileno de 2,794×5,588mm y 3,124×3,124mm. -aire/agua. -dc=5cm -Z=212cm
* Fukushima y Kusaka (1979) $\beta_{tL} = 1,8 Re_L^{0,03} Re_G^{-0,28}$; si $Re_L Re_G^{0,5} < 695$ $\beta_{tL} = 0,72 Re_L^{0,17} Re_G^{-0,21}$; $Re_L Re_G \geq 695$	Re_L 10-600	Re_G 25-1500	-esferas cerámicas de 12,7 y 25,4 mm. -aire/solución 0,5M de Na_2SO_4. -dc=10 y 15cm -Z=63 y 80cm

TABLA III-4 Correlaciones de retención de líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente (continuación).

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{OL} (cm/seg)	u_{OG}	Relleno y sistema.-
* Camacho et al (1984) $\beta_{tL}=0{,}096L^{0,5}\,exp\left\{-1{,}62\times10^{-4}\,\frac{L^{5/3}}{G}+X_F\right\}$ $X_F = u_{OL}/(u_{OL}+u_{OG})$	2,2-4,7	2-15	-bolillas de vidrio de 2,2; 3 y 4mm -aire/agua -dc=33cm -Z=200cm
* Yang et al (1989) $\beta_{tL}=1-(Co'/\varepsilon)\left(\frac{u_{OG}}{u_{OG}+u_{OL}}\right)$ Co´= 0,28 para fluídos espumantes 0,16 para fluídos no espumantes	0-4	0-14	-soportes porosos de 2,2 y 2,8mm -aire/agua;LCO; kerosene;gasoil; propanol;heptano y ciclohexano -dc=5; 10 y 15cm -Z=115 y 213cm
* Este trabajo $\beta_{tL} = 0{,}53\ Re_L^{0,123}\ Re_G^{-0,096}$	0,27-3,9	0,35-4,5	-esferas de vidrio de 5 y 16,7mm. -aire/agua; soluciones de azúcar $1cp\leq\mu_L\leq5{,}5cp$. -dc= 7cm -Z=120,5cm

Las Fig.III-26 (a y b) muestran el ajuste de los datos experimentales obtenidos para el sistema agua-aire y los dos diámetros de partícula utilizados con las correlaciones de Heilmann y Hofmann (1969) y de Stiegel y Shah (1977a), respectivamente. Se observa una buena concordancia en ambos casos. Si bien la correlación de Heilmann y Hofmann pareciera predecir muy satisfactoriamente los resultados de saturación, la misma no prevé la variación de la saturación total de líquido con la velocidad superficial del mismo, a diferencia de lo encontrado en este trabajo. Por el contrario, la correlación de Stiegel y Shah (1977a) predice variaciones de β_{tL} con Re_L y Re_G muy similares a las halladas en el presente estudio, aunque los valores absolutos de saturación estimados a partir de la misma son algo mayores.

En la Fig.III-27 se representa la variación de la saturación de líquido con el Re_L según las predicciones de las distintas correlaciones de bibliografía, considerando el sistema agua-aire, las características geométricas del equipo utilizado en este trabajo, el diámetro de partícula menor (d_P = 5mm) y una velocidad superficial de gas constante e igual a 4cm/s. Se puede observar una buena concordancia entre la presente correlación y las de bibliografía.

Por otra parte, y teniendo en cuenta que las únicas correlaciones que se han desarrollado a partir de mediciones con sistemas de fluidos distintos al agua-aire son las de Heilmann (1969) y, recientemente, la de Yang et al (1989), se intentó comparar los resultados experimentales obtenidos para los tres sistemas de fluidos utilizados en el presente trabajo con estas correlaciones. En el caso de la correlación de Heilmann, se encontró que la influencia de la viscosidad de líquido que predice la misma conduce a valores de saturación para las soluciones de azúcar que no tienen sentido físico. Yang et al (1989) no observaron una variación significativa de la retención de líquido con la viscosidad. Sin embargo, encontraron un pequeño efecto de la viscosidad sobre la retención estática: la misma se incrementa levemente con la viscosidad del líquido. De todos modos, debe

Fig.III-26a. Comparación de los datos de saturación total de líquido obtenidos con la correlación de Heilmann y Hofmann(1969).

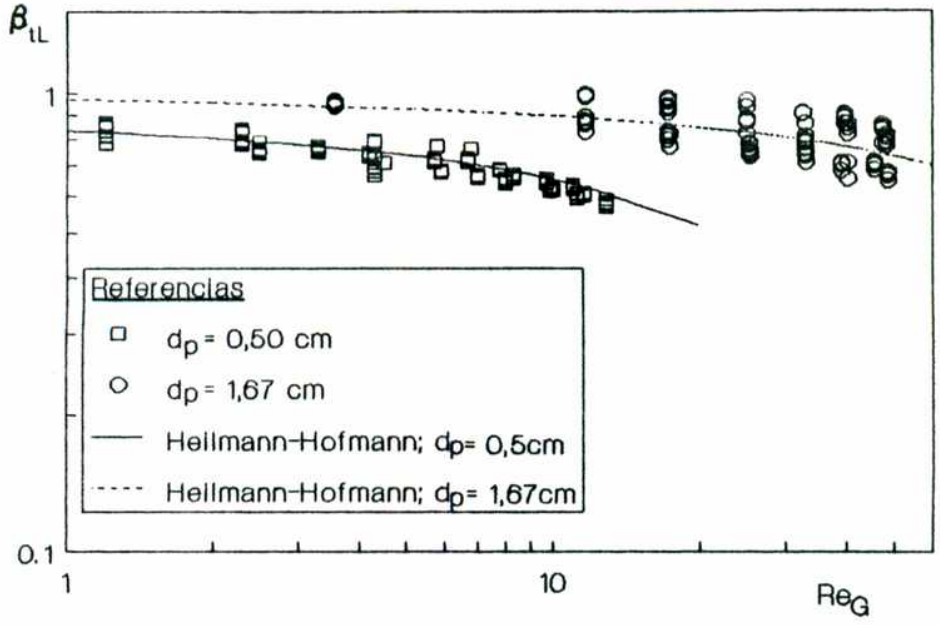


Fig.III-26b. Comparación de los datos de saturación total de líquido obtenidos con la correlación de Stiegel y Shah (1977a)

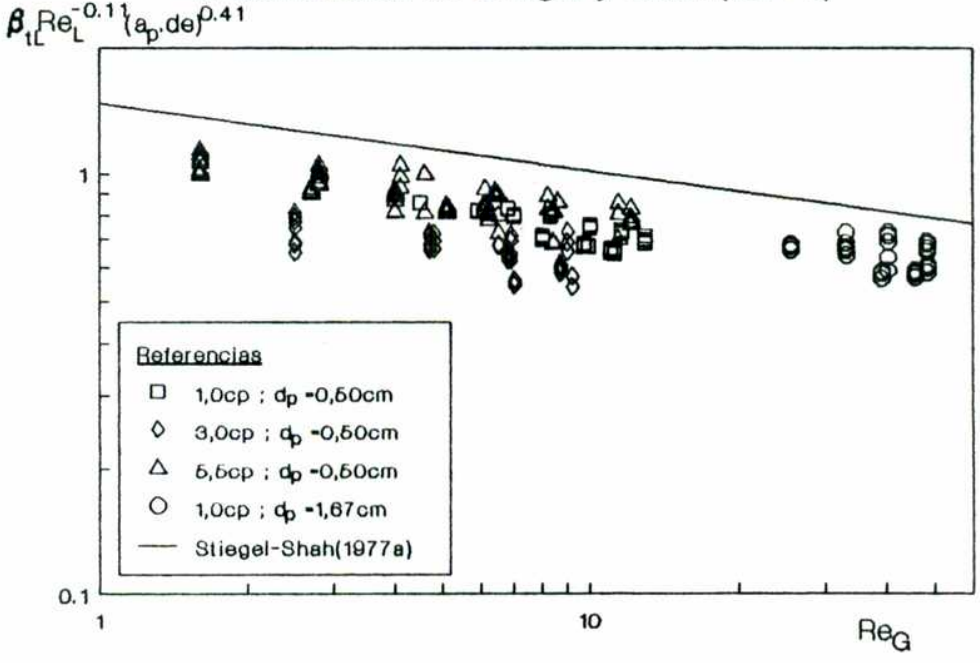
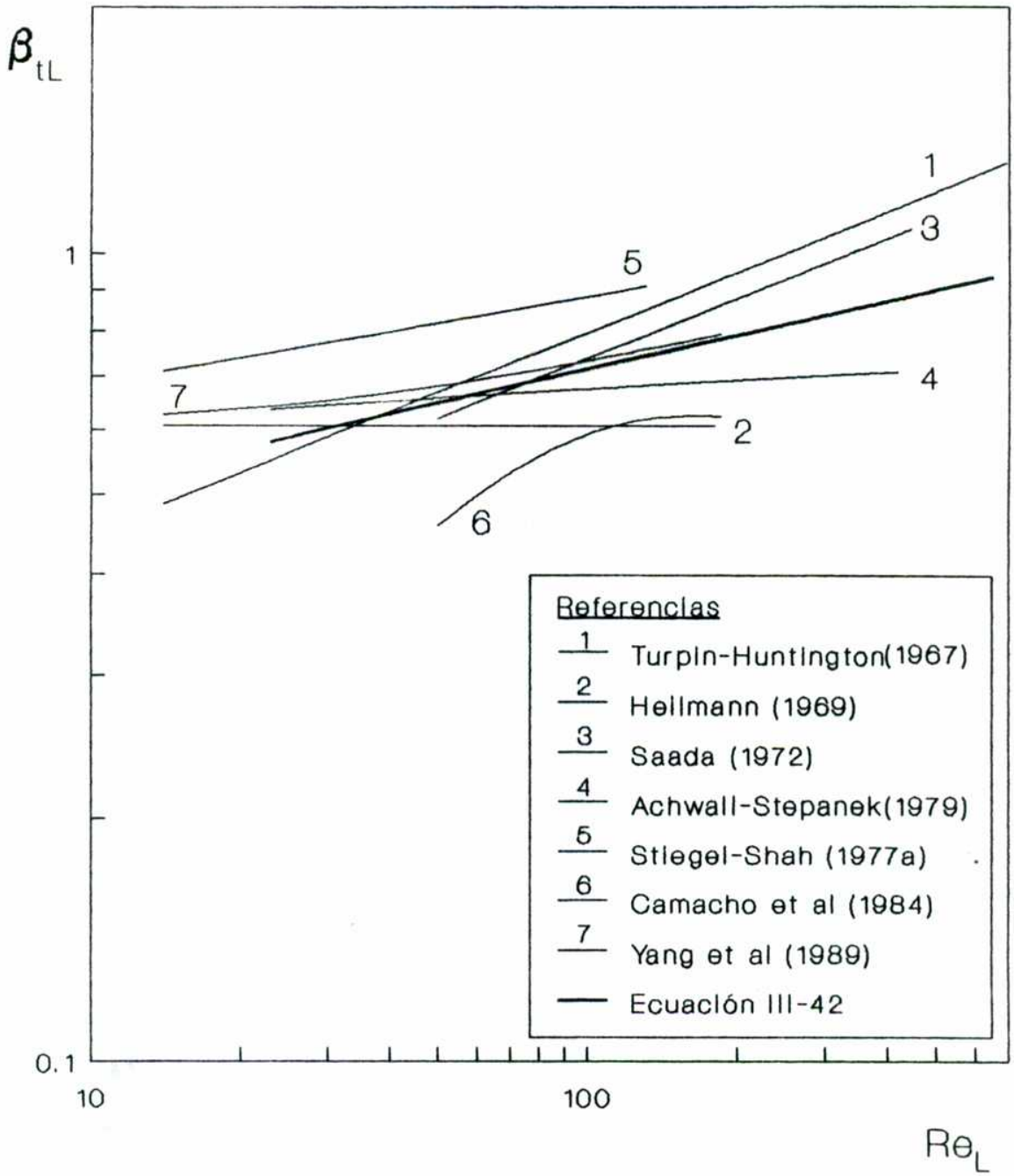


Fig.III-27.Comparación de la correlación obtenida para saturación total de líquido con otras de bibliografía. Sistema aire-agua; d_p=5mm; u_{0G}=4cm/s.



tenerse en cuenta que estos autores trabajaron con partículas porosas y que la máxima viscosidad de líquidos no espumantes que utilizaron fue de 2cp. Además, en su correlación sólo incluyeron las velocidades de los fluidos y el carácter espumante o no del líquido.

Mezclado de la fase líquida:

La Figura III-28 muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos en este trabajo con la correlación de Heilmann y Hofmann (1969) y puede compararse con la Fig. III-1 que corresponde al ajuste de los resultados de Stiegel y Shah (1977a) con dicha correlación. Los resultados obtenidos, principalmente los que corresponden al mayor diámetro de partícula y a la solución más viscosa, presentan mayores desviaciones respecto de los valores predichos. Estas desviaciones son más notorias a bajos Re_L, indicando una pendiente menos pronunciada. A partir de la comparación de los resultados experimentales con la correlación de Stiegel y Shah (Fig. III-29), se encuentra que ésta es satisfactoria, si bien en el presente trabajo no se ha encontrado una dependencia significativa del Pe_L^p con la velocidad del gas y se ha correlacionado en función del Ga_L y no del grupo geométrico "$a_p d_e$", para considerar además del cambio en el tamaño de las partículas, el cambio en la viscosidad del líquido que no fue estudiado por Stiegel y Shah.

Finalmente, se realizó una comparación de las distintas correlaciones existentes en bibliografía, las cuales se presentan en la Tabla III-5, para la estimación del Pe_L^p considerando el sistema agua-aire, las características geométricas del equipo utilizado, d_p=0,5cm y velocidad superficial del gas de 4cm/s. Esta comparación se presenta en la Figura III-30. Como puede observarse en la misma, las distintas correlaciones de bibliografía son válidas para rangos bastante acotados y predicen valores del número de Péclet muy diferentes. Sin embargo, existe coincidencia respecto a la influencia del número de Reynolds del líquido sobre el número de Péclet: un incremento en el Re_L ocasiona un aumento en el Pe_L^p.

Fig.III-28.Comparación de los resultados obtenidos con la correlación de Heilmann y Hofmann (1969).

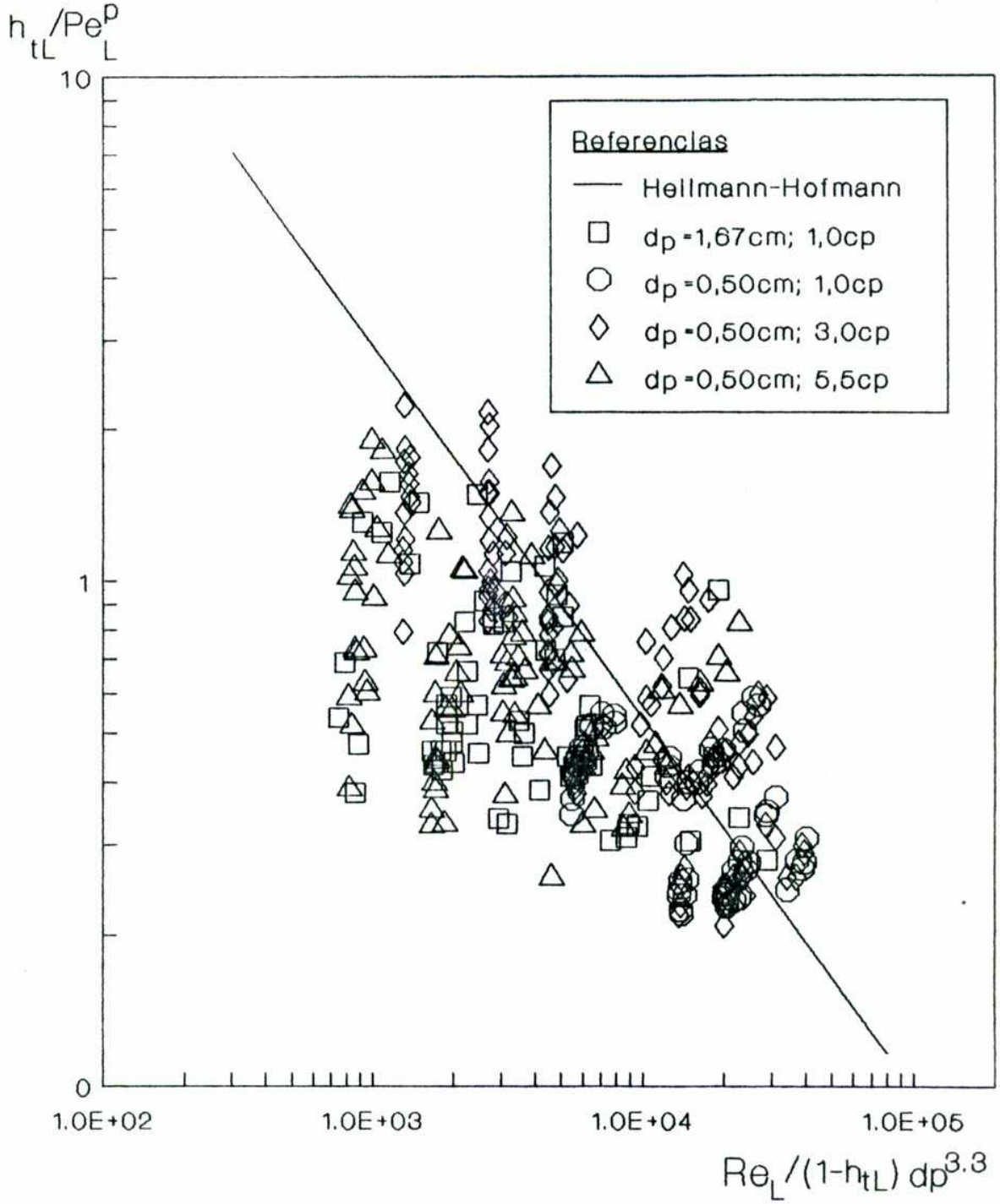


Fig.III-29.Comparación de los resultados obtenidos con la correlación de Stiegel y Shah (1977a).

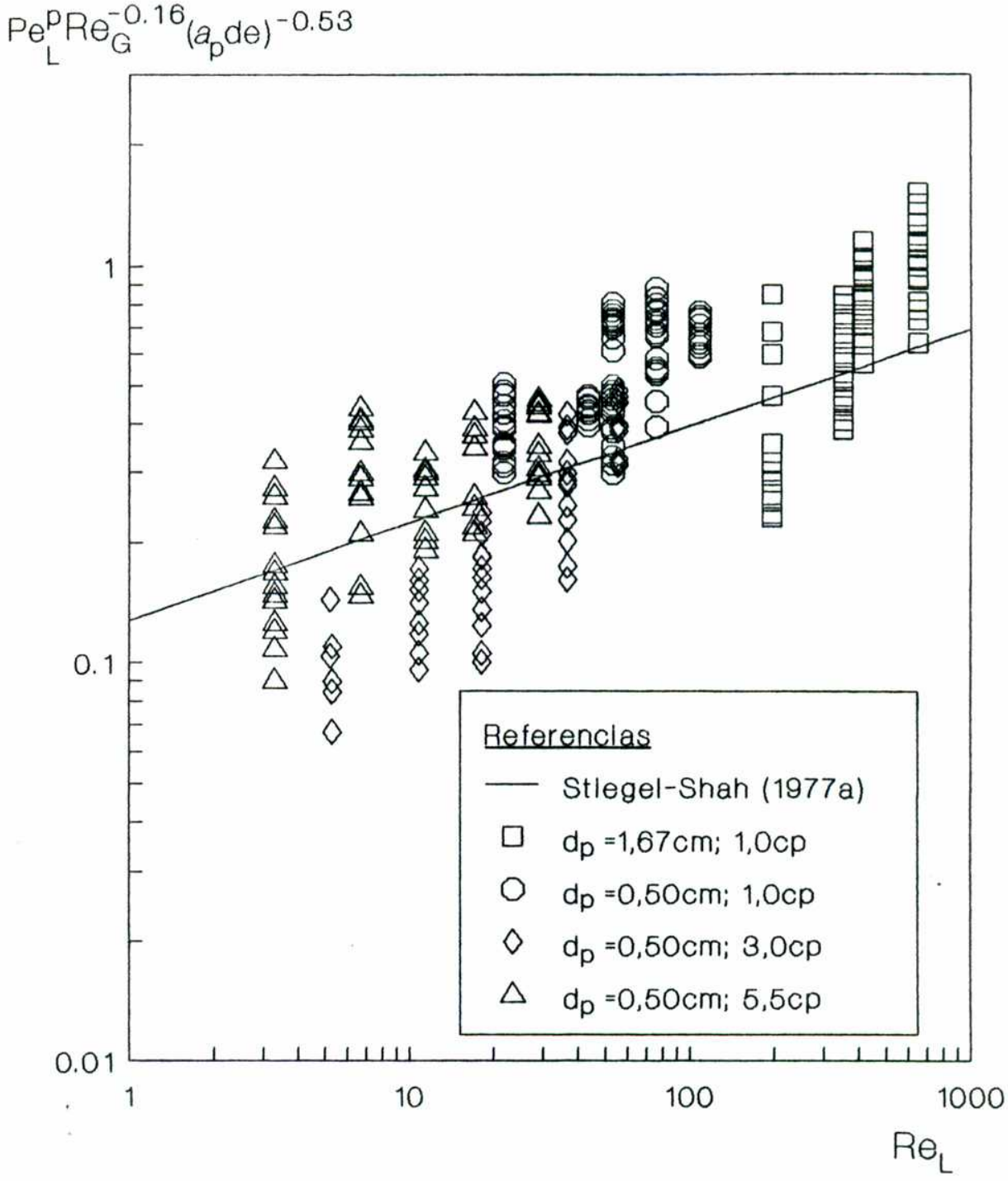


Fig.III-30.Comparación de la correlación obtenida para Pe_L^p con otras de bibliografía. Sistema aire-agua. dp=5mm; u_{0G}=4cm/s.

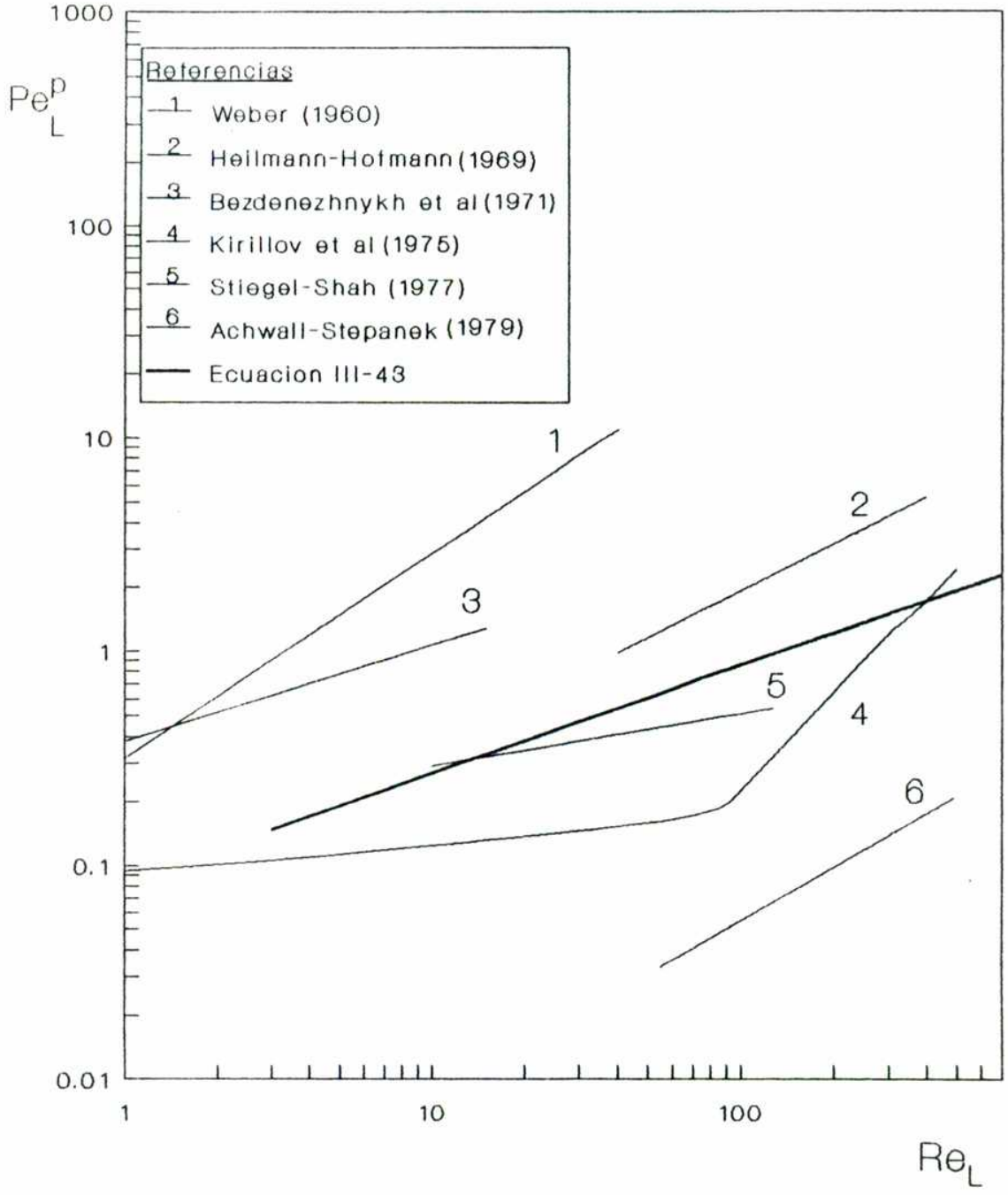


Tabla III-5 - Correlaciones de número de Péclet de líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente.

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Weber (1961) $Pe_L^P=0,12\ X_o^{0,48}$; d_{p1} $Pe_L^P=0,024\ X_o^{0,46}$; d_{p2} $Pe_L^P=0,017\ X_o^{0,43}$; d_{p3} $X_o=(u_o/h_{tL})/(u_{oG}/h_{tG})Re_L Sc_L$	0,02-0,8	3,5-20	-esferas de 5mm; cilindros de 4×10mm; anillos Raschig de 6,2mm -aire/agua -d_c=5cm -Z=100cm
* Heilmann y Hofmann (1969) $Pe_L^P=\frac{h_{tL}}{470}\left[\frac{(Re_L/h_{tL})}{h_{tG}\ d_p^{3,3}}\right]^{0,735}$	0,5-3	0-4	-anillos Raschig de 10 y 12mm y cilindros de 10×20mm. -aire/agua -d_c=15 y 30cm -Z=150 y 300cm
* Bezdenezhnykh et al (1971) $\frac{Pe_L^P}{\varepsilon}=0,11.Re_L^{0,45}.Re_G^{0,47}.\left(\frac{d_p}{d_c}\right)^{0,31}$	$\frac{Re_L}{\varepsilon}$ 1,6-40,8	$\frac{Re_G}{\varepsilon}$ 22,2-525	-carbón activado de 3×5 mm. -aire/agua aire/glicerina -d_c=18; 27; 41; 57 y 80mm -Z=770mm
* Kirillov et al (1975) $Pe_L^P=0,1Re_L^{0,2}Fr_G^{0,1}+0,00025\frac{Re_L^2}{Ga_G^{0,4}}\times\ldots$ $\ldots\times\left[1-14\ \frac{\nu_L}{\nu_G}\ \frac{u_{oG}}{h_{tG}}\ \frac{h_{tL}}{u_{oL}}\ Re_L^{-0,5}\right]$	1-70	0,5-5	-esferas de 2; 5; 8 y 18,8mm anillos Raschig d 6×4; 12×12; 6×12; 15×15 y 25×25mm -aire/agua;acetato de etilo ; He/agu -d_c=20 y 80mm -Z=100 y 200cm

TABLA III-5 - Correlaciones de número de Péclet de líquido para reactores trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente (continuación).

Referencia y correlación.-	Rangos de líquido / gas u_{oL} (cm/seg)	u_{oG}	Relleno y sistema.-
* Stiegel y Shah (1977a) $Pe_L^p = 0,128 . Re_L^{0,245} . Re_G^{-0,16} (a_p d_e)^{0,59}$	0,25-3	13-75	-extrudado de polietileno de 2,794×5,588mm y 3,124×3,124mm. -aire/agua. -d_c=5cm -Z=212cm
* Achwall y Stepanek (1979) $Pe_L^p \; \alpha . (u_{oL})^{\beta} . 10^{\gamma . u_{oG}}$ α; β y γ dependen del relleno y del líquido utilizado	0,82-8,2	0,82-41,2	-esferas, cilindros y anillos Raschig de 6mm. -aire/soluciones de azucar;agua -d_c=5cm -Z=75cm
* Este trabajo $Pe_L^p = 0,82 \; Re_L^{0,5} \; Ga_L^{-0,16}$	0,27-3,9	0,35-4,5	-esferas de vidrio de 5 y 16,7mm. -aire/agua; soluciones de azúcar 1cp≤μ_L≤5,5cp. -d_c= 7cm -Z=120,5cm

Además, teniendo en cuenta que el error experimental involucrado en este tipo de determinaciones y los diferentes métodos de evaluación del Pe_L^P a partir de las mismas aplicados por los distintos autores, las diferencias existentes entre las correlaciones (2 á 5) y la desarrollada en este trabajo pueden considerarse aceptables.

III.3.2.4. COMPARACION DE LA SATURACION DE LIQUIDO Y LA DISPERSION AXIAL ENTRE LOS SENTIDOS DE OPERACION ASCENDENTE Y DESCENDENTE

En la Figura III-31 (a y b) se representa la variación de la saturación total de líquido con el Re_L para los sistemas de fluidos aire-agua y aire-solución de azúcar de μ_L=3cp respectivamente, estimadas por las correlaciones desarrolladas en este trabajo para flujo ascendente y la obtenida por Stegmüller (1986) en el mismo equipo para flujo descendente. Se observa que, a las velocidades de líquido a las que frecuentemente se operan estos reactores, la saturación total de líquido es mucho mayor en flujo ascendente, para los sistemas de fluidos analizados. Por otra parte, la influencia del Re_L sobre la saturación es mucho más pronunciada en flujo descendente. Este resultado puede atribuírse a que, en flujo ascendente, el equipo trabaja en condiciones de inundación. En consecuencia, la saturación total de líquido es muy alta y difiere de la porosidad debido únicamente al gas que atraviesa la fase continua de líquido. Al aumentar la velocidad de líquido, el aumento de su volumen relativo en el equipo no es muy alto ya que varía sólo por la mayor pérdida de carga que debe vencer el gas para atravesar la columna. En cambio, para flujo descendente, el líquido fluye en forma de delgadas películas que escurren sobre el relleno. Al incrementarse la velocidad del líquido, el espesor de estas películas puede aumentar libremente ya que el gas prácticamente no ofrece resistencia. En consecuencia, para este sentido de operación, la influencia del Re_L es más significativa.

A fin de llevar a cabo esta comparación para el mezclado

Fig.III-31a.Comparación de las correlaciones de saturación de líquido para los sentidos de operación estudiados. Sistema aire-agua.

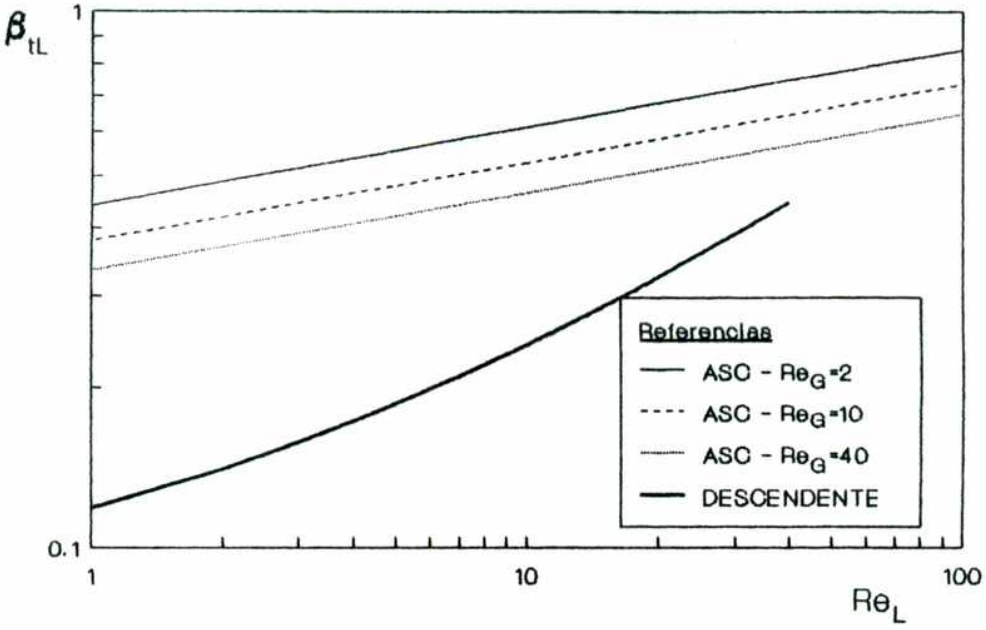
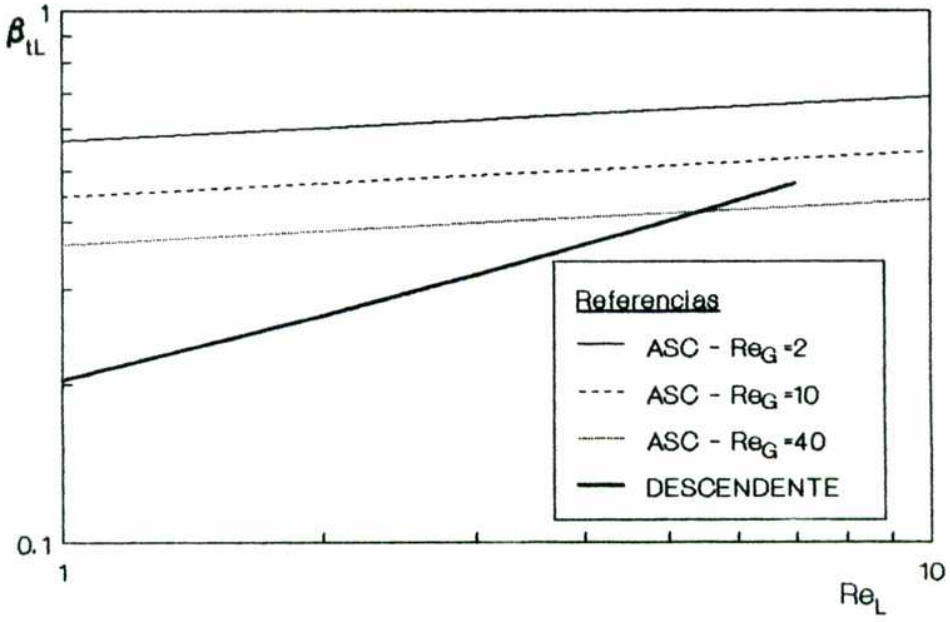
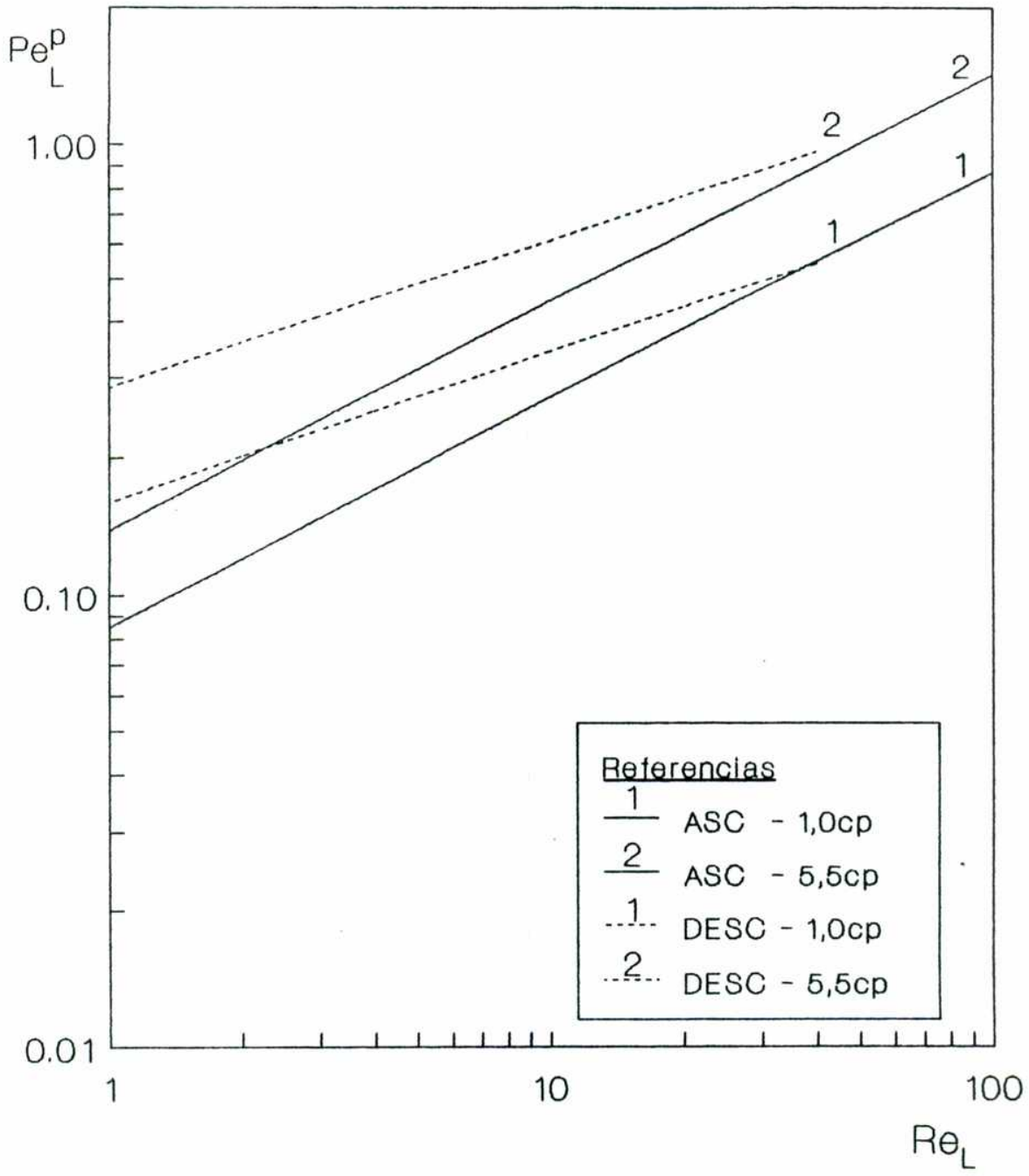


Fig.III-31b.Comparación de las correlaciones de saturación de líquido para los sentidos de operación estudiados. Sistema aire-solución de azúcar de 3cp.



axial, se correlacionaron en primer término los datos de números de Péclet obtenidos en este trabajo para flujo descendente junto con los obtenidos por Stegmüller (1986) y luego se realizó una comparación similar a la anterior (Fig. III-32). Los coeficientes de la correlación desarrollada de esta manera no se diferencian de los obtenidos por Stegmüller (Tabla II-4). En la figura se aprecia que los valores de Pe_L^P son algo menores para la operación con flujo ascendente, pero que se van aproximando a los de flujo descendente a medida que la velocidad de líquido se incrementa.

Fig.III-32. Comparación de las correlaciones obtenidas para Pe_L^p en los dos sentidos de operación estudiados.



CAPITULO IV

IV. MODELADO DE REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO

Como se ha puntualizado en la introducción, el modelado es un procedimiento efectivo para llevar a cabo el diseño, cambio de escala y/o el análisis del comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo. A fin de alcanzar un modelo satisfactorio para este tipo de reactores, deben considerarse aquellos aspectos que afectan su comportamiento en función del objetivo para el cual se desarrolla el modelo. En este sentido, la formulación del modelo que se presenta en este Capítulo se orientó a profundizar el conocimiento de los reactores trifásicos de lecho fijo de modo de obtener conclusiones de carácter general para los mismos, y constituye lo que algunos autores (Shinnar, 1978; Feyo de Azevedo et al, 1990) han denominado un "modelo de aprendizaje" (learning model).

IV.1. REVISION BIBLIOGRAFICA

Las reacciones llevadas a cabo en reactores trifásicos de lecho fijo pueden representarse de acuerdo a:

$$\mathbf{A}\ (g) + \nu_b\ \mathbf{B}\ (l) \longrightarrow \text{Productos} \qquad \text{(IV-A)}$$

donde una substancia **A**, que se encuentra originalmente en la fase gaseosa, reacciona con un reactivo **B** no volátil, que se encuentra en la fase líquida. La velocidad de reacción puede depender de las concentraciones de ambos reactivos aunque es frecuente encontrar los siguientes casos:

a) El reactivo controlante en la expresión cinética es el que se encuentra originalmente en la fase líquida. A su vez, desde el punto de vista de la conversión pueden presentarse dos situaciones:

i) El interés del proceso está centrado en la conversión del reactivo que se encuentra en fase líquida, es decir el mismo que es controlante de la cinética. Este sería el caso de las reacciones de hidrodesulfurado e hidrodenitrogenación, de acuerdo a las cinéticas normalmente encontradas. El rol de la fase gaseosa es proveer el otro reactivo, hidrógeno, en cantidades suficientes, de acuerdo las cantidades a tratar. La composición de la fase gaseosa suele ser constante en todo el reactor, aunque su caudal puede variar, de acuerdo a la relación de reactivos alimentada.

ii) El interés del proceso está centrado en la conversión del reactivo que se encuentra inicialmente en fase gaseosa. En consecuencia, la composición de la fase gaseosa es variable a lo largo del reactor.

b) El reactivo controlante en la expresión cinética es el que se encuentra originalmente en la fase gaseosa. Nuevamente, se pueden encontrar dos situaciones:

i) El interés del proceso está centrado en la conversión del reactivo en fase líquida. Este sería el caso de la hidrogenación del α-metil estireno o la oxidación del etanol. La composición de la fase gaseosa puede ser constante o no de acuerdo a las condiciones de operación.

ii) El interés del proceso está centrado en la conversión del reactivo en fase gaseosa. Este sería el caso de la oxidación de SO_2 y también la hidratación del isobutileno para producir alcohol ter-butílico. En el primer caso planteado la concentración del reactivo en fase gaseosa, controlante de la cinética, variará o no, de acuerdo a la relación de reactivos alimentada; en el segundo de los casos, la concentración del reactivo en fase gaseosa será variable.

Teniendo en cuenta las posibles situaciones señaladas, resulta previsible encontrar en la bibliografía una amplia variedad de modelos para reactores trifásicos de lecho fijo, puesto que normalmente se plantean para representar una situación específica.

Los modelos utilizados para estudiar el comportamiento de

reactores trifásicos de lecho fijo se pueden dividir en (Hofmann, 1978):

1) modelos pseudohomogéneos

2) modelos heterogéneos

A pesar del carácter heterogéneo del sistema, *los modelos pseudohomogéneos* han sido, y son, ampliamente utilizados; ésto se debe a dos razones: son muy sencillos, y, por otra parte, son razonablemente aplicables a procesos de hidrotratamiento de cortes de petróleo o derivados de petróleo (por ejemplo gas-oils de cracking), siendo éste uno de los campos de mayor utilización de los reactores trifásicos de lecho fijo. En estos procesos, el reactivo controlante de la velocidad de reacción es el de la fase líquida y el reactivo gaseoso (H_2) está en gran exceso respecto a las sustancias a hidrogenar. En consecuencia, son necesarios sólo los balances de materia en la fase líquida. Por otra parte, los balances en la fase sólida, a fin de considerar en forma conjunta los fenómenos de difusión en el medio poroso y la reacción (sección II.3), se eliminan a través del empleo del factor de efectividad.

El modelo pseudohomogéneo más sencillo que se puede utilizar es el de flujo pistón, con mojado interno y externo total de las pastillas catalíticas. Si además no se considera condensación ni vaporización y la operación se supone isotérmica, el balance diferencial de este modelo para una única reacción como la expresada por la ecuación (IV-A) es:

$$-\frac{dc_{LB}}{dz'} = \frac{k\ (1-\varepsilon)\ \eta\ f(c_{LB})}{LHSV} \qquad \text{(IV-1)}$$

Teniendo en cuenta que es frecuente que estos sistemas se puedan representar por cinéticas de tipo potencial, con órdenes 1 ó 2, suele encontrarse la expresión integrada de este modelo para primer orden:

$$-ln\ c^{1}_{LB}/c^{o}_{LB} = k\ (1-\varepsilon)\ \eta\ (Z/u_{OL}) = k\ (1-\varepsilon)\ \eta/LHSV \qquad \text{(IV-2)}$$

En esta ecuación η y ε introducen la *heterogeneidad* al modelo, por lo cual se los denomina *pseudo*homogéneos.

El modelo pseudohomogéneo de flujo pistón fue utilizado en forma satisfactoria en diversos procesos (Scamangas et al, 1982; Krishnaiah y Sarkar, 1986; Chen et al, 1990), si bien no resultó adecuado en otras ocasiones.

Una representación log-log del miembro izquierdo de la ecuación (IV-2) en función de 1/LHSV, debería dar una recta con pendiente igual a uno; sin embargo, al realizar este tipo de representaciones en el estudio de procesos de hidrotratamiento, se encontró que la pendiente era menor que uno y dependía de la temperatura, la naturaleza de la alimentación y el tamaño del catalizador (Shah, 1979). Este tipo de resultados fue observado especialmente en reactores con flujo descendente, que han sido más utilizados que los de flujo ascendente. Las deficiencias del modelo representado por las ecuaciones (IV-1 ó IV-2), se atribuyeron a que el mismo no considera adecuadamente los aspectos fluidodinámicos del sistema. A fin de obtener respuestas más aproximadas, se plantearon modelos alternativos, a partir de modificaciones al modelo pseudohomogéneo con flujo pistón:

- **Modelo de dispersión axial**: en este modelo se considera que el flujo de la fase líquida no tiene el comportamiento ideal de flujo pistón, por lo que se incluye un término de dispersión axial en la ecuación (IV-1). La solución para orden uno difiere formalmente de la dada por la ecuación (IV-2), aunque para desviaciones pequeñas al flujo pistón, Wehner y Wilhelm (1959), consideraron que se podía emplear la expresión:

$$-ln\ c^{f}_{LB}/c^{o}_{LB} = k(1-\varepsilon)\eta\ \frac{3600}{LHSV} - 1/Pe_{L}(1-\varepsilon)^{2}\eta^{2}k^{2}\left(\frac{3600}{LHSV}\right)^{2} \qquad \text{(IV-3)}$$

Otros modelos han considerado que las desviaciones que presentaba el modelo dado por la ecuación (IV-2) podían corregirse empleando una constante aparente, k_{app}, en lugar de la constante cinética intrínseca. De acuerdo a la forma en que se definió esta k_{app} se generaron diferentes modelos.

- El **modelo del holdup** (Henry y Gilbert, 1973) postula que la constante aparente es proporcional al holdup externo, es decir $k_{app} = h_{tL}.k$, con lo cual:

$$-ln\ c^{f}_{LB}/c^{o}_{LB} = k(1-\varepsilon)\eta.h_{tL}(Z/u_{OL}) = k(1-\varepsilon)\eta.h_{tL}\ \frac{3600}{LHSV} \qquad (IV-4)$$

Estos autores, utilizando una correlación de holdup de líquido desarrollada por Satterfield et al (1969) para reactores de gran tamaño, llegaron a la expresión:

$$-ln\ c^{f}_{LB}/c^{o}_{LB} \quad \alpha \quad k(1-\varepsilon)\eta\ LHSV^{-2/3}\ Z^{1/3}\ d_P^{-2/3}\ \nu_L^{1/3} \qquad (IV-5)$$

- El **modelo de la eficiencia de mojado** (Mears, 1974) postula que la constante aparente es proporcional a la eficiencia de mojado externa, o sea $k_{app} = f\ k$. Mears empleó la correlación de Puranik y Vogelpohl (1974), desarrollada para torres de absorción, para calcular f; de esta forma, para una reacción de primer orden se puede obtener:

$$-ln\ c^{f}_{LB}/c^{o}_{LB} \quad \alpha \quad k(1-\varepsilon)\eta\ LHSV^{-0,68}\ Z^{0,32}\ d_P^{0,18}\ \nu_L^{-0,05}(\sigma_c/\sigma_L)^{0,21} \qquad (IV-6)$$

Además Mears (1974) señaló que la correlación de Puranik y Vogelpohl (1974), no es adecuada para altas velocidades de líquido, por lo que la ecuación (IV-6) debería emplearse sólo en escalas de planta piloto o menores. Para reactores industriales recomienda la correlación de Onda (1967); con la misma para una reacción de primer orden se obtiene:

$$-ln\ c^{f}_{LB}/c^{o}_{LB} = k(1-\varepsilon)\eta\ LHSV^{-1}\ [\ 1-exp(-K.Z^{0,4}\ LHSV^{0,4})] \qquad (IV-7)$$

En esta expresión la dependencia con la viscosidad y densidad del líquido, tensión superficial, y diámetro de pastilla ha sido agrupada en K (Hofmann, 1978). Además, si se desarrolla la exponencial en serie y se retiene únicamente el término lineal, se obtiene una aproximación en la cual el miembro de la derecha muestra una dependencia con $LHSV^{-0,6}$, similar a la dependencia

indicada en las ecuaciones (IV-5) y (IV-6).

Si bien estos modelos presentan una dependencia similar de la conversión con LHSV, Mears (1974), y posteriormente Shah (1979), señalaron que el modelo de eficiencia de mojado externa presenta una mayor coherencia, que el modelo del holdup. El modelo del holdup postula que la velocidad de reacción por unidad de volumen de lecho es proporcional al holdup dinámico; dado que la reacción se produce en el interior de las pastillas catalíticas, relacionar la velocidad de reacción con el holdup dinámico parecería no tener demasiado fundamento. Sin embargo, si el modelo se interpreta en el sentido de relacionar la velocidad de reacción con la superficie externa mojada de las pastillas catalíticas, resulta natural pensar que, al aumentar el holdup dinámico también aumente la eficiencia de mojado de las pastillas; éste análisis sugiere que tanto el modelo del holdup como el de eficiencia de mojado, en definitiva intentan representar el mismo fenómeno físico, que es la no uniformidad del mojado de la pastilla, si bien se debe tener en cuenta que la relación entre holdup dinámico y eficiencia de mojado externa no necesariamente es lineal.

El modelo de eficiencia de mojado fue empleado por Satterfield (1975), junto con la definición de k_{app}, para generar un gráfico de eficiencia de mojado externa en función del flujo másico de líquido. Si bien el gráfico presenta una banda de valores por lo que conduce a estimaciones poco precisas, ha sido la base de numerosos trabajos en reactores trifásicos de lecho fijo con flujo descendente, lo cual demuestra la utilidad de estos modelos sencillos, más allá de ciertos aspectos objetables de los mismos.

Cuando el reactivo controlante es el de la fase gaseosa, caso b, y particularmente si su composición en la misma varía apreciablemente a lo largo del reactor, surge con mayor claridad la necesidad de utilizar un modelo heterogéneo. Estos modelos tienen en cuenta los fenómenos de transporte externos al catalizador, es decir las transferencias gas-líquido, líquido-sólido y gas-sólido junto con los fenómenos difusivos y la reacción química dentro de las pastillas. Además, el comportamiento fluidodinámico de cada una

de las fases fluidas se describe por alguno de los modelos de flujo que se utilizan para cuantificar el mezclado macroscópico de dichas fases en estos reactores, como flujo pistón o modelo de dispersión axial.

Se deben plantear los balances diferenciales de materia necesarios para cada una de las fases presentes: gas, líquido y sólido; sin embargo, los balances en el sólido no se suelen plantear expresamente, ya que la difusión y reacción en el medio poroso se incorporan a través del factor de efectividad.

Shah (1979) planteó las ecuaciones de un modelo heterogéneo para una reacción como la de la ecuación (IV-A), en forma clara, indicando cada etapa de transporte externo a las pastillas; las fases líquida y gaseosa se representaron por el modelo de dispersión axial y los fenómenos internos se incluyeron a través del factor de efectividad.

Goto y Smith (1978) resolvieron un modelo con estas características para una reacción reversible de primer orden en ambos sentidos, con reactivos controlantes en fase gaseosa.

En ambos casos se consideró como hipótesis que las pastillas presentaban mojado interno y externo total, lo cual implicaba que las mismas estaban mojadas en forma uniforme. Sin embargo, se señaló anteriormente que algunas de las modificaciones al modelo pseudohomogéneo con flujo pistón se habían realizado precisamente para tener en cuenta la no-uniformidad en el mojado de las pastillas. Esta es una característica de la fluidodinámica del sistema, y si bien depende de las propiedades de los fluídos que se emplean, no puede depender de cual es el reactivo controlante, por lo que es esperable que este aspecto tuviese también influencia en el caso de reactivo controlante en fase gaseosa. Mata y Smith (1981) demostraron claramente que, para ciertas condiciones de operación, un modelo que considerase mojado externo uniforme de las pastillas no podía representar los resultados experimentales obtenidos para la oxidación de SO_2. El modelo postulado por Mata y Smith considera que el comportamiento de las fases líquida y gaseosa se puede representar con el modelo de flujo pistón y, por

otra parte, la no-uniformidad en el mojado externo de las pastillas se incluye considerando que las mismas estaban parcialmente mojadas, empleando las ideas desarrolladas por Ramachandran y Smith (1979) y Tan y Smith (1980) en la evaluación del factor de efectividad. Posteriormente, Haure et al (1990) también emplearon este mismo modelo en forma satisfactoria para el análisis de sus datos experimentales.

Si bien Mills y Dudukovic (1984), al realizar una revisión de modelos de reactores trifásicos de lecho fijo con flujo descendente de ambas fases, señalaron que, hasta dicho momento, eran escasos los trabajos que habían considerado la no-uniformidad en el mojado externo de las pastillas, particularmente para reactivo controlante en fase gaseosa, la mayor parte de los trabajos de modelado de este tipo de reactores realizados desde principios de los años ochenta, incluyen esta suposición, particularmente si se trata de reactores con flujo descendente.

A continuación se describen algunos trabajos que formulan y utilizan modelos heterogéneos para interpretar resultados experimentales en reactores trifásicos de lecho fijo:

Goto y Mabuchi (1984) supusieron que la superficie de los catalizadores se podía subdividir en una fracción mojada y otra en contacto directo con el gas. Con este modelo interpretaron los resultados obtenidos en un reactor trifásico de lecho fijo para la oxidación de etanol en solución acuosa por acción de una corriente de oxígeno sobre un catalizador de Pd soportado sobre alúmina. El reactor se operaba con flujo de gas y líquido en cocorriente descendente o ascendente. La velocidad de la reacción se evaluó como la suma de la velocidad vinculada a la región externa mojada, teniendo en cuenta la transferencia gas-líquido y líquido-sólido, y la velocidad vinculada a la región externa seca, que involucra sólo la transferencia gas-sólido. Ambas estaban afectadas por factores de peso descriptos en función de un coeficiente de mojado "f", de acuerdo a la proposición de Ramachandran y Smith (1979).

Herskowitz (1985) desarrolló un modelo para predecir la conversión de xilosa a xilitol en un reactor trickle-bed con

catalizador de Ru/C considerando que las pastillas estaban parcialmente mojadas. Para ello supuso que ambas fases se comportaban según el modelo de flujo pistón, que el gas era hidrógeno puro, la eficiencia de mojado era constante a lo largo del reactor, no ocurrían reacciones laterales y el reactor era isotérmico. Con este modelo estudió, por simulación, el efecto del caudal de líquido sobre la conversión, encontrando que éste afectaba a los coeficientes de transferencia de materia y al grado de mojado de la pastilla. Concluyó que la conversión aumenta con la velocidad de líquido pero no comparó sus resultados con datos experimentales.

Baldi et al (1985) plantearon dos modelos para interpretar la oxidación de etanol en un reactor trickle-bed. Supusieron que la reacción era de pseudoprimer orden con respecto a la concentración de oxígeno, que la fase líquida se volatilizaba parcialmente y que el efecto de la dispersión axial era despreciable. El primer modelo con el cual interpretaron sus resultados era un modelo de tres zonas. Además de considerar al catalizador parcialmente mojado, el área mojada se subdividía, a su vez, en una activa o dinámica y en una estática, inactiva para la reacción; esta última representaba un 35% de la superficie mojada. El segundo modelo consideraba que los coeficientes de transferencia de materia se incrementaban por efecto de la reacción química y que la superficie del catalizador sólo tenía una fracción activa para la transferencia de reactivos y productos. En este último se ajustó el valor de $k_L'a_{LG}$, encontrándose que el mismo disminuía con el aumento de la velocidad de líquido, lo cual es difícil de explicar físicamente.

IV.2. FORMULACION DE UN MODELO GENERAL PARA REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO

A efectos de formular un modelo suficientemente general se tomó como base la reacción dada por la ecuación (IV-A), no definiendo en principio cual es el reactivo controlante y

considerando una reacción mol a mol, es decir que $\nu_b = 1$.

IV.2.1. PLANTEO DEL MODELO

Teniendo en cuenta las características generales de reactores trifásicos de lecho fijo señaladas en el Capítulo II y la revisión bibliográfica precedente, las principales suposiciones que se han realizado para el planteo del modelo son:

- El comportamiento de las fases líquida y gaseosa está representado por el modelo de dispersión axial.
- Las pastillas de catalizador presentan mojado interno total y pueden presentar mojado externo parcial.
- No se incluye ningún tipo de distribución radial, es decir que no se considera que existan caminos preferenciales, representando los balances un promedio para una sección del reactor.
- El reactor se considera isotérmico, por lo tanto no se incluye ningún balance de energía.
- El sistema trabaja a presión constante.
- Las propiedades de los fluidos, así como los coeficientes de transferencia de materia, son constantes a lo largo del reactor.
- En la interfase gas-líquido existe equilibrio de fases, el que está adecuadamente representado por la ley de Henry.

Evidentemente, estas hipótesis no se cumplen en todos los reactores; sin embargo el modelo que surge a partir de las mismas puede ser representativo de numerosos sistemas reales, especialmente si se trata de simular el comportamiento de reactores que se encuentran entre las escalas de laboratorio a piloto.

Para formular los balances correspondientes, se consideran las etapas de transferencia de materia que se han esquematizado en la Fig.II-2. La difusión y reacción en el medio poroso se tienen en cuenta a través de un factor de efectividad. En consecuencia, los balances de materia para ambos reactivos y las condiciones de contorno están dados por:

$$\frac{-u_{oG}}{RT}\frac{dc^{*}_{GA}}{dz'} + \frac{\mathcal{D}_{axG}}{RT}\frac{d^2 c^{*}_{GA}}{dz'^2} = k_G a_p(1-f)(c^{*}_{GA} - c^{*}_{sDA}) + \ldots$$

$$\ldots + k'_G a_{LG}(c^{*}_{GA} - c_{iA}) \qquad \text{(IV-8)}$$

$$-u_{oL}\frac{dc_{LA}}{dz'} + \mathcal{D}_{axL}\frac{d^2 c_{LA}}{dz'^2} = -k'_L a_{LG}(c_{iA} - c_{LA}) + \ldots$$

$$\ldots + k_L a_p f(c_{LA} - c_{sWA}) \qquad \text{(IV-9)}$$

$$-u_{oL}\frac{dc_{LB}}{dz'} + \mathcal{D}_{axL}\frac{d^2 c_{LB}}{dz'^2} = k_L a_p f\,(c_{LB} - c_{sWB}) \qquad \text{(IV-10)}$$

$$H.k'_G(c^{*}_{GA} - c_{iA}) = k'_L\,(c_{iA} - c_{LA}) \qquad \text{(IV-11)}$$

$$H.k_G a_p(1-f)\,(c^{*}_{GA} - c^{*}_{sDA}) = r_G \qquad \text{(IV-12)}$$

$$k_L a_p f\,(c_{LA} - c_{sWA}) = r_L \qquad \text{(IV-13)}$$

$$k_L a_p f\,(c_{LB} - c_{sWB}) = r_G + r_L \qquad \text{(IV-14)}$$

Condiciones de Contorno:

en z = 0

$$u_{oG}\,(c^{*o}_{GA} - c^{*}_{GA}) = -\,\mathcal{D}_{axG}\frac{dc^{*}_{GA}}{dz'} \qquad \text{(IV-15a)}$$

$$u_{oL}\,(c^{*o}_{GA}\,M - c_{LA}) = -\mathcal{D}_{axL}\frac{dc_{LA}}{dz'} \qquad \text{(IV-15b)}$$

$$u_{oL}\,(c^{o}_{LB} - c_{LB}) = -\,\mathcal{D}_{axL}\frac{dc_{LB}}{dz'} \qquad \text{(IV-15c)}$$

en z = 1

$$\frac{dc^{*}_{GA}}{dz'} = 0 \qquad \text{(IV-16a)}$$

$$\frac{dc_{LA}}{dz'} = 0 \qquad \text{(IV-16b)}$$

$$\frac{dc_{LB}}{dz'} = 0 \qquad \text{(IV-16c)}$$

IV.2.1.1. EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION:

Siguiendo la línea de razonamiento de Ramachandran y Smith descripta en el capítulo II, cuando el reactivo limitante es el de la fase gaseosa es posible plantear dos contribuciones a la velocidad de reacción (Mata y Smith, 1981; Lemcoff et al, 1988): aquella proveniente de la zona mojada de la pastilla, que se expresa como:

$$r_L \quad k\ (1-\varepsilon)\ f\ (\tanh \phi\ /\ \phi)\ F(C_{sW}) \qquad \text{(IV-17a)}$$

e incluye la fracción de mojado externa f, y la contribución de la zona seca de la pastilla, dada por:

$$r_G \quad k\ (1-\varepsilon)\ (1-f)\ (\tanh \phi\ /\ \phi)\ F(C_{sD}) \qquad \text{(IV-17b)}$$

donde aparece la fracción externa seca (1-f).

Cuando el reactivo limitante es el de la fase líquida y el mismo es no volátil, se puede seguir empleando el mismo concepto, de dos contribuciones a la velocidad de reacción, utilizado anteriormente, aunque únicamente para mantener la estructura formal del planteo, ya que se modifica la expresión de r_L, que viene dada por:

$$r_L \quad k\,(1-\varepsilon)\,[\tanh(\phi/f)\,/\,(\phi/f)]\;F(C_{sw}) \qquad \text{(IV-18a)}$$

mientras que, al no existir entrada de reactivo por la zona seca es:

$$r_G = 0 \qquad \text{(IV-18b)}$$

IV.2.2. ESTIMACION DE LOS PARAMETROS INVOLUCRADOS EN EL MODELO PLANTEADO

Para analizar el comportamiento de un reactor con el modelo planteado es necesario estimar los valores de los coeficientes de transporte de materia gas-líquido, tanto del lado del líquido como del gas, gas-sólido y líquido-sólido así como la fracción externa de mojado y los coeficientes de dispersión axial del líquido y del gas para los dos sentidos de operación y regímenes de baja interacción.

La información que se encuentra en bibliografía, que se ha presentado resumida en las tablas del Capítulo II, en general es poco concordante debido especialmente a la fuerte interacción entre la compleja hidrodinámica de estos sistemas y los fenómenos de transporte, que hace difícil obtener datos experimentales de estos coeficientes. Las discrepancias que surgen entre los distintos trabajos se deben a las características de cada equipo de medición, como ser material, tamaño y forma del reactor y del relleno, distribuidores utilizados, sistemas de fluidos modelos, etc., cuya influencia resulta dificilmente cuantificable.

Las correlaciones para evaluar los coeficientes de transferencia de materia y el grado de mojado se eligieron en base a la coincidencia entre sus rangos de validez y los rangos de trabajo, a la complejidad de sus expresiones, especialmente si ésto introduce mayor incertidumbre en la determinación, y a la mayor o menor generalidad de su aplicación. Los valores del número de Péclet de la fase líquida se estimaron con la correlación de Stegmüller (1986) y con la desarrollada en este trabajo (ecuación

III-43). Para la evaluación de los coeficientes de dispersión axial en la fase gaseosa existen escasas correlaciones (ver Capítulo II). En este trabajo, teniendo en cuenta las situaciones que se analizan en el Capítulo V, no fue necesaria la evaluación de los mismos. Las correlaciones elegidas para la estimación del resto de los parámetros fueron las siguientes:

-Flujo descendente:

a) Coeficiente de transferencia de materia gas-líquido del lado del líquido:

Correlación de Goto y Smith (1975), obtenida para velocidades superficiales de líquido entre $5x10^{-4}$ y $5x10^{-3}$m/s y velocidades superficiales de gas entre $2x10^{-3}$ y $8x10^{-3}$m/s y para partículas entre 0,54 y 4,13mm. Seirafi y Smith (1980) encontraron que sus datos experimentales podían predecirse satisfactoriamente con esta correlación trabajando a velocidades de gas de $6,7x10^{-2}$m/s y en el rango de velocidades de líquido entre $3,6x10^{-3}$ y $1,6x10^{-2}$m/s, extendiendo, en consecuencia, su rango de validez. Los fluidos modelos utilizados en estos trabajos fueron O_2 ó N_2-agua y He-agua, respectivamente. La expresión para la evaluación de los coeficientes es:

$$k_L' \cdot a_{LG} = \mathcal{D}_L \cdot \alpha \left(\frac{\rho_L u_{OL}}{\mu_L} \right)^n \cdot Sc^{1/2} \qquad \text{(IV-19)}$$

α y n dependen del relleno

b) Coeficiente de transferencia de materia gas-líquido del lado del gas:

Correlación de Shende y Sharma (1974), válida para velocidades superficiales de líquido entre 10^{-3} y $3,5x10^{-2}$m/s y de gas entre 0,5 y 3m/s utilizando como rellenos esferas, monturas Berl y anillos Raschig de 5 y 25,4mm. Los fluidos modelos que se emplearon en este trabajo fueron CO_2 en aire o N_2 y soluciones acuosas de NaOH ó de Na_2SO_4. La expresión de la correlación es:

$$k_G' \cdot a_{LG} = A \cdot u_{OG}^{m} \cdot u_{OL}^{n}$$ A,m,n dependen del relleno (IV-20)

c) Coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido:

Correlación de Dharwadkar y Sylvester (1977), válida para velocidades superficiales de líquido entre $5x10^{-3}$ y 1m/s y de gas menores que 2m/s. La expresión de esta correlación es la siguiente:

$$Sh = 1,367\ Re_L^{0,669} \cdot Sc_L^{1/3} \qquad \text{(IV-21)}$$

También se evaluó este coeficiente mediante las correlaciones de Satterfield et al (1978) y de Yoshikawa et al (1981), encontrándose que los resultados no mostraban discrepancias al utilizar una u otra correlación.

d) Coeficiente de transferencia de materia gas-sólido:

Correlación de Dwivedi y Upadhyay (1977), recomendada por Tan y Smith (1978) para la evaluación de este coeficiente. Su expresión es:

Si $Re_G < 10$ $$k_G = 1,1068\ Re_G^{-0,72} \frac{u_{OG}}{\varepsilon \cdot Sc_G^{2/3}} \qquad \text{(IV-22a)}$$

Si $Re_G \geq 10$ $$k_G = 0,4545\ Re_G^{-0,407} \frac{u_{OG}}{\varepsilon \cdot Sc_G^{2/3}} \qquad \text{(IV-22b)}$$

e) Eficiencia de mojado externa:

Correlación de Herskowitz (1985) desarrollada midiendo valores de "f" a partir de velocidades de reacción para dos catalizadores con distinta actividad en iguales condiciones hidrodinámicas. Su expresión es:

$$f = 0,961 + 0,0739\ ln(u_{OL}) \qquad \text{(IV-23)}$$

válida para $0,02 < u_{OL} < 1$cm/s. A pesar de su simplicidad y de no incorporar otras variables que pueden tener influencia en la fracción de mojado externa, esta expresión aproxima razonablemente valores de "f" obtenidos por diferentes autores (Herskowitz et al, 1979; Mata y Smith, 1981) como mostraron Lemcoff et al (1988).

Flujo ascendente

a) Coeficiente de transferencia de materia gas-líquido del lado del líquido y área interfasial gas-líquido:

Correlaciones de Kirillov y Orgakov (1980) para área interfasial gas-líquido y coeficiente de transferencia gas-líquido del lado del líquido, válidas para $Re_G \leq 500$ y $Re_L \leq 200$, desarrollada en base a datos de estos autores y a otros presentados previamente en la bibliografía. Las expresiones de estas correlaciones son:

para área interfasial:

$$\frac{\sigma_L \, a_{LG}^2}{\rho_L g} = 2{,}66\times10^{-9} \left(\frac{A_p^{0,5}}{V_p^{0,33}}\right)^{1,8} Re_L^{0,96} \, Re_G^{0,45} \qquad \text{(IV-24a)}$$

para el coeficiente:

$$\frac{k_L'}{D_L} \left(\frac{\sigma_L}{\rho_L g}\right)^{0,5} = 2{,}3\times10^{2} \left(\frac{A_p^{0,5}}{V_p^{0,33}}\right) Re_L^{0,33} \, Re_G^{0,18} \qquad \text{(IV-24b)}$$

También se consideró, con fines comparativos, la correlación de Alexander y Shah (1976), válida para velocidades superficiales de líquido entre 9×10^{-4} y 6×10^{-3} m/s y velocidades superficiales de gas entre $1{,}5\times10^{-3}$ y $3{,}1\times10^{-2}$ m/s y para rellenos de distintas geometrías con diámetros de partículas entre 3,17 y 12,7mm. El sistema de fluidos modelo utilizado en este trabajo es aire-agua. La expresión de la correlación es la siguiente:

$$k_L' \cdot a_{LG} = \alpha \cdot (u_{OL})^{\beta} \cdot (u_{OG})^{\gamma} \qquad \text{(IV-25)}$$

α, β y γ dependen del relleno

b) Coeficiente de transferencia de materia gas-líquido del lado del gas:

Gráficos del trabajo de Mashelkar y Sharma (1970) para columnas de burbujeo con y sin relleno, válidos para el rango de velocidades superficiales de líquido entre 10^{-3} y 5×10^{-3} m/s y un rango de velocidades de gas entre 0,1 y 0,4m/s. No se encontraron

datos de estos coeficientes en los rangos de trabajo estudiados. De todos modos, la resistencia que ofrece esta transferencia suele ser despreciable frente a las otras consideradas. Este coeficiente de transferencia se puede evaluar según:

$$k_G' \left[\frac{mol}{m^2\, atm\, s}\right] = 0{,}204\ u_{OG}^{0{,}1875} \qquad [u_{OG}]: cm/s \qquad (IV\text{-}26)$$

c) Coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido:

Correlación de Mochizuki (1982), que considera datos propios presentados en trabajos previos y de otros autores en un amplio rango de velocidades de líquido y de gas y diámetros de partícula mayores de 3mm. Para estimar el valor del coeficiente, en primer lugar se debe evaluar el holdup de líquido en el reactor. El procedimiento a seguir es el siguiente:

i) calcular el holdup total de líquido; Mochizuki sugiere utilizar la correlación de Heilmann (1969) para holdup de gas y determinar el holdup de líquido por diferencia con la porosidad.

ii) determinar valores de números de Reynolds críticos según:

$$Re_{Lc} = 0{,}312\ exp\{0{,}341\ d_e\} \qquad (IV\text{-}27a)$$

$$Re_{Ls} = 7{,}77\ exp\{0{,}334\ d_e\} \qquad (IV\text{-}27b)$$

iii) determinar un valor de Re corregido por el holdup de líquido, $Re_L^* = \dfrac{Re_L}{h_{tL}}$

iv) calcular el coeficiente según:

$$\text{Si } Re_L^* < Re_{Lc} \qquad Sh\ Sc^{1/3} = d_e^{-2{,}2} \qquad (IV\text{-}27c)$$

$$\text{Si } Re_{Lc} < Re_L^* < Re_{Ls} \qquad Sh\ Sc^{1/3} = 0{,}55\ d_e\ Re_L^{0{,}14} \qquad (IV\text{-}27d)$$

$$\text{Si } Re_{Ls} < Re_L^* \qquad Sh\ Sc^{1/3} = 0{,}75\ Re_L^{1/2} \qquad (IV\text{-}27e)$$

Otras correlaciones que se consideraron para evaluar si la influencia de esta resistencia era significativa fueron:

-correlación de Specchia et al (1978), válida para velocidades de líquido menores que $8x10^{-3}$m/s.

-correlación de Kirillov y Kasamanian (1976), válida para velocidades de líquido en el rango entre $1x10^{-4}$ y $2x10^{-2}$m/s y velocidades de gas menores que 0,5m/s.

Como se explicará en el Capítulo V, para el análisis en este sentido de operación se supuso que el mojado de las pastillas catalíticas es total, f=1; en consecuencia, no es necesario estimar el coeficiente de transferencia de materia gas-sólido.

CAPITULO V

V. ANALISIS Y COMPARACION DEL COMPORTAMIENTO DE REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO A PARTIR DE LA RESOLUCION DEL MODELO FORMULADO

A partir del modelo planteado en el capítulo previo y de las correlaciones empleadas para la evaluación de los parámetros hidrodinámicos y de transferencia involucrados en el mismo, se seleccionaron reacciones típicas que se llevan a cabo en reactores trifásicos de lecho fijo a fin de verificar la validez del modelo propuesto, analizar el comportamiento de estos reactores operando en cocorriente ascendente o descendente y comparar el comportamiento de ambos modos de operación.

Se retuvieron dos casos, uno con reactivo controlante en fase gaseosa y otro con reactivo controlante en fase líquida. En ambos, las reacciones estudiadas fueron de primer orden; esta situación, que se encuentra frecuentemente, simplifica notablemente la resolución del sistema de ecuaciones sin restarle generalidad al análisis ni a la comparación.

V.1. REACTIVO CONTROLANTE EN FASE GASEOSA

Cuando el reactivo de la fase gaseosa, **A**, se absorbe en el líquido y posteriormente reacciona, la variación de composición y del caudal de la fase gaseosa a lo largo del reactor dependerá de la fracción molar del reactivo **A** en la misma, del consumo de dicho reactivo y de la volatilidad del resto de las substancias involucradas, particularmente los productos. Por ejemplo, si este reactivo es una substancia que se desea eliminar de una corriente gaseosa, es probable que la fracción molar de la misma en el gas sea pequeña y varíe fuertemente a lo largo del reactor, sin que se aprecie una variación del caudal gaseoso, como ocurre en la eliminación de SO_2. En cambio, en otros casos se trabaja con el reactivo gaseoso prácticamente puro, por lo que su composición a lo

largo del reactor puede suponerse aproximadamente constante como, por ejemplo, en la hidrogenación de xilosa.

Si bien el modelo planteado contempla la posibilidad de variaciones en la composición gaseosa, para la resolución y el análisis se adoptó la condición de composición y caudal gaseoso constante. Esta situación, que se presenta particularmente cuando se llevan a cabo procesos en reactores de escala laboratorio a planta piloto, tales como la oxidación de etanol (Goto y Mabuchi, 1984; Baldi et al, 1985), la hidrogenación de α-metilestireno (El-Hisnawi et al, 1982), etc., permite simplificar notablemente la resolución pues no es necesario tener en cuenta la ecuación (IV-8) ni las correspondientes condiciones de contorno ya que el valor c^*_{GA} es independiente de la coordenada axial del reactor.

V.1.1 RESOLUCION

Para una reacción de primer orden es posible eliminar las concentraciones de interfase (c_{LA}, c^*_{gdA}, c_{gvA}, c_{gvB}) por medio de operaciones algebraicas en las ecuaciones (IV-9) a (IV-14) y escribir las ecuaciones que representan al modelo en función de las concentraciones del seno de las fases líquida y gaseosa. Estas, en forma adimensional, resultan:

$$-\frac{dC_{LA}}{dz} + M_1 \frac{d^2 C_{LA}}{dz^2} = (M_2 + M_3)\, C_{LA} - M_2\, C^*_{GA} \qquad \text{(V-1)}$$

$$-\frac{dC_{LB}}{dz} + M_1 \frac{d^2 C_{LB}}{dz^2} = Rg\, M_3\, C_{LA} + Rg\, M_4\, C^*_{GA} \qquad \text{(V-2)}$$

cuyas condiciones de contorno son:

$$z = 0 \qquad -M_1\,(dC_{LA}/dz) = (M - C_{LA}) \qquad \text{(V-3a)}$$

$$-M_1\,(dC_{LB}/dz) = (1 - C_{LB}) \qquad \text{(V-3b)}$$

$$z = 1 \qquad (dC_{LA}/\ dz) = 0 \qquad \text{(V-4a)}$$

$$(dC_{LB}/\ dz) = 0 \qquad \text{(V-4b)}$$

siendo:

$$M_1 = 1\ /\ Pe_L$$

$$M_2 \quad \frac{Da_L\ /\ \phi^2}{\frac{1}{Bi'_L} + \frac{1}{Bi'_G}}$$

$$M_3 = \frac{Da_L\ /\ \phi^2}{\frac{1}{Bi_L} + \frac{1}{\phi^2\ f\ \eta\ (1-\varepsilon)}}$$

$$M_4 = \frac{Da_L\ /\ \phi^2}{\frac{1}{Bi_G} + \frac{1}{\phi^2\ (1-f)\ \eta\ (1-\varepsilon)}}$$

El sistema de ecuaciones se resuelve obteniendo la solución de (V-1), que es:

$$C_{LA} = [\ A_G\ \exp(\lambda_1\ z) + B_G\ \exp\ (\lambda_2\ z) + M_2]\ /\ (M_2 + M_3) \qquad \text{(V-5)}$$

siendo:

$$\lambda_1 = \frac{N_1 + (\ N_1^2 + 4\ N_2)^{1/2}}{2}$$

$$\lambda_2 = \frac{N_1 - (\ N_1^2 + 4\ N_2)^{1/2}}{2}$$

donde:

$$N_1 = 1\ /\ M_1$$

y

$$N_2 = (M_2 + M_3)\ /\ M_1$$

Las constantes de integración se evalúan a partir de las condiciones de contorno (V-3a) y (V-4a):

$$A_G = \frac{M\ (M_2 + M_3) - M_2}{1 - (\lambda_1/\lambda_2)\ \exp(\lambda_1 - \lambda_2) - \lambda_1\ M_1\ [\ 1 - \exp(\lambda_1 - \lambda_2)]}$$

$$B_G = -(\lambda_1/\lambda_2)\ \exp(\lambda_1-\lambda_2)\ A_G$$

Incorporando la expresión obtenida para C_{LA}, ecuación (V-5), en la ecuación (V-2), se puede resolver esta última a través de una doble integración, una de ellas resuelta por el método de factor integrante; teniendo en cuenta las condiciones de contorno (V-3b) y (V-4b), se obtiene para la concentración del reactivo en fase líquida:

$$C_{LB} = A_I \exp(z/M_1) - A_{II} + [T_1/(\lambda_1 M_1 - 1)]\ \exp(\lambda_1 z) + \ldots$$
$$\ldots + [T_2/(\lambda_2 M_1 - 1)]\ \exp(\lambda_2 z) - T_3(M_1 + z) \qquad \text{(V-6)}$$

siendo las constantes de integración:

$$A_I = T_3 M_1 \exp(-1/M_1) - [T_1\lambda_1/(\lambda_1 - 1/M_1)]\exp(\lambda_1 - 1/M_1) - \ldots$$
$$\ldots - [T_2\lambda_2/(\lambda_2 - 1/M_1)]\exp(\lambda_2 - 1/M_1)$$

$$A_{II} = -(1 + T_1 + T_2)$$

$$T_1 = [Q_1\ Q_2\ A_G\ /\ \lambda_1(M_2 + M_3)]$$

$$T_2 = [Q_1\ Q_2\ B_G\ /\ \lambda_2(M_2 + M_3)]$$

$$T_3 = Q_1\ [Q_2\ M_2/\ (M_2 + M_3) + Q_3]$$

$$Q_1 = Da_L\ Rg\ (1-\varepsilon)\ \eta$$

$$Q_2 = 1\ /\ [1/f + \eta\ \phi^2(1-\varepsilon)/Bi_L]$$

$$Q_3 = 1\ /\ [1/(1-f) + \eta\ \phi^2(1-\varepsilon)/Bi_G]$$

V.1.2. VERIFICACION DEL MODELO: COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

A fin de convalidar el modelo propuesto para los modos de operación en cocorriente ascendente y descendente de las fases

fluidas, se consideró como reacción modelo la oxidación de etanol, que corresponde al caso en el cual el reactivo controlante es el de la fase gaseosa. Se tomaron como base para el análisis los resultados experimentales obtenidos por Goto y Mabuchi (1984) para esta reacción, ya que en este trabajo se estudia el sistema con flujo descendente y ascendente. Las condiciones experimentales utilizadas se presentan en la Tabla V-1.

Tabla V-1. Condiciones de estudio para la oxidación de etanol (Goto y Mabuchi, 1984).

$Z = 0{,}20$ m	$d_P = 0{,}0057$ m	
$T = 318$ K	$P = 1$ atm	$\phi = 130{,}4$

$$10^{-4} \leq u_{oL}(m/s) \leq 10^{-2}$$

$$1{,}59\times10^{-3} \leq u_{oG}(m/s) \leq 8{,}22\times10^{-3}$$

$$M = 0{,}52 \quad y \quad M = 1$$

Si bien Goto y Mabuchi (1984) plantearon un modelo para analizar sus resultados experimentales, el mismo considera una única concentración, la de salida, constante en todo el reactor, no incluye la dispersión axial ni tampoco permite calcular la variación de concentración de reactivo en fase líquida ya que ésta se medía experimentalmente para seguir la reacción. A partir del modelo planteado y los valores experimentales, los autores calculaban la fracción de mojado externo que conducía al mejor ajuste entre los valores experimentales y los predichos por el modelo. En este sentido, cabe destacar que en el presente trabajo, absolutamente todos los parámetros incluídos en el modelo fueron obtenidos independientemente, a partir de las correlaciones especificadas en el Capítulo IV. Dado que Goto y Mabuchi (1984) midieron la concentración de entrada y salida de etanol y calcularon una velocidad de reacción promedio para todo el lecho, se siguió aquí un procedimiento similar; para ello se calculó la variación de la concentración de etanol con la ecuación (V-6) y, a partir de la misma, la velocidad de reacción como:

$$R_v = \frac{u_{OL}(c^{o}_{LB} - c^{f}_{LB})}{Z} \qquad (V-7)$$

de modo que ésta puede ser comparada con los resultados experimentales obtenidos por estos autores.

En la Fig. V-1 se presenta la variación de R_v para el modo de operación descendente en función de la velocidad superficial de líquido para dos condiciones de alimentación de la fase líquida: saturada con el reactivo de fase gaseosa, M=1, o con una relación entre la concentración de dicho reactivo respecto de su solubilidad de M=0,52. Los puntos corresponden a los resultados experimentales de Goto y Mabuchi, mientras que las líneas continuas son los valores que predice el modelo planteado en este trabajo. Se puede apreciar que la correspondencia entre los valores experimentales y los calculados a partir del modelo para M=0,52 es muy buena. Si bien la predicción es menos precisa para el caso de líquido saturado, M=1, la tendencia es correcta y las diferencias son pequeñas.

Asimismo, se compararon los valores experimentales obtenidos por Goto y Mabuchi para el modo de operación ascendente con los calculados a partir del presente modelo. El modo de operación con flujo ascendente ha sido menos estudiado que el descendente, especialmente para lechos rellenos con sólidos catalíticos o con propiedades similares a éstos. En consecuencia, existe una mayor incertidumbre en las correlaciones y parámetros a utilizar. En la Fig. V-2 se presenta la variación de la velocidad de reacción, R_v, en función de la velocidad superficial de líquido, que predice el modelo planteado en este estudio, para la condición de entrada M=0,52 y una velocidad superficial del gas de 0,822cm/s, considerando dos correlaciones distintas para estimar la resistencia a la transferencia de materia gas-líquido (sección IV.2.2). Nuevamente, los puntos representan los valores experimentales obtenidos por Goto y Mabuchi (1984), la línea llena corresponde al presente modelo utilizando la correlación de Kirillov y Orgarkov (1980) y la línea de puntos a los resultados obtenidos empleando la correlación de Alexander y Shah (1976). Se

Fig.V-1. Comparación de los resultados que predice el modelo con los datos experimentales de Goto y Mabuchi (1984). Flujo descendente. (u_{0G}= 0,00159 m/s)

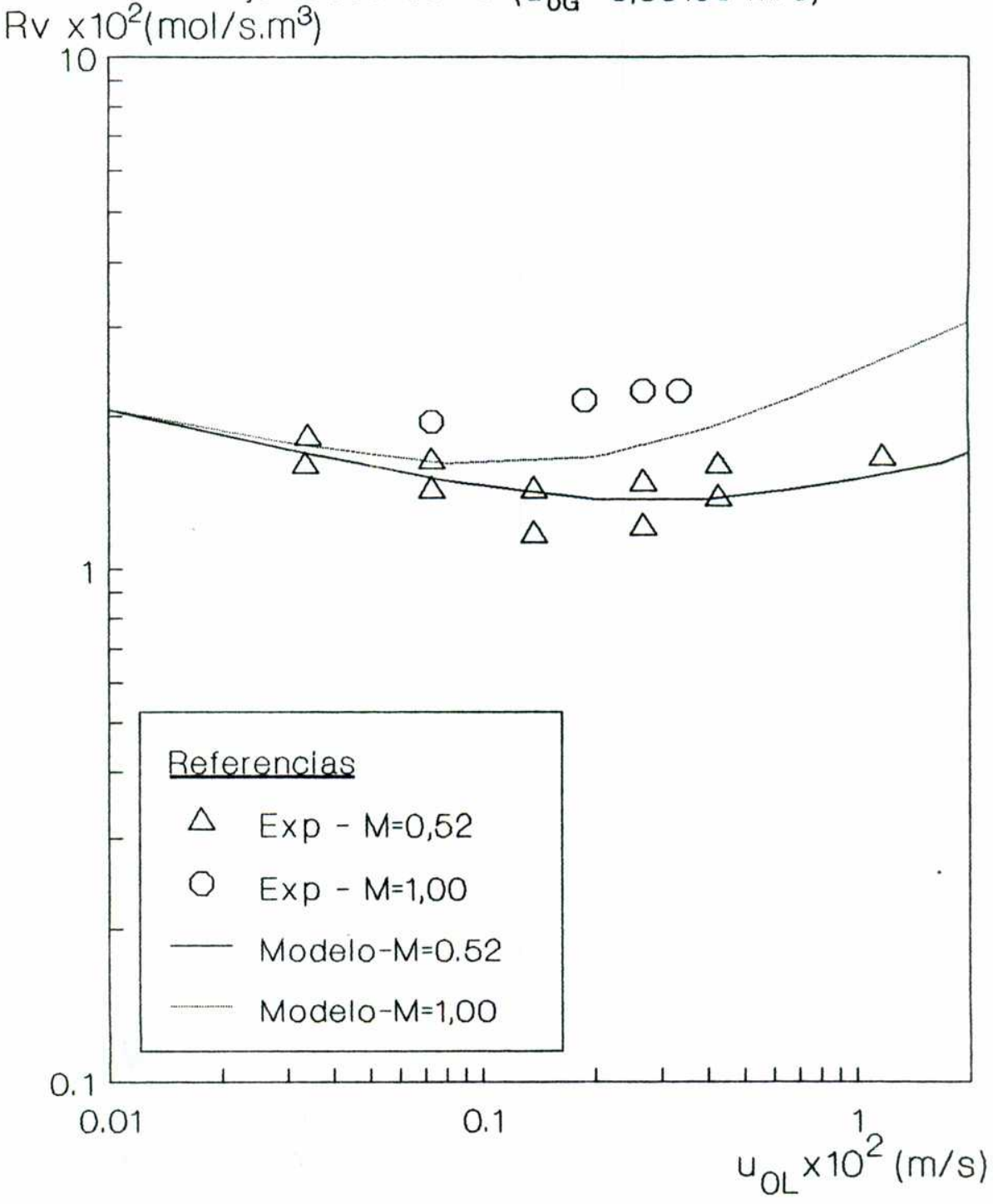
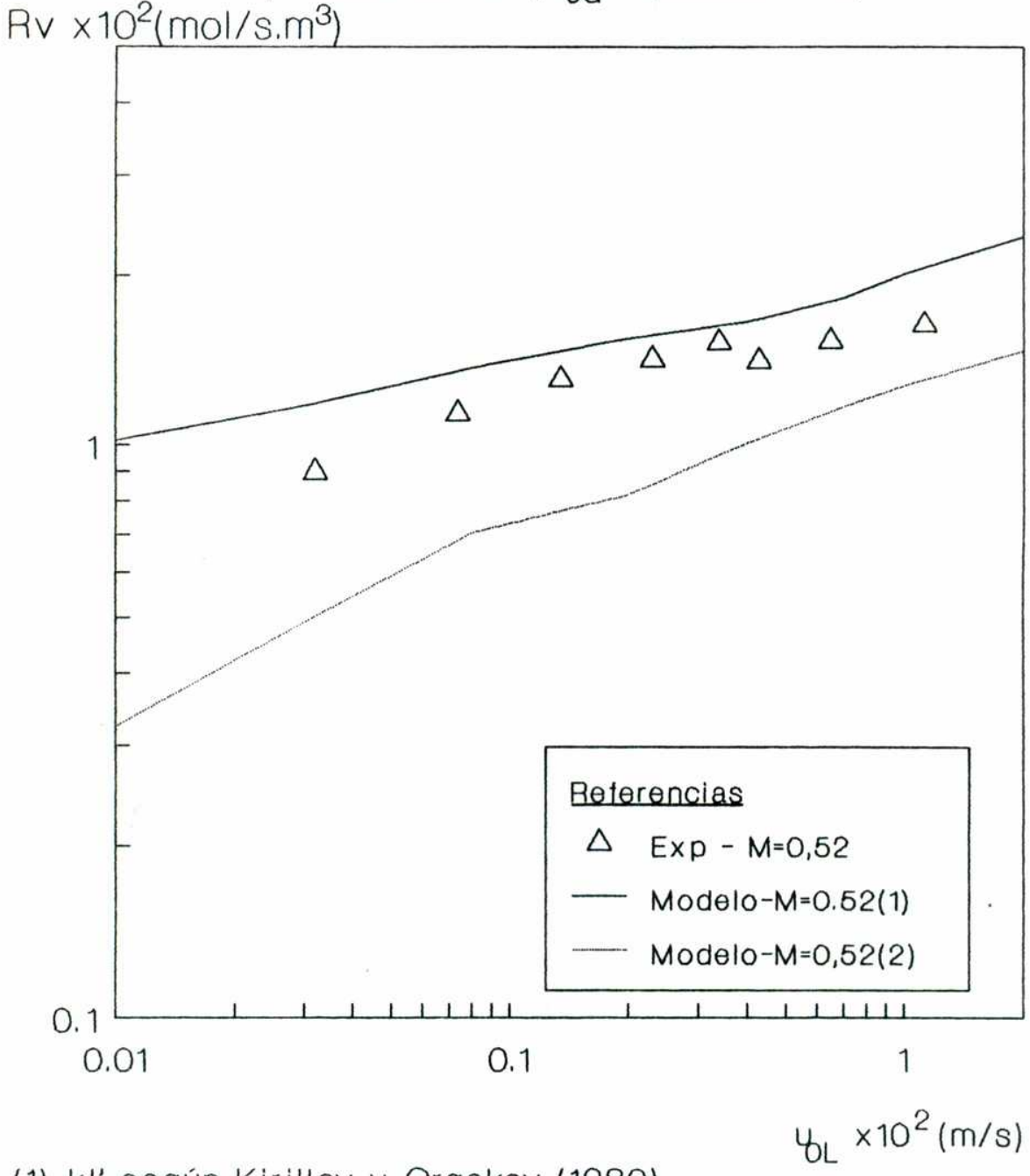


Fig.V-2. Comparación de los resultados que predice el modelo con datos experimentales de Goto y Mabuchi (1984). Flujo ascendente. (u_{0G}= 0,00882 m/s)



(1)-kl' según Kirillov y Orgakov (1980)
(2)-kl' según Alexander y Shah (1976)

observa que, en ambos casos, la tendencia predicha es la correcta y que, utilizando la correlación de Kirillov y Orgarkov (1980), la correspondencia entre los resultados experimentales y los calculados es satisfactoria.

Además, se encontraron resultados similares para otras condiciones estudiadas por Goto y Mabuchi, las que involucran distintas velocidades superficiales de líquido y gas como así también diferentes condiciones de alimentación.

V.1.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez verificado el modelo y las correlaciones utilizadas para la estimación de los parámetros involucrados, se llevó a cabo el análisis del comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo para la operación con flujo ascendente y descendente. El mismo se orientó de modo de obtener resultados generales que contribuyan a la sistematización del estudio del comportamiento de este tipo de reactores, siempre que el reactivo controlante sea el de la fase gaseosa, tomando como base las condiciones de la oxidación de etanol.

Si bien se consideró un módulo de Thiele fijo, cabe destacar que la influencia de los factores hidrodinámicos y de transporte sobre la performance del reactor es particularmente importante para altos valores del módulo de Thiele, como el del caso considerado. A medida que el módulo de Thiele disminuye, el control de la velocidad se encuentra predominantemente en la etapa química y las influencias relativas de los efectos hidrodinámicos y de transporte se tornan progresivamente despreciables.

V.1.3.1. REACTORES CON FLUJO DESCENDENTE

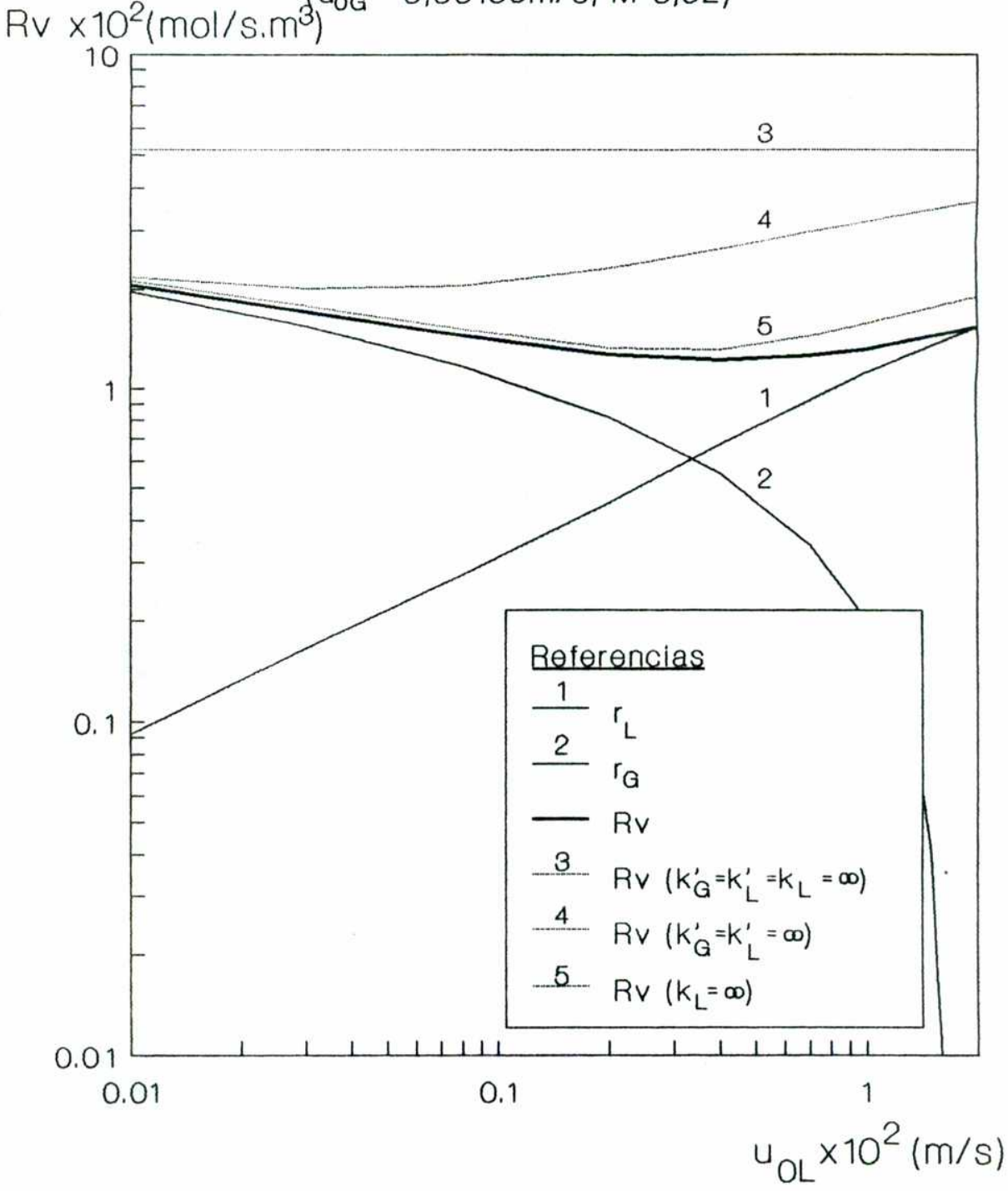
Influencia de la velocidad superficial del líquido.

Como se puede apreciar en la Fig. V-1, la velocidad de reacción disminuye al disminuir la velocidad superficial de

líquido, pasando por un mínimo, y luego vuelve a aumentar. Este comportamiento fue observado también en otros sistemas (Herskowitz y Smith, 1979; Mata y Smith, 1981; Haure et al, 1990) y se atribuye a que la superficie externa de las pastillas catalíticas no está uniformemente mojada.

A fin de profundizar el análisis de este comportamiento, en la Fig. V-3 se representa la velocidad de reacción calculada, R_v, en función de la velocidad superficial de líquido; además, la misma se ha "descompuesto" considerando los aportes correspondientes a la zona mojada, r_L, y a la zona seca de las pastillas, r_G, respectivamente (sección IV.2.1.1). Asimismo, se representan las curvas de velocidad de reacción que se obtienen al despreciar la resistencia a la transferencia de materia entre el gas y el líquido, entre el líquido y el sólido y ambas simultáneamente. Este último caso corresponde a la máxima velocidad de reacción posible; ésta es independiente de la velocidad superficial de líquido, ya que no depende de la fracción de mojado externa puesto que el acceso de reactivos hasta la superficie de las pastillas no tiene resistencia externa en ninguna de las fracciones en que se divide la misma debido a que la resistencia gas-sólido es generalmente despreciable. El aporte de r_L disminuye al disminuir la velocidad superficial de líquido debido a que la fracción externa mojada, f, es menor y la resistencia a la transferencia de materia externa es mayor; en cambio, el aporte de r_G aumenta notablemente al disminuir la fracción externa mojada, alcanzando, por ejemplo, un 95% de la velocidad de reacción total, R_v, para la velocidad superficial más baja en el caso analizado con M=0,52. Estos dos efectos opuestos ocasionan que R_v pase por un mínimo, como se observa en la figura. A las velocidades superficiales de líquido más bajas, las resistencias gas-líquido y líquido-sólido son de similar importancia y, en consecuencia, despreciando sólo una de ellas no se encuentra una variación importante de R_v, cuyo valor está prácticamente determinado por r_G, como se señaló anteriormente. A altas velocidades superficiales de líquido, la transferencia de materia externa está controlada por la etapa de transferencia gas-líquido en la fase líquida.

Fig.V-3 Efecto de la velocidad superficial del líquido sobre la velocidad de reacción. Flujo descendente.
(u_{0G} = 0,00159m/s; M=0,52)



Influencia de las condiciones de alimentación del líquido.

Un resultado que también puede apreciarse en la Fig. V-1 es que, tanto los valores de velocidad de reacción observados, como los calculados con el modelo, dependen de la condición de alimentación del líquido. Para altas velocidades superficiales de líquido, éstos son menores cuanto menor es M, mientras que resultan prácticamente independientes de este parámetro para bajas velocidades superficiales de líquido. Goto y Mabuchi (1984) explicaron parcialmente este comportamiento al analizar sus resultados experimentales. Sin embargo, a partir del presente modelo, se puede llevar a cabo un análisis más completo del mismo. Para ello es conveniente estudiar como varía la concentración del reactivo controlante en el seno de la fase líquida, C_{LA}, en función de la coordenada axial del reactor, z.

En la Fig. V-4 se representa esta variación para diferentes condiciones de alimentación y velocidades superficiales de líquido. Cuando la concentración, o presión parcial, del reactivo en fase gaseosa es constante en todo el reactor, su concentración en el seno de la fase líquida tiende a un valor asintótico, que no es el de saturación, sino el que resulta cuando el flujo de reactivo que se transfiere del gas al líquido se iguala al que se consume por efecto de la reacción química. Este valor, que se puede calcular con la expresión (V-8), depende de las condiciones del sistema, como se infiere de las definiciones de M_2 y M_3, y, en particular, de la velocidad superficial de líquido:

$$C_{LA}(\infty) = \frac{C^*_{GA}}{1 + M_3/M_2} \qquad \text{(V-8)}$$

Cuando la velocidad superficial de líquido es baja, la concentración tiende rápidamente al valor asintótico y, en consecuencia, la velocidad de reacción en cada posición axial del reactor es prácticamente constante e independiente del valor de M; ésto puede observarse en la Fig. V-5, donde se presentan los valores de R_V en función de z para distintas condiciones de alimentación, a dos velocidades superficiales de líquido. Más aún, como se puntualizó anteriormente, para flujo descendente a bajas

Fig.V-4. Perfiles axiales de concentración de reactivo controlante para diferentes condiciones de operación. (u_{0G}=0,00159m/s; Z=60cm)

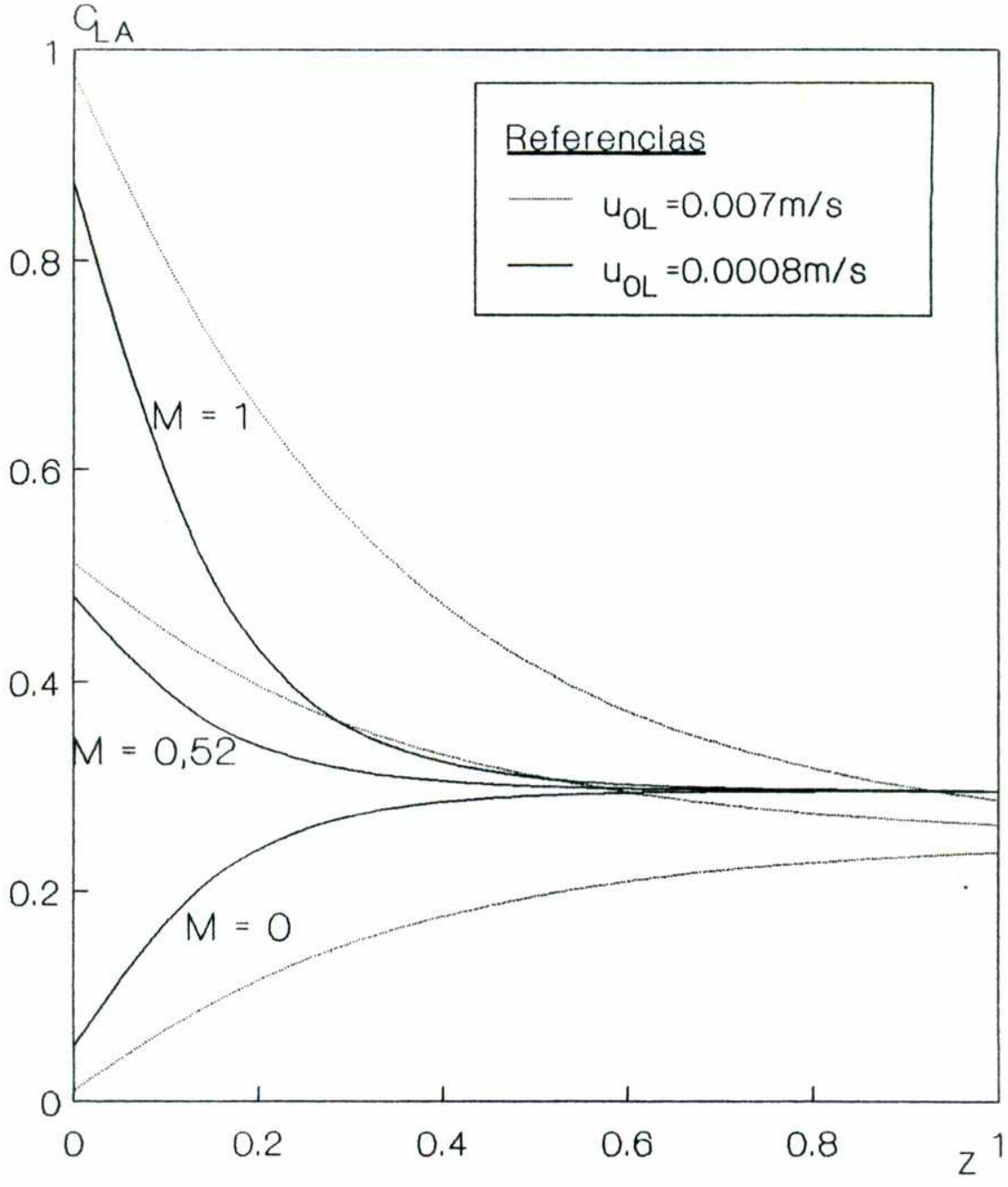
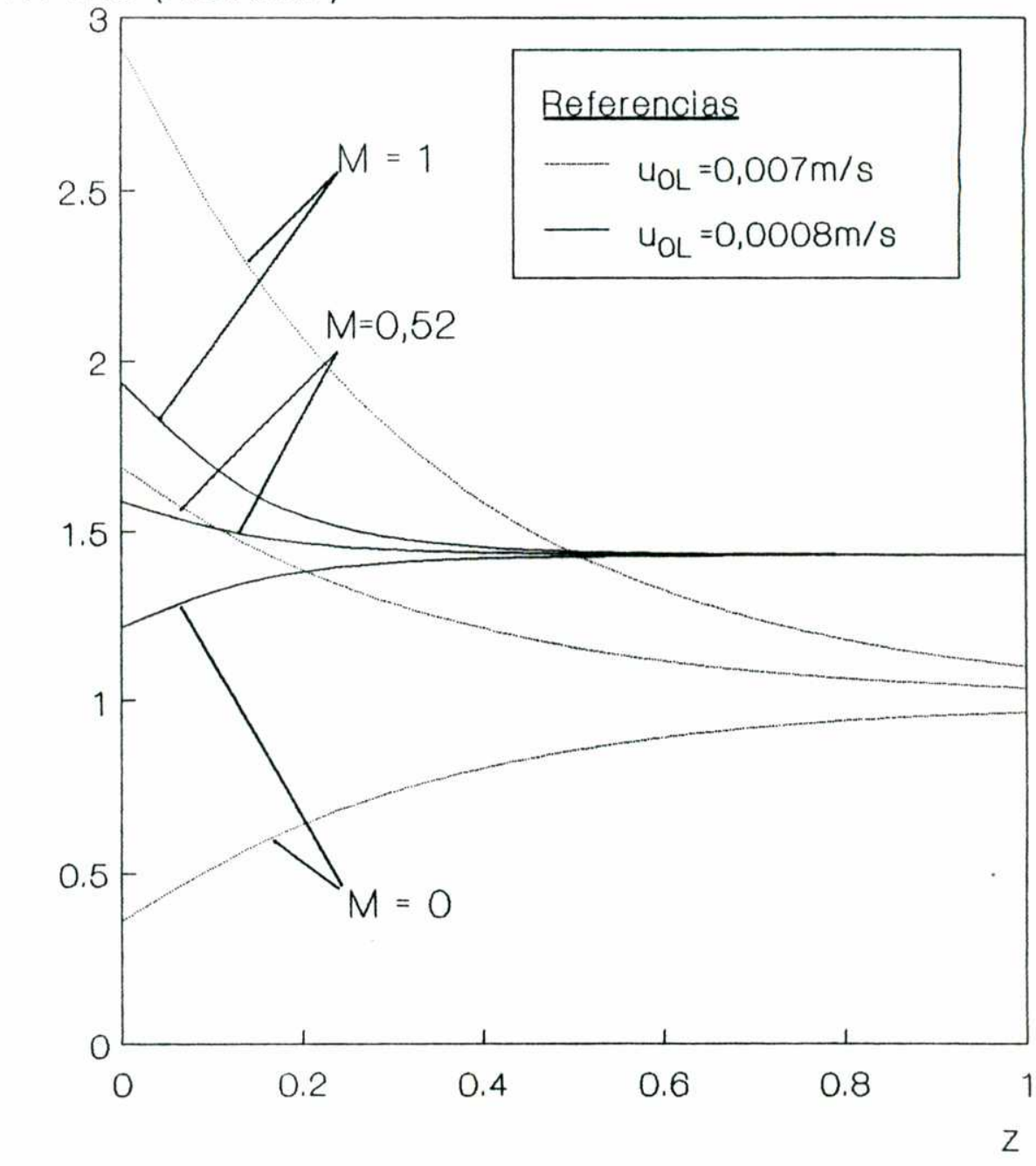


Fig.V-5. Variación de la velocidad de reacción a lo largo del reactor, para diferentes condiciones de operación. (u_{OG}=0,00159m/s; Z=60cm)



velocidades de líquido, la velocidad total de la reacción depende fundamentalmente del aporte de la zona seca, que es función únicamente de la concentración del reactivo en la fase gaseosa y del equilibrio gas-líquido y no depende de M.

Para altas velocidades superficiales de líquido, la concentración tiende mucho más lentamente al valor asintótico, el aporte de la zona seca a la velocidad se hace prácticamente despreciable y, en consecuencia, la velocidad de reacción puntual depende significativamente del valor de M.

En el caso de reactores muy pequeños no se alcanza la concentración asintótica, como se desprende del análisis de las figuras IV-4 y IV-5. Por lo tanto, se necesita un reactor suficientemente largo para que la condición de entrada no afecte la velocidad de reacción observada cualquiera sea el valor de la velocidad superficial de líquido. El concepto de reactor diferencial se debe aplicar cuidadosamente en reactores trifásicos de lecho fijo cuando el reactivo controlante es el de la fase gaseosa, ya que, si bien la conversión del reactivo de fase líquida puede ser baja, y así respetarse el concepto de reactor diferencial, la velocidad de reacción puede variar notablemente a lo largo del reactor como es el caso presentado en la Fig. V-5.

Efecto de las condiciones de operación sobre la influencia de la dispersión axial.

Para analizar como influyen las condiciones de operación sobre la dispersión axial y ésta a su vez sobre la performance de un reactor trifásico de lecho fijo cuando el reactivo controlante es el de fase gaseosa, se llevó a cabo también la resolución de las ecuaciones que describen el modelo representando el comportamiento de la fase líquida según el modelo de flujo pistón. Los resultados obtenidos a partir del presente modelo, que considera que la fase líquida se comporta de acuerdo al modelo de dispersión axial, no presentan diferencias significativas con los obtenidos al considerar el modelo de flujo pistón ($Pe_L \longrightarrow \infty$), lo que indica que la influencia de la dispersión axial es pequeña. A fin de evidenciar las causas de este resultado es conveniente analizar la

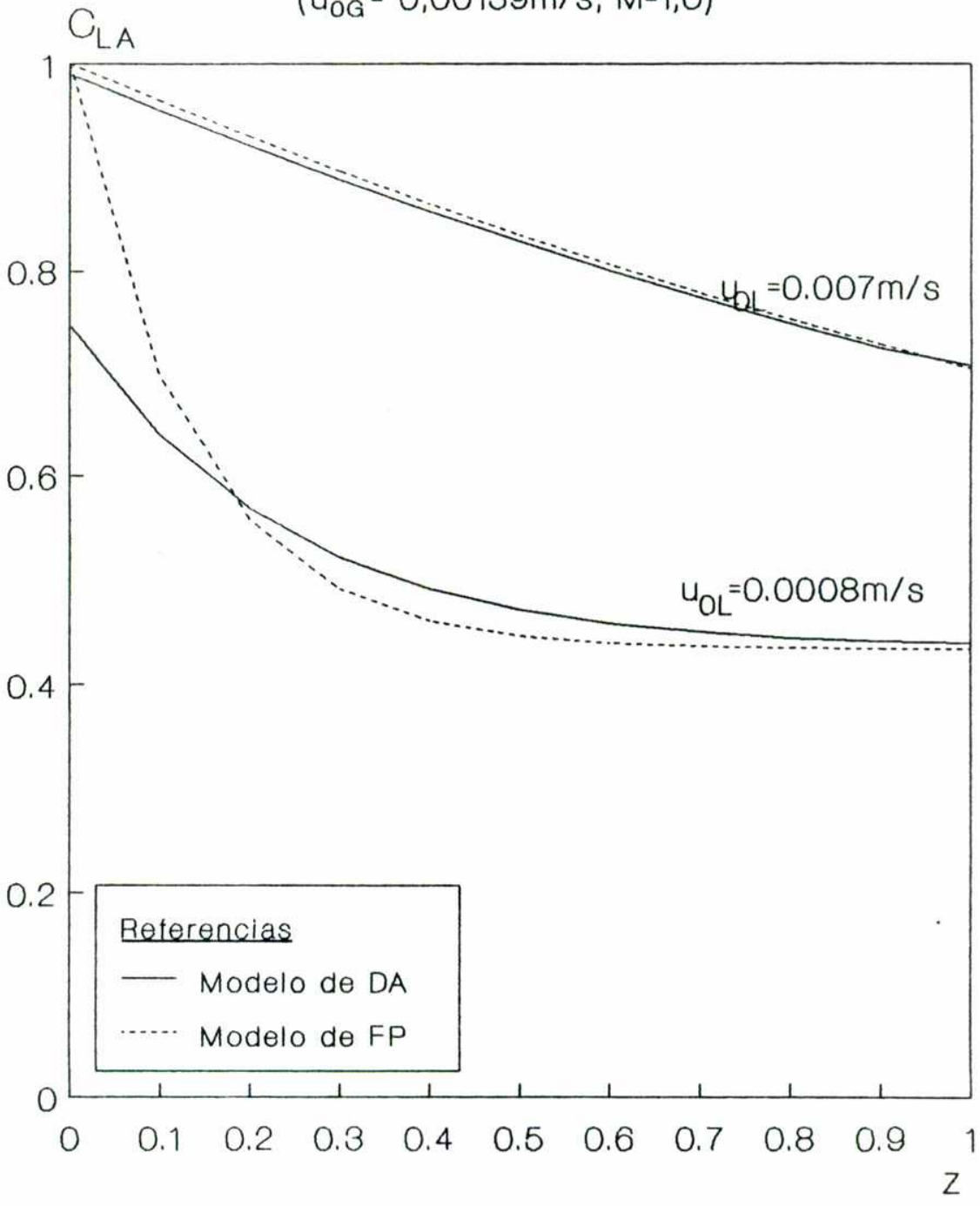
variación de concentración del reactivo controlante en el seno de la fase líquida, C_{LA}, en función de z, que se obtiene a partir de la resolución del modelo, incluyendo o no la dispersión axial. Esta variación se representa en la Fig. V-6 para dos velocidades superficiales de líquido.

Para bajas velocidades superficiales de líquido, el Pe_L es pequeño; si bien ésto indica que el efecto de la dispersión axial sobre la performance del reactor podría ser importante, la concentración C_{LA} tiende rápidamente a su valor asintótico y, como se aprecia en la figura, resulta prácticamente la misma, se incluya o no la dispersión axial. Se encuentra cierta diferencia solamente en la primera zona del reactor. Por otra parte, en flujo descendente, la velocidad total de reacción está dada fundamentalmente por el aporte de la zona seca, r_G, que es independiente de la dispersión axial de la fase líquida.

Para las velocidades superficiales de líquido más altas, las pastillas están totalmente mojadas y la concentración C_{LA} no alcanza su valor asintótico, pero el Pe_L es suficientemente alto y, como se observa en la figura, los perfiles de concentración obtenidos, incluyendo o no la dispersión axial, son muy similares. En consecuencia, tampoco en estas condiciones, la influencia de la misma es significativa.

En la figura presentada, la concentración C_{LA} desciende desde el valor de entrada hasta el valor asintótico porque se ha considerado una condición inicial de M=1. Sin embargo, en otras condiciones, siempre que se parta de una condición de alimentación M<1, el valor asintótico puede ser mayor que el de entrada. En estos casos, la dispersión axial puede generar un aumento en la concentración en la zona cercana a la entrada del reactor, lo que conduce a una mayor velocidad de reacción en dicha zona. En consecuencia, la velocidad global de reacción puede ser mayor cuando se representa el comportamiento de la fase líquida con el modelo que considera la dispersión axial que con el de flujo pistón, como fuera sugerido por Goto et al, 1976.

Fig.V-6. Variación de la concentración del reactivo gaseoso en el seno de la fase líquida a lo largo del reactor. (u_{0G}= 0,00159m/s; M=1,0)



V.1.3.2. REACTORES CON FLUJO ASCENDENTE

En la Fig. V-2, se observa que, al operar con los fluidos en sentido ascendente, tanto experimentalmente como a partir de los resultados del modelo, la velocidad de reacción disminuye al disminuir la velocidad superficial de líquido. Esto puede atribuirse a un aumento de la resistencia a la transferencia de materia externa.

En el análisis de sus datos, Goto y Mabuchi dejaron la fracción de mojado externa como parámetro de ajuste. Los resultados de su modelo para mojado total eran similares a los de la curva de puntos, mientras que si consideraban una fracción de mojado externa constante e igual a 0,9, debido al aporte de la zona seca, los valores de velocidad de reacción aumentan hasta alcanzar valores muy próximos a los experimentales. Este comportamiento se atribuyó a que las burbujas de gas, al elevarse entre las partículas, pueden acceder a la superficie externa del sólido y de esta manera producir un contacto directo gas-sólido, similar a lo que ocurre en flujo descendente, que favorece la transferencia de materia. Sin embargo este aporte debería, de acuerdo a sus resultados, ser constante, tanto para el rango de velocidades superficiales de líquido consideradas, como para las velocidades superficiales de gas estudiadas, lo cual es llamativo como resultado.

Teniendo en cuenta que para el modo ascendente los valores de saturación de líquido son elevados (sección III-3.2.2.), resulta razonable suponer que el mojado externo es total. Esta suposición se adoptó en la resolución del presente modelo, lo que significa que para todos los cálculos de flujo ascendente, la fracción de mojado externa se consideró igual a 1. Desde este punto de vista, una subestimación de la velocidad de reacción predicha por el modelo puede atribuirse a que las correlaciones empleadas sobreestimen la resistencia a la transferencia de materia externa. Por ejemplo, si se emplea la correlación de Alexander y Shah (1976) para estimar el coeficiente de transferencia de materia y el área interfacial gas-líquido, los resultados predichos, representados por la curva de puntos en la Fig. V-2, se alejan de los valores

experimentales.

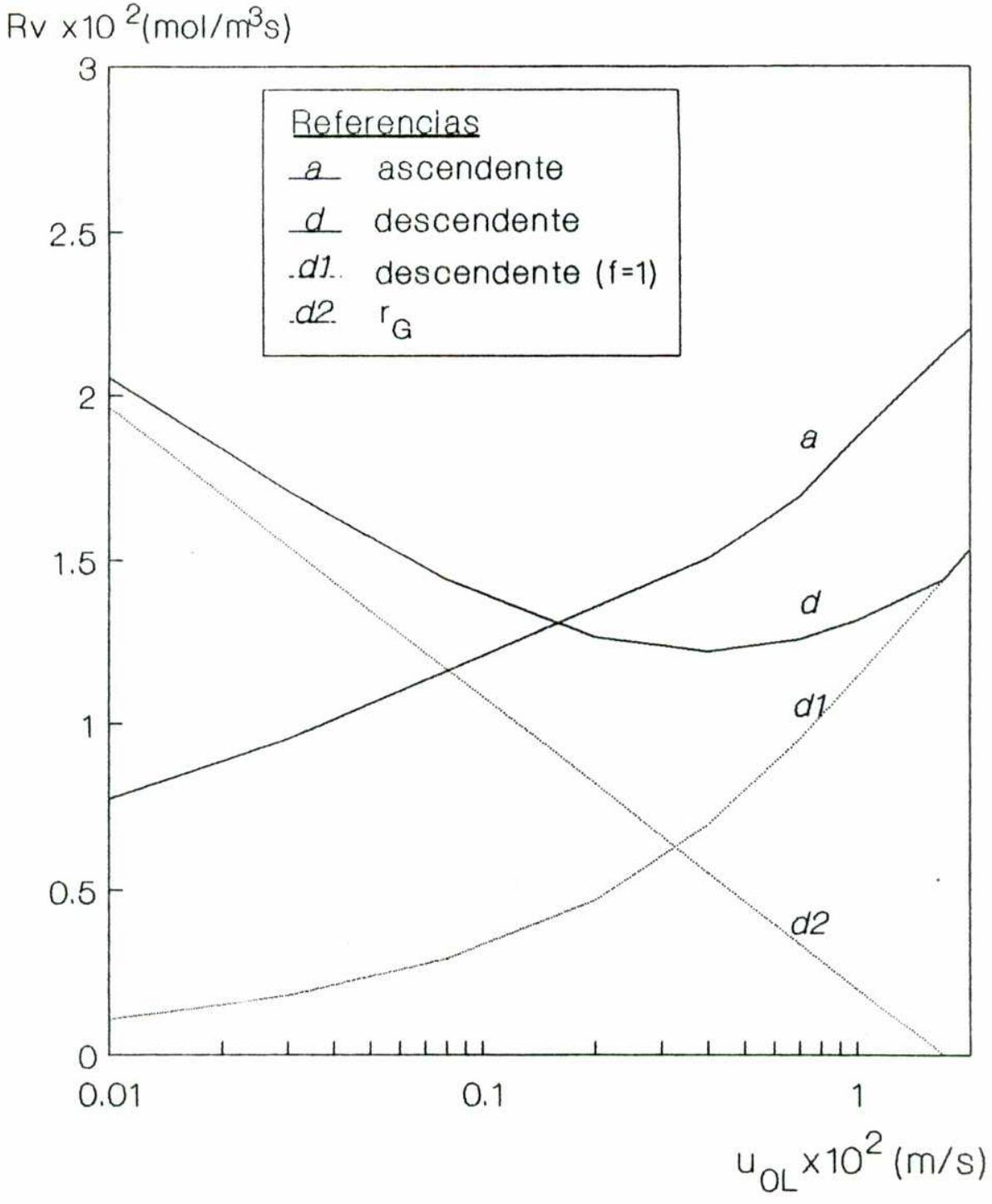
Los efectos de la condición de alimentación y de la dispersión axial para este sentido de operación son equivalentes a los encontrados para flujo descendente, si bien debe tenerse en cuenta que en este caso no existe aporte de la zona seca a la velocidad de la reacción.

V.1.4. COMPARACION DE LOS MODOS DE OPERACION ASCENDENTE Y DESCENDENTE

En la Fig. V-7 se comparan las velocidades de reacción obtenidas a partir del modelo planteado para los dos modos de operación, flujo ascendente (*a*) y flujo descendente (*d*). Se representan también, para el modo de operación descendente, la velocidad de reacción imponiendo la condición de mojado total (*d1*) y el aporte de la zona seca a la velocidad de reacción (*d2*). Desde el punto de vista exclusivamente de la transferencia de materia externa, el modo ascendente presenta una mejor performance, lo que surge de la comparación de las dos curvas para mojado externo total. Sin embargo, al considerar mojado externo parcial, para el modo descendente y como consecuencia del aporte a través de la zona seca, la velocidad de reacción pasa por un mínimo y luego aumenta al disminuir la velocidad superficial de líquido; ésto ocasiona que el modo descendente presente una mejor performance al disminuir la velocidad superficial de líquido. Estas conclusiones son coincidentes con las que se obtienen a partir del análisis de los datos experimentales de Goto y Mabuchi (1984).

El aumento de la velocidad de reacción al "secarse" parcialmente la superficie exterior de las pastillas, para el modo descendente, no puede extenderse a cualquier condición sin ningún tipo de límite. Recientemente, Cassanello et al (1992), desarrollaron un criterio para establecer, en una única pastilla catalítica, bajo que condiciones la influencia del mojado externo es significativa. Para reactivo controlante en fase gaseosa, si el módulo de Thiele es pequeño o la resistencia a la transferencia de

Fig.V-7. Comparación de los modos de operación ascendente y descendente. Reactivo controlante en fase gaseosa.



materia externa es pequeña (altos valores de los números de Biot), la influencia del mojado externo es despreciable. Por otra parte, aunque no intervenga en la expresión cinética, la presencia del reactivo de la fase líquida es necesaria y, si la zona seca es muy importante, la región de acceso del reactivo de fase líquida es pequeña y el mismo puede agotarse dentro de la pastilla, lo que conduce a una disminución de la efectividad de la misma. Las condiciones en las cuales sucede ésto fueron analizadas por Beaudry et al (1987).

Para reactores de gran escala, las velocidades superficiales de operación son notablemente más elevadas lo que determina que, tanto el mojado externo de las pastillas de catalizador como los coeficientes de transferencia sean mucho mayores, incrementándose consecuentemente el ingreso de reactivo de la fase gaseosa a la fase líquida. Estos factores determinan que el aporte relativo de la zona seca a la velocidad de reacción sea mucho menor y que el comportamiento del reactor operado en cocorriente descendente se aproxime al de flujo ascendente.

V.2. REACTIVO CONTROLANTE EN FASE LIQUIDA

Para el análisis del caso en que el reactivo controlante es el de fase líquida se utiliza solamente el balance de materia del mismo, considerando que es no volátil, y que el reactivo de fase gaseosa está en exceso. En consecuencia, el sistema de ecuaciones a resolver se simplifica notablemente. Como se ha analizado anteriormente, para la operación con flujo descendente la superficie externa del catalizador puede presentar una zona "seca" y, teniendo en cuenta que el reactivo controlante es no volátil, el mismo no tiene acceso por dicha zona. Este fenómeno, que ya ha sido detallado en el capítulo II, se considera explícitamente en la expresión del factor de efectividad, el que también involucra los fenómenos de transferencia en el medio poroso y la reacción en los sitios catalíticos. Para flujo ascendente, nuevamente se puede suponer que el mojado externo es total. En consecuencia, el planteo

y resolución del modelo es el mismo que para flujo descendente, con la diferencia que para cualquier condición es f=1. Los efectos externos a las pastillas catalíticas, transferencia de materia desde el seno del líquido a la superficie externa del catalizador y dispersión axial, son análogos para ambos sentidos de operación.

V.2.1. RESOLUCION

Para una reacción de primer orden se puede eliminar la concentración en la superficie externa del catalizador y escribir una única ecuación para todo el reactor, que en forma adimensional es:

$$-\frac{dC_{LB}}{dz} + M_1 \frac{d^2 C_{LB}}{dz^2} = M_{2L} C_{LB} \qquad \text{(V-9)}$$

siendo las condiciones de contorno:

$$z = 0 \qquad -M_1 \, (dC_{LB}/dz) = (1 - C_{LB}) \qquad \text{(V-10a)}$$

$$z = 1 \qquad (dC_{LB}/dz) = 0 \qquad \text{(V-10b)}$$

donde:

$$M_1 = 1 / Pe_L$$

$$M_{2L} = \frac{Da_L}{\dfrac{1}{(1-\varepsilon)\,\eta_f} + \dfrac{\phi^2}{Bi_L}}$$

La solución de V-9 con las condiciones de contorno planteadas es:

$$C_{LB} = A_L \exp(\lambda_3 z) + B_L \exp(\lambda_4 z) \qquad \text{(V-11)}$$

donde:

$$\lambda_3 = \frac{1 + (1 + 4 M_1 M_{2L})^{1/2}}{2 M_1}$$

$$\lambda_4 = \frac{1 - (1 + 4\ M_1\ M_{2L})^{1/2}}{2\ M_1}$$

$$A_L = \frac{(\lambda_4/\lambda_3)\ \exp(\lambda_4 - \lambda_3)}{(\lambda_4\ M_1 - 1) + (1 - M_1\ \lambda_3)\ (\lambda_4/\lambda_3)\ \exp(\lambda_4 - \lambda_3)}$$

$$B_L = \frac{-1}{(\lambda_4\ M_1 - 1) + (1 - M_1\ \lambda_3)\ (\lambda_4/\lambda_3)\ \exp(\lambda_4 - \lambda_3)}$$

V.2.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Uno de los principales procesos comerciales que se lleva a cabo en reactores trifásicos de lecho fijo es el hidrotratamiento de gas-oils (HTG); en éste, la reacción de hidrodesulfurización (HDS) resulta de fundamental relevancia. En consecuencia, se consideró la hidrodesulfurización de un gas-oil como reacción modelo a fin de realizar el análisis del comportamiento de este tipo de reactores para el caso de reactivo controlante en fase líquida. Esta abarca un amplio espectro de condiciones operativas (presión, temperatura, caudales de los fluidos, etc), y depende significativamente del tipo de carga que se procesa. Asimismo, la reactividad de las cargas que se tratan es muy variable ya que los gas-oils están compuestos por substancias orgánicas azufradas de diversa reactividad y en distintas proporciones. Esta característica indica que el proceso de HDS involucra un gran número de reacciones simultáneas interrelacionadas. Se han realizado numerosos estudios para determinar la cinética del mismo (Schuit y Gates, 1973; Shah y Paraskos, 1975; Yitzhaki y Aharoni, 1977; Gates et al, 1979; Iannibello et al, 1985; Galiasso et al, 1986); algunos de éstos agrupan los compuestos de azufre por una determinada característica (por ejemplo, los rangos de puntos de ebullición) y plantean una serie de reacciones en paralelo dependientes de las concentraciones de estos grupos de compuestos; otros asemejan el proceso de HDS de gas-oils al de alguno de los compuestos de reactividad intermedia que lo constituyen,

generalmente tiofeno o benzotiofeno. Sin embargo, la mayoría de los trabajos consideran una única concentración genérica de azufre en el gas-oil para describir la velocidad de la reacción de acuerdo a una expresión del tipo ley de la potencia. En base a esta última aproximación, se evalúa el orden de la reacción experimentalmente, encontrándose que los órdenes propuestos en los distintos trabajos varían entre 1 y 2. En este trabajo se supuso pseudoprimer orden respecto de la concentración de azufre; las condiciones empleadas para el estudio se presentan en la Tabla V-2. Estas condiciones pueden considerarse representativas del HDS de un gas-oil.

Tabla V-2. Condiciones de estudio para la reacción de hidrotratamiento de gas-oils.

Reactores de escala laboratorio a piloto

Z = 0,21 m ; 0,42 m ; 0,84 m

d_P = 0,0030 m 0,0015 m (geometría esférica)

T = 573 K P = 28 atm

ϕ = 4,885 ; 2,4425

u_{OG} = 0,024 m/s

$0,1 \leq LHSV\ (1/h) \leq 5$

$10^{-5} \leq u_{OL}(m/s) \leq 10^{-3}$

Reactores de escala industrial

Z 21 m

d_P 0,0030 m (geometría esférica)

T 573 K P = 28 atm

ϕ 4,885

u_{OG} = 0,0017 m/s

$0,1 \leq LHSV\ (1/h) \leq 5$

$10^{-3} \leq u_{OL}(m/s) \leq 8x10^{-2}$

V.2.2.1. REACTORES CON FLUJO DESCENDENTE

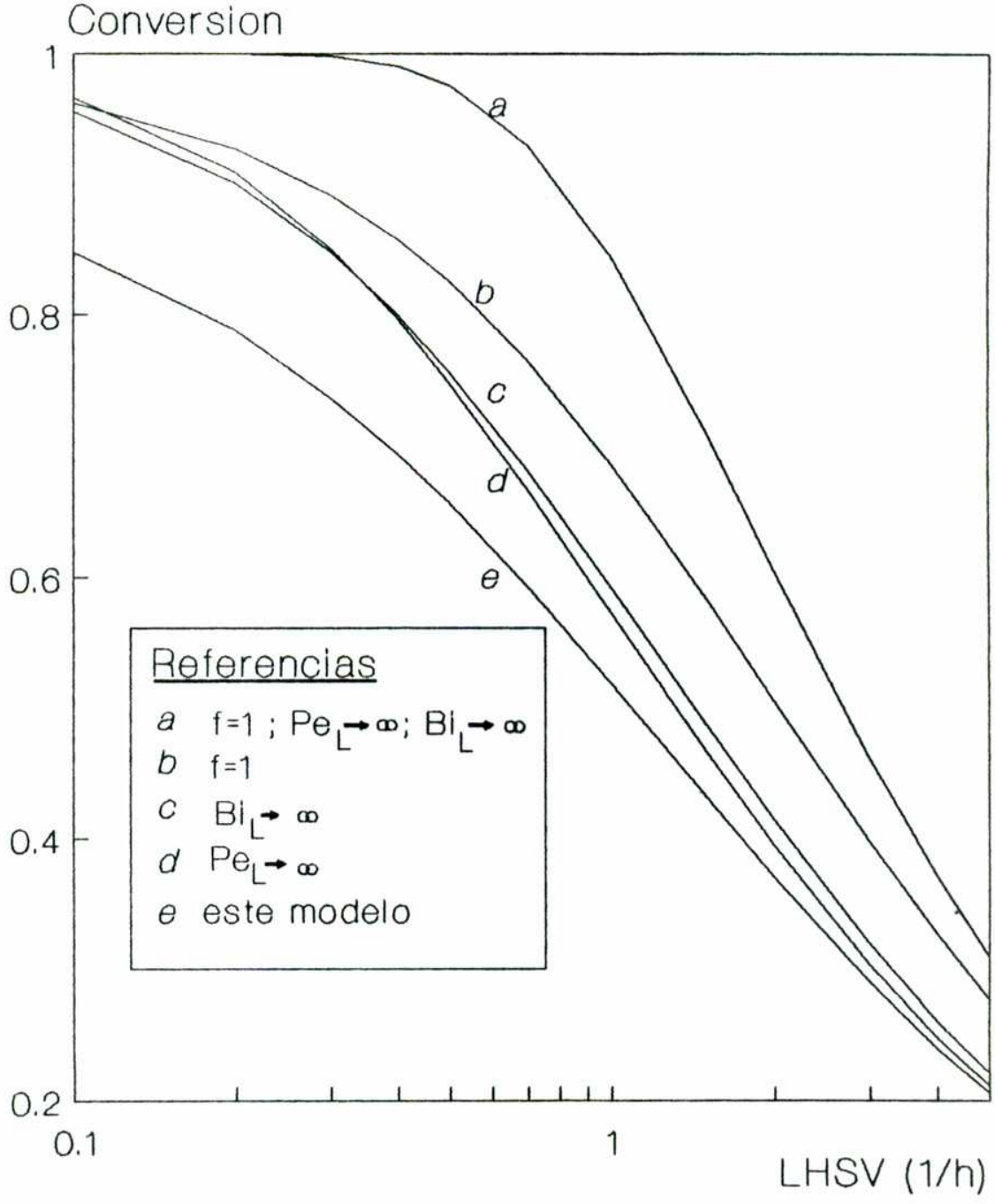
Influencia de la velocidad superficial del líquido.

Para la hidrodesulfurización de un gas-oil, el modelo planteado en el presente trabajo incluye los siguientes aspectos: reacción en los sitios catalíticos; resistencia a la transferencia de materia en el interior de las pastillas; resistencia externa a la transferencia de materia líquido-sólido; mojado externo parcial y dispersión axial. Los dos primeros aspectos, que representan lo que sucede en el interior de las pastillas catalíticas, han sido incluídos en prácticamente todos los modelos utilizados para el estudio de reactores de hidrotratamiento. Por otra parte, la inclusión de alguno de los tres últimos ha dado lugar a la formulación de algunos de los modelos, cuya revisión crítica se ha presentado en el capítulo IV.

A fin de analizar sistemáticamente la influencia de estos aspectos en forma conjunta o individualmente, en la Fig. V-8 se presentan los resultados de la conversión a la salida de un reactor escala banco en función de la velocidad espacial horaria de líquido (LHSV), definida como: LHSV = u_{OL}/Z. La curva *e* representa los resultados de este modelo, observándose que la conversión disminuye a medida que LHSV aumenta; la curva *a* representa la situación en que sólo los factores internos influyen y presenta notables diferencias con la curva *e*. Estas diferencias demuestran la importancia de considerar los efectos externos. Para analizar la influencia de cada uno de ellos individualmente, se asignaron valores límites a los parámetros que caracterizan los distintos aspectos externos en el presente modelo ($f=1$; $Bi_L \rightarrow \infty$; $Pe_L \rightarrow \infty$). Las diferencias entre las curvas así obtenidas (*b*, *c* y *d*) con la curva *e*, indican la importancia relativa de estos efectos. Estas diferencias son más significativas a bajas LHSV, es decir bajas velocidades superficiales de líquido, pues en estas condiciones el coeficiente de transferencia de materia, la fracción externa de mojado y el número de Peclet disminuyen.

En consecuencia, a bajas LHSV, los efectos externos deben considerarse cuando se lleva a cabo el análisis del comportamiento

Fig.V-8. Variación de la conversión con la velocidad espacial horaria de líquido Flujo descendente.



de este tipo de reactores, fundamentalmente para escalas laboratorio y banco dado que en las mismas una LHSV baja significa una velocidad superficial de líquido baja. La influencia de cada aspecto externo a las pastillas dependerá de las condiciones de cada proceso. En este caso, a LHSV=0,5, los tres aspectos son significativos; sin embargo, a LHSV=2, la influencia del mojado externo es prácticamente determinante, como puede apreciarse en la Fig. V-8.

Efecto de las condiciones de operación sobre la influencia de la dispersión axial.

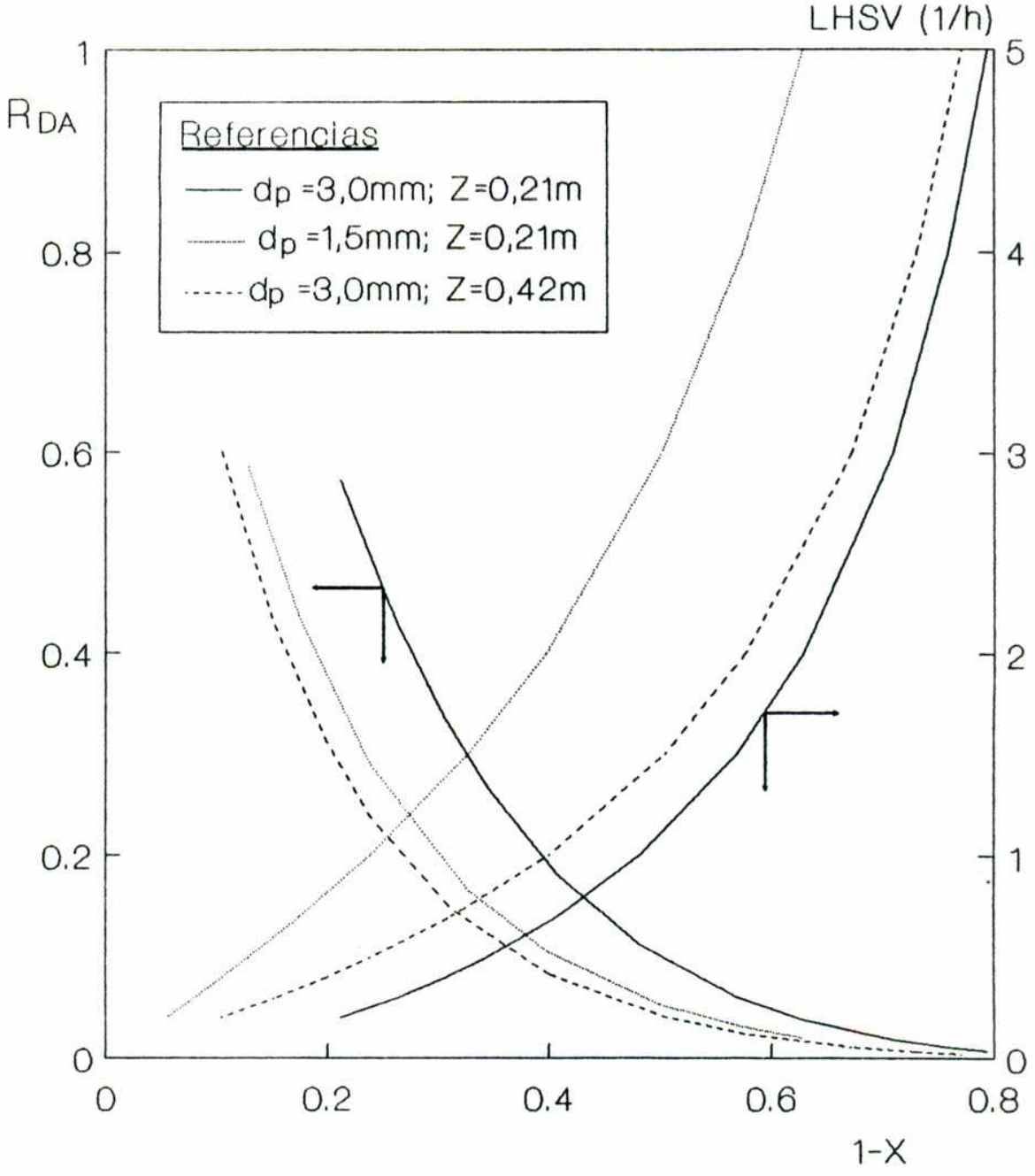
A partir del análisis realizado, se concluye que, a diferencia con el caso correspondiente a reactivo controlante en fase gaseosa, la influencia de la dispersión axial sobre la performance del reactor no es despreciable en cualquier condición. A fin de analizar esta influencia, se define la relación:

$$R_{DA} = \frac{C_{DA} - C_{FP}}{C_{DA}} \qquad (V\text{-}12)$$

que tiene en cuenta las concentraciones de salida del reactivo controlante considerando que el comportamiento fluidodinámico de la fase líquida se describa de acuerdo al modelo de flujo pistón ideal o de dispersión axial. Esta relación (R_{DA}) se representa en la Fig. V-9 en función de la fracción de reactivo no convertida junto con la LHSV a la que se debe operar para alcanzar dicha fracción. Se observa que la influencia del mezclado axial es mayor cuanto mayor es la conversión y menor es la LHSV de operación. En este caso en particular, la dispersión axial tiene una influencia mayor del 5% para fracciones de reactivo no convertidas inferiores a 0,6, es decir para LHSV menores que 2.

En la Fig. V-9 se representan también los resultados obtenidos al considerar pastillas de menor tamaño o reactores de mayor longitud. Se puede apreciar que, para una dada LHSV, cuando las pastillas de catalizador son más pequeñas, la conversión alcanzada es mayor. Al disminuir d_P, la efectividad de las pastillas catalíticas aumenta por la disminución del módulo de Thiele y porque al tender el proceso hacia un control de tipo químico

Fig.V-9. Efecto de la longitud del reactor y del tamaño del catalizador sobre la influencia del mezclado axial. Flujo descendente.



disminuye la influencia de la fracción de mojado y de la resistencia a la transferencia de materia externa; todos estos aspectos contribuyen a mejorar la performance del rector. Por otra parte, al disminuir el diámetro de las pastillas catalíticas también aumenta el Pe_L; sin embargo, la influencia relativa de la dispersión axial es más alta porque se alcanzan conversiones mayores debido a las notables mejoras en la performance del reactor que inducen las variaciones de los otros factores. No obstante, si el nivel de conversión requerido es fijo, al disminuir el d_P se puede operar a LHSV más altos con lo cual la influencia de todos los factores externos se reduce.

Un efecto similar, aunque menos pronunciado, se logra al aumentar la longitud del reactor; en este caso, para una misma LHSV, la velocidad superficial del líquido es mayor para un reactor más largo, y, aunque no se modifica el módulo de Thiele, la fracción de mojado externo y el Bi_L aumentan. Además, al aumentar la longitud de reactor, como era de esperar, el Pe_L aumenta y, en consecuencia, disminuye la influencia de la dispersión axial, como puede observarse en la figura.

Influencia de la velocidad superficial del gas.

Otra variable estudiada fue la velocidad superficial del gas. La misma no influye sobre la transferencia de materia líquido-sólido (ver Tabla II-7b). Su influencia sobre el Pe_L, como se ha encontrado en el Capítulo III, no es significativa. Por otra parte, si bien no se puede afirmar que no influye sobre la fracción de mojado externa, las correlaciones que han incorporado su efecto demuestran que la misma es muy pequeña (Burghardt et al, 1990). En consecuencia, para reactivo controlante en fase líquida, la performance del reactor no se ve afectada por la velocidad superficial de fase gaseosa, al menos si la variación de la misma corresponde a rangos de caudales que caracterizan los regímenes de baja interacción.

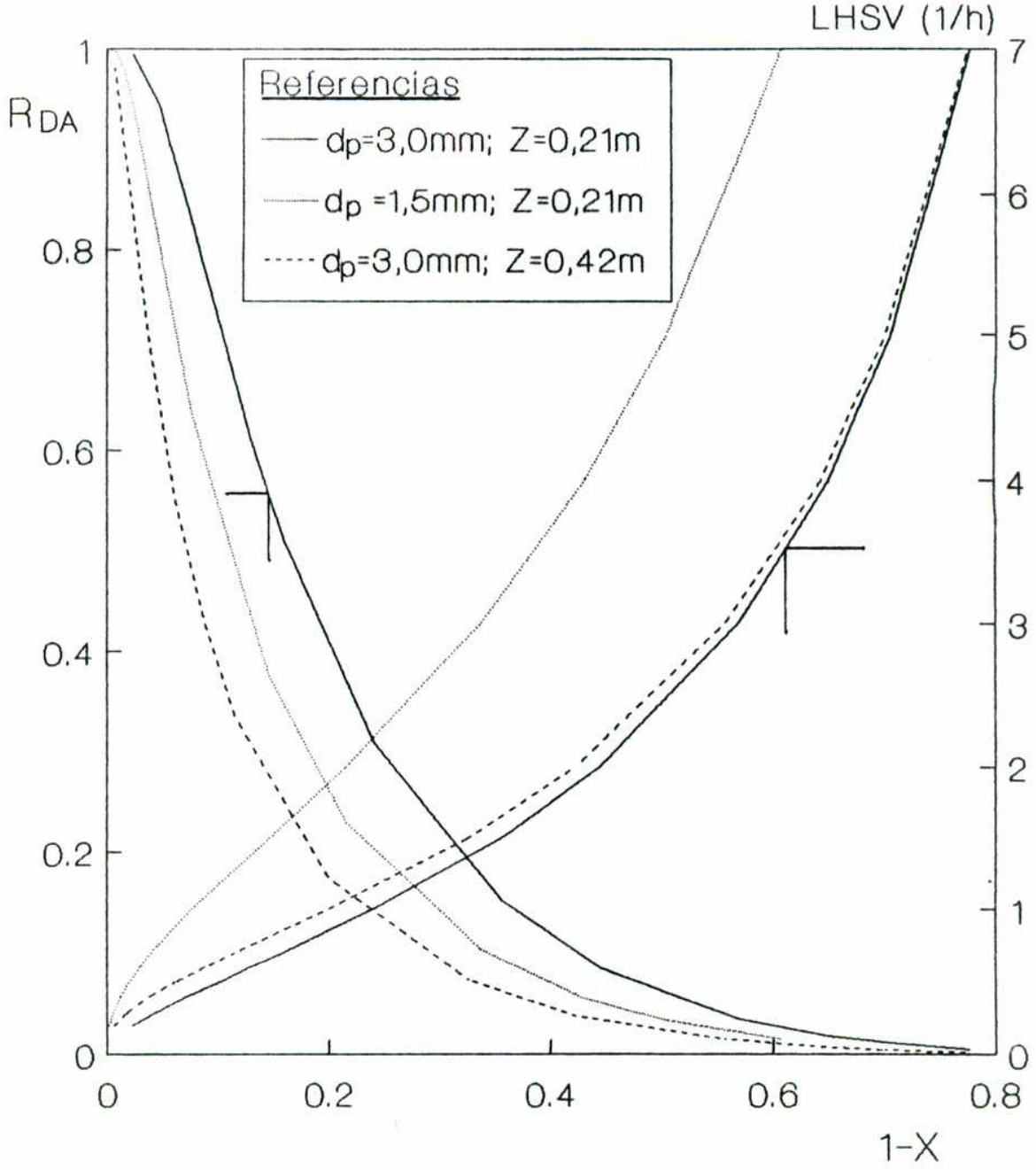
V.2.2.2. REACTORES CON FLUJO ASCENDENTE

Las condiciones empleadas para el análisis de reactores con flujo ascendente fueron las mismas que para flujo descendente pero considerando mojado externo total (f=1). En la Fig. V-10 se presenta la variación de la relación R_{DA} en función de la fracción no convertida para dos longitudes de reactor y dos diámetros de partícula, junto con la LHSV necesaria para alcanzar dicha fracción.

En este caso, la eficiencia de mojado externa no influye en la conversión pues se ha supuesto mojado total. En cuanto a la resistencia a la transferencia de materia externa, se encontró que prácticamente no tenía influencia, es decir era despreciable en las condiciones estudiadas. Ante esta respuesta del modelo, se utilizaron varias correlaciones para calcular el coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido (sección IV.2.2) y, a pesar que los números de Biot obtenidos presentaban ciertas discrepancias, en ningún caso la influencia sobre el comportamiento del reactor fue significativa. Por lo tanto, para este sentido de operación, sólo la dispersión axial influye sobre la conversión y esta influencia es mayor que un 5% para LHSV menores que 3, como se observa en la figura. Por esta causa, las diferencias entre las curvas para diferentes longitudes de reactor y diferentes d_P se deben solamente a la influencia de la dispersión axial, por motivos análogos a los explicados para el caso de flujo descendente.

Se analizó asimismo, el efecto de la velocidad superficial del gas. La misma no modifica el Bi_L lo suficiente como para que la trasferencia de materia líquido-sólido se torne considerable. Además, como se encontró en el Capítulo III de este trabajo, su influencia sobre el Pe_L no es significativa y, si bien algunas correlaciones predicen resultados disímiles respecto a la misma, en general la variación no es considerable. En consecuencia, para reactivo controlante en fase líquida, la performance del reactor no se ve afectada por la velocidad superficial de la fase gaseosa, al menos en rangos de velocidad en los que el régimen de flujo prevaleciente es el de baja interacción.

Fig.V-10. Efecto de la longitud del reactor y del tamaño del catalizador sobre la influencia del mezclado axial. Flujo ascendente.



V.2.3. COMPARACION DE LOS MODOS DE OPERACION ASCENDENTE Y DESCENDENTE

A fin de llevar a cabo la compararación del comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo de escalas laboratorio, banco o piloto e industrial para ambos modos de operación (con flujos ascendente y descendente), se definió la relación:

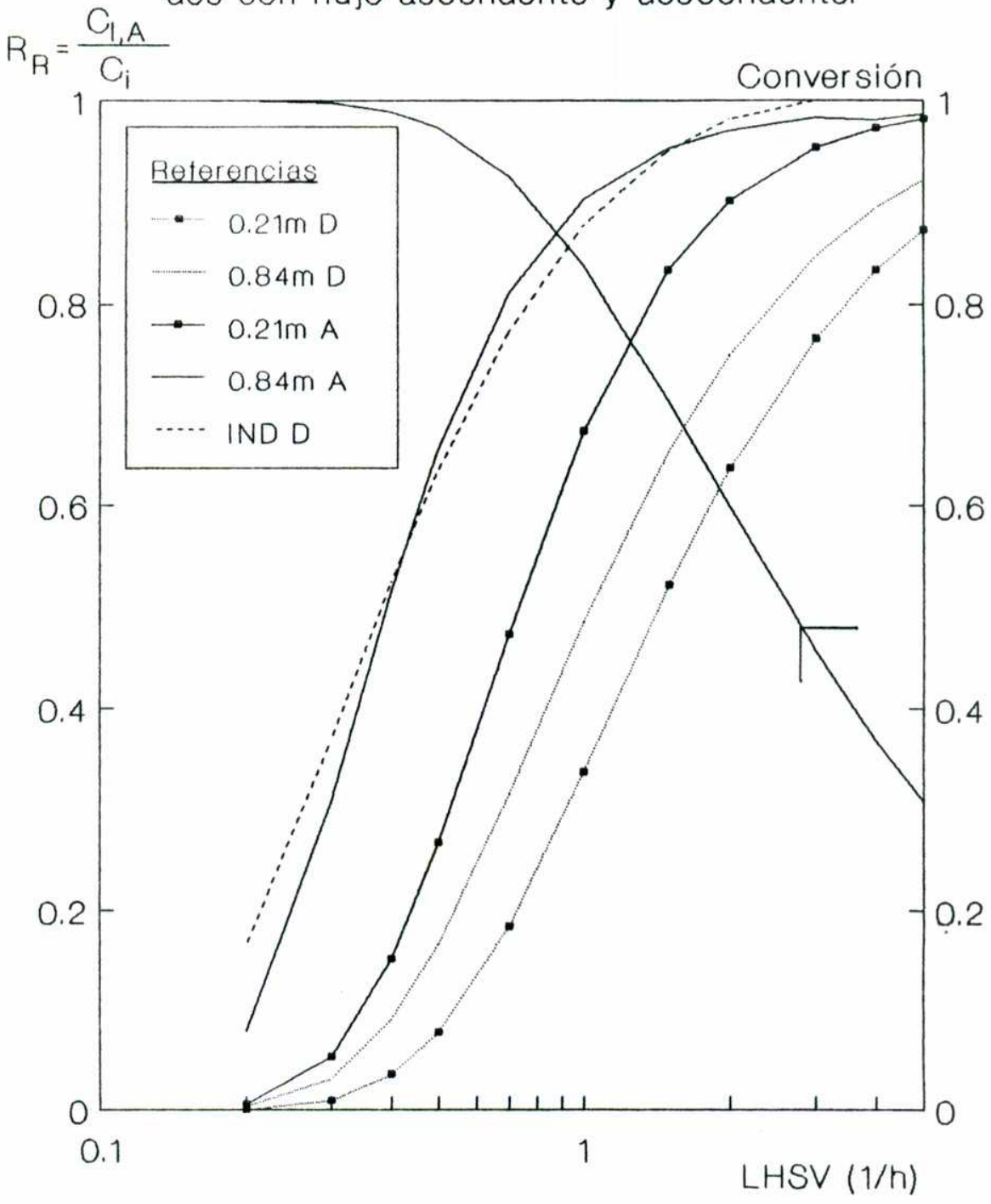
$$R_R = \frac{C_{I,A}}{C_i} \qquad (V-13)$$

donde C_i es la concentración de salida de cada uno de los reactores considerados y $C_{I,A}$ es la concentración de salida de un reactor industrial con flujo ascendendente. Se eligió esta concentración como referencia ya que, en este caso, se alcanza la mayor conversión para un mismo valor de LHSV.

En la Fig. V-11 se presentan los resultados obtenidos que permiten llevar a cabo la comparación; también se representa la conversión de salida para el reactor de tamaño industrial con flujo ascendente tomado como referencia. Se debe tener presente que la comparación se realiza en función del valor de LHSV, de tal manera que menores longitudes de lecho implican menores velocidades superficiales de líquido; asi, por ejemplo la diferencia entre las velocidades en los reactores de escala industrial y de laboratorio, en las condiciones analizadas, es de dos órdenes de magnitud.

La diferencia entre las respuestas para los dos modos de operación en el caso de los reactores de tamaño industrial no es importante para LHSV>1, encontrándose únicamente cierta diferencia para bajas LHSV, o sea para muy altas conversiones. Esto se debe a que, en estas condiciones para el modo descendente, la fracción de mojado externa es menor que uno, lo cual, como se puntualizó anteriormente, disminuye la performance del reactor. No obstante, debe señalarse que, la elección definitiva del modo de operación para reactores industriales involucra considerar otros aspectos no incluídos en el presente análisis como por ejemplo la pérdida de carga; ésta es un factor de importancia debido a que normalmente estos reactores son de gran tamaño (en el caso analizado la

Fig.V-11. Comparación del comportamiento de reactores de distintas escalas operados con flujo ascendente y descendente.



longitud fue de 21m) y, por el sentido de flujo, la carga hidrostática origina que la pérdida de carga sea mayor para el modo ascendente que para el descendente.

Los otros resultados que se presentan en la Figura V-11 corresponden a reactores escalas banco (Z=0,84m) y laboratorio (Z=0,21m). En todos los casos, la performance respecto al reactor industrial es menor pues, al operar a menores velocidades superficiales de líquido, la mayor influencia de los fenómenos externos a las pastillas desfavorecen la performance del reactor. Las diferencias entre los modos de operación ascendente y descendente son mucho mayores en los reactores de menor tamaño, obteniéndose una mejor performance para el modo ascendente. Esta tendencia coincide con la encontrada experimentalmente por Ragaini y Tine (1984) en la hidrogenación selectiva de gasolina de pirólisis y por Montagna y Shah (1975) al estudiar, comparativamente, la hidrogenación de un crudo, para ambos modos de operación.

Dado que en las condiciones analizadas se consideraron idénticos parámetros cinéticos, tamaño de catalizador y coeficiente de difusión en los poros del mismo, las diferencias se originan en los aspectos hidrodinámicos y de transferencia inherentes a cada modo de operación, que afectan significativamente la performance de este tipo de reactores. Para el modo descendente se ha encontrado que los tres aspectos que desfavorecen la performance del reactor son: el mojado externo parcial, la resistencia a la transferencia de materia externa y la dispersión axial; en cambio, para el modo ascendente sólo el último aspecto afecta de manera significativa la performance de estos reactores, ya que la resistencia a la transferencia de materia externa, si bien está incorporada al modelo, no es importante.

Estas diferencias entre los dos modos de operación son manifiestas cuando la incidencia de los fenómenos externos a las pastillas son importantes; cuando el control es predominantemente cinético, bajos módulos de Thiele, el mojado parcial y la resistencia a la transferencia de materia externa no afectan significativamente el comportamiento del reactor. En este caso, la

dispersión axial sólo tiene influencia para conversiones muy altas y la misma es más significativa para modo ascendente que descendente.

Por otra parte, para las mismas condiciones de operación, los valores del Pe_L son menores en modo ascendente que descendente, como se señaló en el Capítulo III, lo que conduciría a una mayor influencia de la dispersión axial para flujo ascendente. Sin embargo, esta comparación debe realizarse cuidadosamente, ya que, para una misma LHSV, las concentraciones de salida son muy diferentes. Para alcanzar la misma conversión en el modo descendente que ascendente, es necesario operar a menores velocidades de líquido, lo que conlleva a tener menores números de Péclet, en consecuencia, fijado el nivel de conversión, el efecto de la dispersión axial en cocorriente descendente puede resultar del mismo orden que en el modo ascendente.

Una conclusión interesante que surge de los resultados presentados es que operando en modo ascendente se pueden obtener respuestas similares a las de un reactor de tamaño industrial con longitudes de lecho típicas de un reactor piloto o banco, como se aprecia al comparar las curvas correspondientes al reactor industrial con flujo descendente y al reactor de 0,84m con flujo ascendente. Esta conclusión obtenida a partir de la respuesta del modelo coincide con la señalada por de Wind et al (1988) a partir de resultados experimentales. Resulta así de sumo interés comprobar que se puede enfocar el problema de cambio de escala con la alternativa de cambiar el sentido de flujo en un reactor banco con respecto a otro de tamaño industrial.

Los análisis realizados permiten alcanzar conclusiones de utilidad para llevar a cabo el diseño de experiencias en reactores trifásicos de lecho fijo de escala laboratorio a piloto. Si se desea minimizar la influencia del retromezclado, la fracción de mojado externa y la transferencia de materia líquido-sólido se deben utilizar reactores de gran longitud, de tal manera que para una LHSV dada se pueda operar con una alta velocidad superficial de líquido. Puesto que al operar equipos de mayor tamaño se incrementan los costos, puede manejarse como alternativa, o en

forma complementaria, la disminución del tamaño del catalizador. Si se requiere evaluar la actividad del catalizador comercial, y la longitud aceptable para el reactor está acotada, una medida recomendada para favorecer la performance de reactores con flujo descendente (trickle-bed) es la "dilución" del mismo (van Klinken y van Dongen, 1980 ; Gierman, 1988). Esta técnica consiste en mezclar en el lecho, catalizador en su tamaño usual con sólidos de mucho menor tamaño; en este sentido, van Klinken y van Dongen (1980) diluyeron un catalizador cuyo diámetro era de 0,0015m con partículas de 0,0002m de carburo de silicio. De este modo el módulo de Thiele no varía pero, estas partículas tan pequeñas modifican notablemente la hidrodinámica del sistema, se alcanzan valores muy altos del Pe_L y se disminuye sensiblemente, o se elimina, el problema del retromezclado. Por otra parte, se alcanzan valores mucho mayores de eficiencia de mojado externa y ambos aspectos conducen a una mejor performance del reactor.

CAPITULO VI

VI. DESARROLLO DE UN CRITERIO PARA ESTABLECER LA INFLUENCIA DE LA DISPERSION AXIAL

Como se ha analizado en los capítulos previos, una adecuada representación del comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo involucra considerar un conjunto de fenómenos fluidodinámicos y de transporte que conducen al planteo y la resolución de modelos complejos. Sin embargo, a partir del análisis sistemático realizado en el presente trabajo, se ha encontrado que para ciertas características geométricas y/o en determinadas condiciones operativas, la influencia de alguno de estos fenómenos es poco significativa y es factible alcanzar resultados similares con modelos más simples. En consecuencia, el desarrollo de criterios que permitan establecer que efectos deben considerarse para llevar a cabo el apropiado diseño, escalado y diseño de experiencias para este tipo de reactores resulta de fundamental relevancia.

Uno de los aspectos que complica la simulación de reactores trifásicos de lecho fijo es el mezclado axial de las fases fluidas ya que, cuando éste se tiene en cuenta, se deben resolver ecuaciones diferenciales de segundo orden. Por esta causa, se encuentran en bibliografía criterios a fin de determinar en que condiciones la influencia de la dispersión axial puede considerarse despreciable (Mears, 1971; Goto et al, 1976). Sin embargo, los criterios existentes hasta el presente pueden aplicarse únicamente en situaciones específicas, similares a aquellas para las cuales fueron desarrollados, ya que éstos se han obtenido a partir de aproximaciones de las expresiones de las concentraciones de salida del reactor para cada caso estudiado.

En este capítulo se presenta un criterio que es general pues se desarrolla a partir de una aproximación a los resultados del modelo de dispersión axial que es válida para cualquier caso, ya que se basa en los resultados de los modelos conocidos como ideales

(flujo pistón y mezclado perfecto).

En este sentido, cabe señalar que, tanto la aproximación como el criterio pueden ser aplicados a otros tipos de reactores, incluso reactores homogéneos, aunque el significado físico de los parámetros sea diferente. Por ésto, la verificación de la aproximación se realizó sobre las ecuaciones, sin especificar el sistema físico en consideración, aunque luego la aplicación del criterio se llevó a cabo para reactores trifásicos de lecho fijo.

VI.1. APROXIMACION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO DE DISPERSION AXIAL

El análisis de reactores químicos está normalmente basado en dos modelos de idealidad fluidodinámica, los modelos de mezclado perfecto (MP) y de flujo pistón (FP) (Levenspiel, 1972), que suponen dos situaciones límites de mezclado. En estado estacionario los mismos conducen a ecuaciones algebraicas y diferenciales de primer orden respectivamente, que permiten un tratamiento matemático sencillo.

Puesto que estos dos modelos no siempre permiten representar situaciones reales, se han desarrollado modelos más elaborados, a fin de representar más adecuadamente los resultados experimentales; los mismos involucran una mayor complejidad matemática y la incorporación de nuevos parámetros que caracterizan a los modelos.

Entre los modelos más utilizados, con la incorporación de un solo parámetro adicional, se encuentran los modelos de dispersión axial (DA) y de tanques agitados en serie (TAS), los que se describen brevemente en el apéndice A1. Los resultados de los mismos están acotados entre los correspondientes a los modelos de MP y FP. El modelo de DA conduce a ecuaciones diferenciales de segundo orden, lo que transforma el problema de condiciones iniciales de un FP, en otro de condiciones de borde, las que han sido ampliamente discutidas en la literatura, aceptándose generalmente las condiciones propuestas por Danckwerts (1953). El

parámetro característico de este modelo, el número de Péclet, varía entre los siguientes límites:

$$Pe \longrightarrow 0 \qquad DA \longrightarrow MP \qquad \text{(VI-1)}$$

$$Pe \longrightarrow \infty \qquad DA \longrightarrow FP \qquad \text{(VI-2)}$$

El modelo de TAS conduce a un conjunto de ecuaciones algebraicas, cada una similar a la de MP; el parámetro que caracteriza a este modelo es el número de tanques en serie, N, cuyos límites son

$$N \longrightarrow 1 \qquad TAS \longrightarrow MP \qquad \text{(VI-3)}$$

$$N \longrightarrow \infty \qquad TAS \longrightarrow FP \qquad \text{(VI-4)}$$

Por otra parte, ambos modelos están vinculados a través de sus parámetros, ya que para grandes valores de Pe se puede establecer la relación (Wen y Fan, 1975):

$$N \quad Pe / 2 \qquad \text{(VI-5)}$$

El modelo de TAS presenta la desventaja de ser "discontinuo" ya que N varía en forma discreta, lo cual tiene influencia para valores pequeños de N (y Pe).

El modelo de DA puede ser resuelto analíticamente cuando la cinética de la reacción es de orden uno o cero. Esta característica del modelo ha generado la búsqueda de expresiones aproximadas (Mansur y Hussein, 1990) a fin de facilitar la resolución de las ecuaciones que representan al mismo.

A continuación, se presenta el desarrollo de una aproximación que permite alcanzar resultados similares a los del modelo de dispersión axial y se analiza la validez de la misma confrontándola con la resolución rigurosa de dicho modelo y con otras aproximaciones presentadas en la literatura.

La base sobre la cual se ha desarrollado la aproximación surge de las condiciones (VI-1, VI-2) y (VI-3, VI-4) y del concepto de promedio pesado. Dado que los modelos de DA y de TAS tienen como límites los modelos más simples, MP y FP, y que cada uno de ellos está caracterizado por un único parámetro, se pueden generar

funciones de peso adecuadas, que permitan representar el comportamiento de los modelos más elaborados en función de los resultados correspondientes a los modelos más sencillos. Si bien ésto conduce a obtener una aproximación, el problema matemático se simplifica notablemente. Considerando, por ejemplo, como valor típico de cálculo la concentración de reactivo controlante a la salida del reactor, C_f, y disponiendo de los valores de concentración de salida correspondientes al modelo de MP, C_f^M, y al modelo de FP, C_f^F, las condiciones (VI-1) y (VI-2) se verifican si la concentración de salida se expresa según la relación:

$$C_f^o \quad \frac{1}{1 + Pe} \; C_f^M + \frac{Pe}{1 + Pe} \; C_f^F \qquad \text{(VI-6)}$$

Por su parte las condiciones (VI-3) y (VI-4), sugieren la relación:

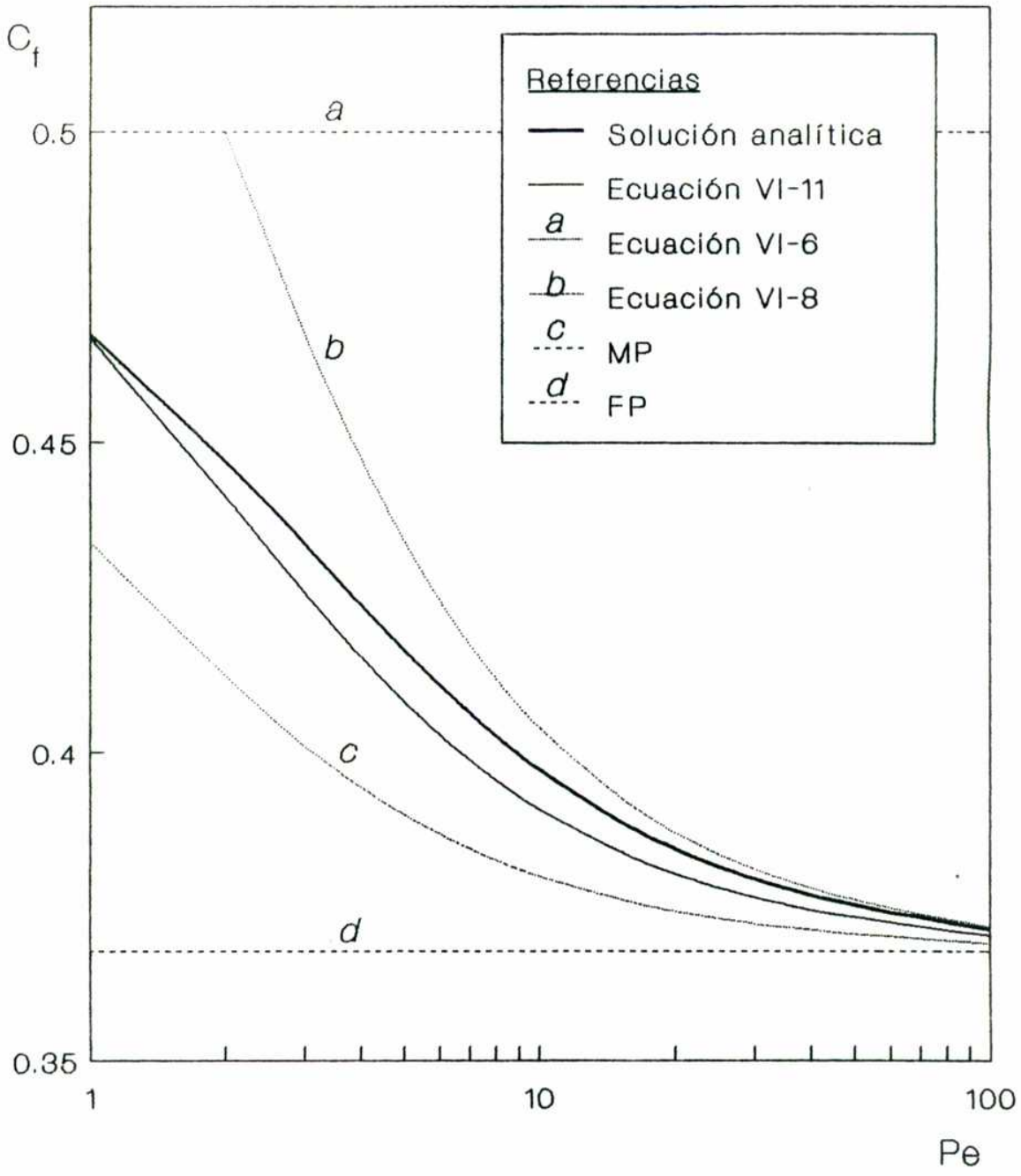
$$C_f^\infty \quad \frac{3}{1 + 2\,N} \; C_f^M + \frac{2\,N - 2}{1 + 2\,N} \; C_f^F \qquad \text{(VI-7)}$$

Esta última ecuación puede reescribirse en función del Pe; teniendo en cuenta que se busca una aproximación, se utilizará la equivalencia (VI-5), a pesar de las limitaciones de la misma, lo que conduce a:

$$C_f^\infty \quad \frac{3}{1 + Pe} \; C_f^M + \frac{Pe - 2}{1 + Pe} \; C_f^F \qquad \text{(VI-8)}$$

Cuando $Pe \rightarrow \infty$, tanto la ecuación (VI-6) como la (VI-8) tienden al mismo límite, que es C_f^F; la discrepancia entre ambas expresiones se acentúa a bajos valores de Pe. Para explicar estas variaciones se debe tener en cuenta que $C_f^M \geq C_f^F$, al menos para cinéticas en las cuales la velocidad de la reacción disminuye o permanece constante a medida que progresa la reacción. Por otra parte los factores de peso en la (VI-6) y la (VI-8) son diferentes; para el mismo valor del Pe, la ecuación (VI-6) le otorga mayor peso a C_f^F, mientras que, a la inversa, la (VI-8) le da mayor peso a C_f^M. Por ejemplo, para Pe = 3, el peso de C_f^F en la ecuación (VI-6) es de 0,75 mientras que en la (VI-8) es de 0,25. En la Fig. VI-1 se presenta la variación de C_f en función del Pe para un reactor homogéneo y una cinética de primer orden, obtenida a partir del modelo de dispersión axial. Asimismo, se representan los límites

Fig.VI-1.Concentración del reactivo a la salida de un reactor homogéneo en función del número de Péclet. (n=1; Da=1)



correspondientes a mezclado perfecto y flujo pistón y las variaciones de C_f^o y C_f^∞, obtenidas a partir de estos valores límites. Como se observa en la misma, C_f^o y C_f^∞ aproximan el valor de C_f que surge de la resolución analítica del modelo de dispersión axial, siguiendo correctamente la tendencia al variar el Pe, pero la aproximación no es muy satisfactoria. Teniendo en cuenta los pesos que asignan las expresiones (VI-6) y (VI-8) a C_f^M y C_f^F, una de las aproximaciones sobreestima los valores de C_f (la VI-8), mientras que la otra los subestima (la VI-6).

De acuerdo a estos resultados, es posible hallar una nueva aproximación basada en las expresiones (VI-6) y (VI-8), de tal manera que el valor final de C_f resulte un promedio de ambas. Nuevamente, se puede emplear la técnica del promedio ponderado para obtener esta aproximación, es decir:

$$C_f^A = F\, C_f^\infty + (1 - F)\, C_f^o \qquad \text{(VI-9)}$$

El valor que tome F debe depender del Pe. Dado que, cuando $Pe \rightarrow \infty$ tanto C_f^o como C_f^∞ estiman el valor correcto de C_f, en esta situación, F debería tomar el valor 0,5. Esta condición se alcanza con la expresión:

$$F = 0{,}5\ Pe\ /\ [\ \xi + Pe\ ] \qquad \text{(VI-10)}$$

El mejor valor de ξ para obtener una aproximación satisfactoria depende de las condiciones del caso en estudio. Sin embargo, que ξ sea variable no resulta práctico y, en consecuencia, se adoptó el valor $\xi=1$ que simplifica las ecuaciones y da una buena aproximación en numerosos casos analizados. Reemplazando este valor en la (VI-10), y ésta en la (VI-9), junto a las expresiones de C_f^o y C_f^∞, ecuaciones (VI-6) y (VI-8), luego de algunos pasos algebraicos se llega a:

$$C_f^A \quad \frac{1 + 2\ Pe}{[\ 1 + Pe]^2}\ C_f^M + \frac{Pe^2}{[\ 1 + Pe]^2}\ C_f^F \qquad \text{(VI-11)}$$

Esta es la expresión definitiva para la aproximación buscada, la cual también se ha representado en la Fig. VI-1. Se puede observar que la misma coincide satisfactoriamente con la solución exacta.

La aproximación propuesta, ecuación (VI-11), también fue contrastada con resultados numéricos y otras aproximaciones para cinéticas no lineales, que es la situación de mayor interés, ya que en estos casos no se pueden resolver analíticamente las ecuaciones del modelo de dispersión axial. Para esta comparación se retuvieron los resultados de una de las últimas contribuciones publicadas en la literatura, en la cual se presenta una aproximación a la resolución del modelo de dispersión axial (Mansour y Hussein, 1990). En las Fig. VI-2 y VI-3 se presentan los resultados numéricos y aproximados para cinéticas de órdenes 0,5 y 2, respectivamente, para determinados valores del número de Damköhler y del Pe. Puede observarse que la ecuación (VI-11) resulta una excelente aproximación a la resolución numérica del modelo de dispersión axial, particularmente en las condiciones de salida del reactor, que son las de mayor interés, mientras que la desarrollada por Mansour y Hussein (1990) se desvía considerablemente de la solución numérica, principalmente en esa zona.

VI.4.1. DESARROLLO DEL CRITERIO

A partir de la aproximación a los resultados de concentración de salida de un reactor que predice el modelo de dispersión axial, ecuación (VI-11), se desarrolló un criterio para establecer si en un determinado sistema existe influencia de la dispersión axial o, bajo que condiciones la influencia de la misma no es significativa.

Dividiendo ambos miembros de la ecuación (VI-11) por C_f^F y tomando como criterio que la influencia de la dispersión axial es despreciable si la desviación respecto al flujo pistón es menor al 5%, se llega a la siguiente desigualdad:

$$[C_f^A/C_f^F] = \frac{1 + 2\,Pe}{[1 + Pe]^2}\,[C_f^M/C_f^F] + \frac{Pe^2}{[1 + Pe]^2} \leq 1{,}05 \qquad \text{(VI-12)}$$

El criterio asi formulado es muy sencillo y puede utilizarse en diversas situaciones, por ejemplo:

Fig.VI-2.Comparación de los perfiles axiales de concentración de reactivo. (n=0,5; Da'=1,05; Pe=5)

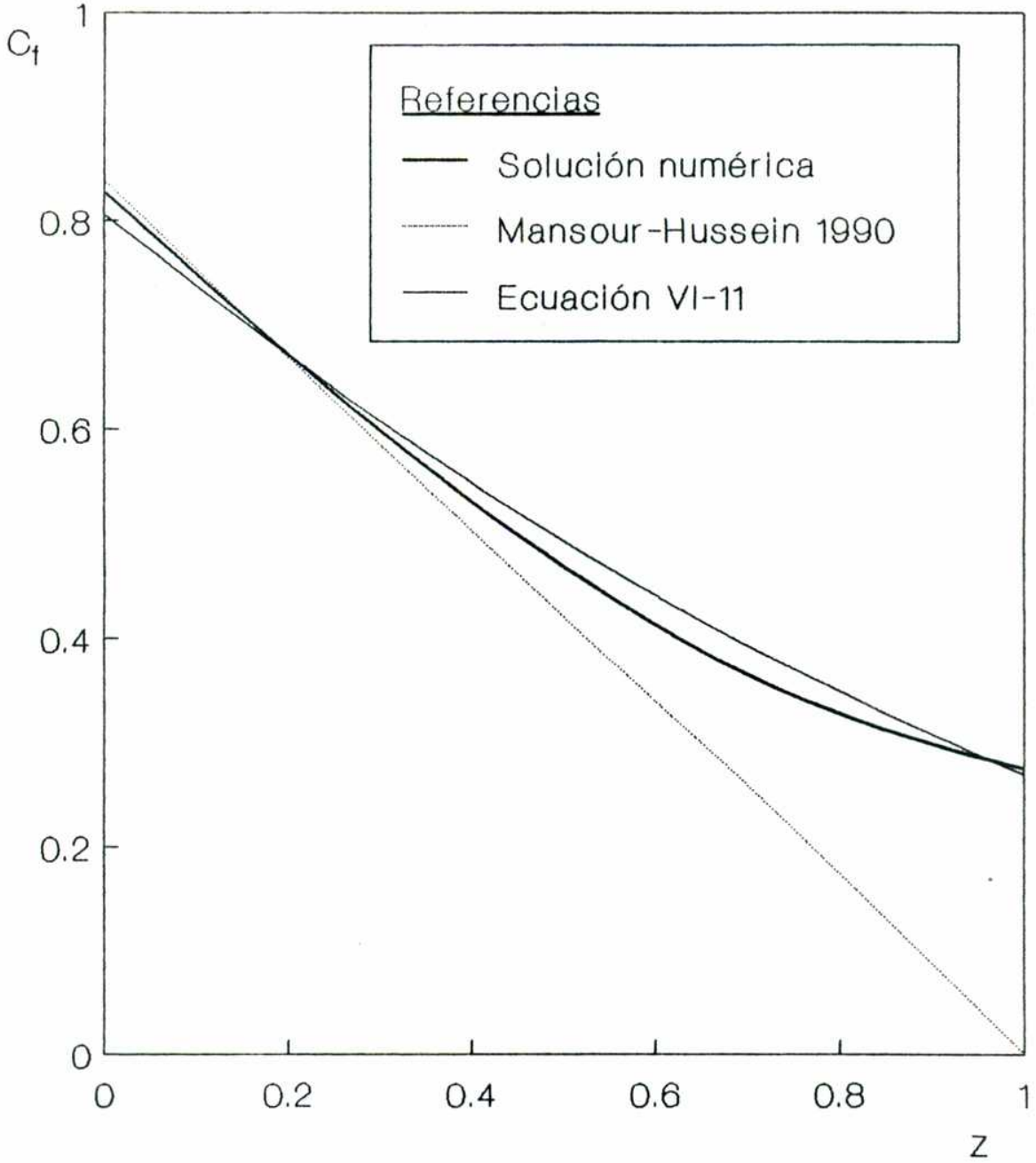
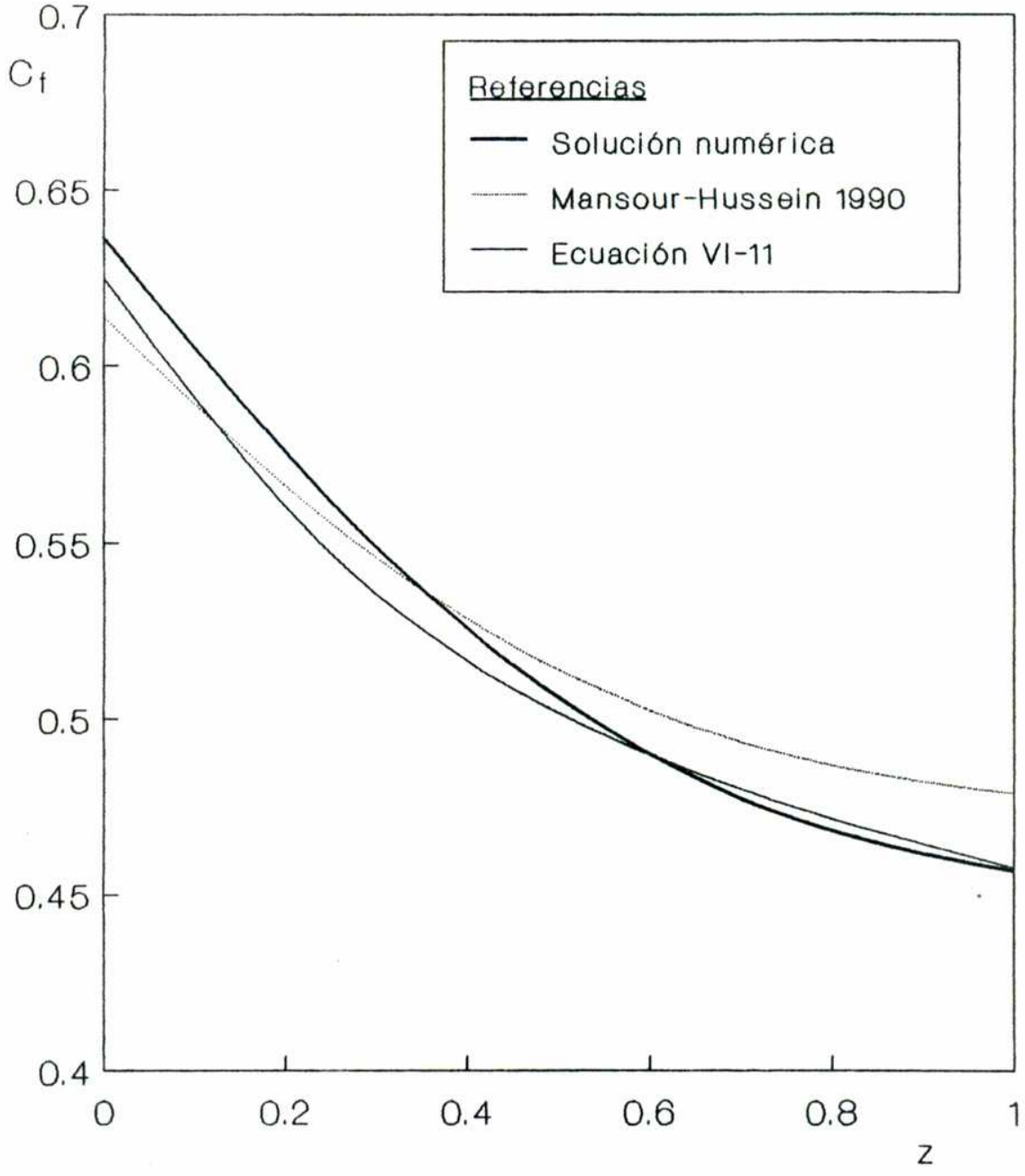


Fig.VI-3.Comparación de los perfiles axiales de concentración del reactivo. (n=2; Da'=2; Pe=1)



a) Se tienen definidas todas las condiciones operativas y las características geométricas del reactor, se conoce la cinética y se pueden evaluar los parámetros hidrodinámicos y de transporte que caracterizan a los fenómenos que ocurren en el mismo; en este caso se utiliza la ecuación (VI-12) directamente, ya que se puede evaluar el Pe y también se puede obtener la relación $[C_f^M/C_f^F]$ resolviendo las ecuaciones de los modelos de mezclado perfecto y flujo pistón.

b) Se dispone de un reactor ya construído, con características geométricas y condiciones operativas definidas, pero se desconoce la constante cinética. Se puede evaluar el Pe y medir la concentración de salida. Si la concentración de salida experimental se asimila a la que se obtendría considerando el modelo de flujo pistón, se puede estimar en primera aproximación, la constante cinética o el número adimensional que la tenga incorporada (por ejemplo el Da); el valor así obtenido se utiliza para calcular la concentración de salida con el modelo de mezclado perfecto, con lo que se evalúa la relación:

$$[C_f^M / C_f^F] = G(C_f^o) / C_f^o \qquad \text{(VI-13)}$$

que se puede aplicar en la expresión (VI-12) para estimar si, en las medidas experimentales, existe influencia de la dispersión axial.

c) Otra situación en la cual el criterio resulta de utilidad es cuando no se tienen definidas las características geométricas del reactor pero se conoce la cinética y se pueden establecer las condiciones operativas. Considerando la simplicidad de la ecuación (VI-12), es factible despejar el Pe en función de la relación de concentraciones $[C_f^M/C_f^F]$. Además, teniendo en cuenta que, en las correlaciones, las longitudes características empleadas en la definición del Pe suelen ser el diámetro de tubo (para sistemas homogéneos) o el diámetro de pastilla (en lechos rellenos), es factible escribir el criterio de la siguiente forma:

$$[Z/d]\ Pe_c^p \geq -Rc + \{Rc^2 - Rc\}^{1/2} \qquad \text{(VI-14)}$$

$$R_c = [\,21 - 21\,(C_f^M/C_f^F)] \qquad \text{(VI-15)}$$

De esta manera se pueden establecer las relaciones geométricas del reactor para que la influencia de la dispersión axial sobre el comportamiento del mismo no sea significativa.

VI.4.2. APLICACION DEL CRITERIO DESARROLLADO A REACCIONES LLEVADAS A CABO EN REACTORES TRIFASICOS DE LECHO FIJO. COMPARACION CON CRITERIOS EXISTENTES.

Con el fin de ilustrar el empleo del criterio propuesto y de mostrar su validez, se presentan a continuación ejemplos para las distintas situaciones mencionadas en la sección anterior, considerando reacciones llevadas a cabo en reactores trifásicos de lecho fijo.

Para ejemplificar el caso a), en el cual se conocen todas las condiciones operativas, características geométricas del reactor y se dispone de la información cinética necesaria, se consideró una reacción de primer orden controlada por el reactivo de la fase gaseosa.

Se tomó como base de análisis el trabajo de Goto et al, 1976, en el cual se formuló y resolvió un modelo equivalente al presentado en el capítulo IV para flujo en cocorriente ascendente, ya que estos autores consideraron mojado total para la superficie de las pastillas catalíticas. En este caso, se consideró una relación $R_{CM} = [\,C_f^M/C_f^F]$ del producto en la fase líquida, no del reactivo controlante, por lo cual la expresión del criterio correspondiente se transforma en:

$$Pe_{Lc} \geq (19 - 20\,R_{CM}) + [(19 - 20\,R_{CM})^2 + (19 - 20\,R_{CM})]^{1/2} \qquad \text{(VI-16)}$$

ya que la relación C_f^A/C_f^F debe ser $\leq 0{,}95$.

En el trabajo de Goto et al, 1976 se han presentado las expresiones de las concentraciones de salida del producto de la

reacción, calculadas con los modelos de flujo pistón y mezclado perfecto, junto con la solución exacta teniendo en cuenta la dispersión axial en la fase líquida. También, en dicho trabajo, se propuso un criterio para evaluar la influencia de la dispersión axial, a partir de un desarrollo en serie de Taylor de la expresión de la concentración del producto en la fase líquida a la salida del reactor, aplicable únicamente al caso de reactivo controlante en fase gaseosa.

Con los resultados de Goto et al (1976) y las expresiones de los criterios, se han realizado la Tabla VI-1 y la Fig. VI-4. En esta tabla se presentan, para distintas condiciones de alimentación del reactivo controlante y diferentes números de Damköhler, los Pe_{Lc} calculados a partir de la ecuación (VI-16), los obtenidos a partir del criterio de Goto et al (1976) y los valores exactos de Pe_{Lc} obtenidos de la resolución del modelo que describe el comportamiento fluidodinámico de la fase líquida con el modelo de dispersión axial. En la misma tabla, se incluye además, la relación, δ_c, entre la concentración de salida del producto, evaluada utilizando el valor de Pe_{Lc}, estimado con la ecuación (VI-16), en el modelo que incluye la dispersión axial, y la concentración de salida considerando flujo pistón. Para el valor exacto de Pe_{Lc}, δ_c=0,95.

Fig.VI-4.Comparación de los valores de Péclet críticos exactos con los evaluados a partir de los criterios.

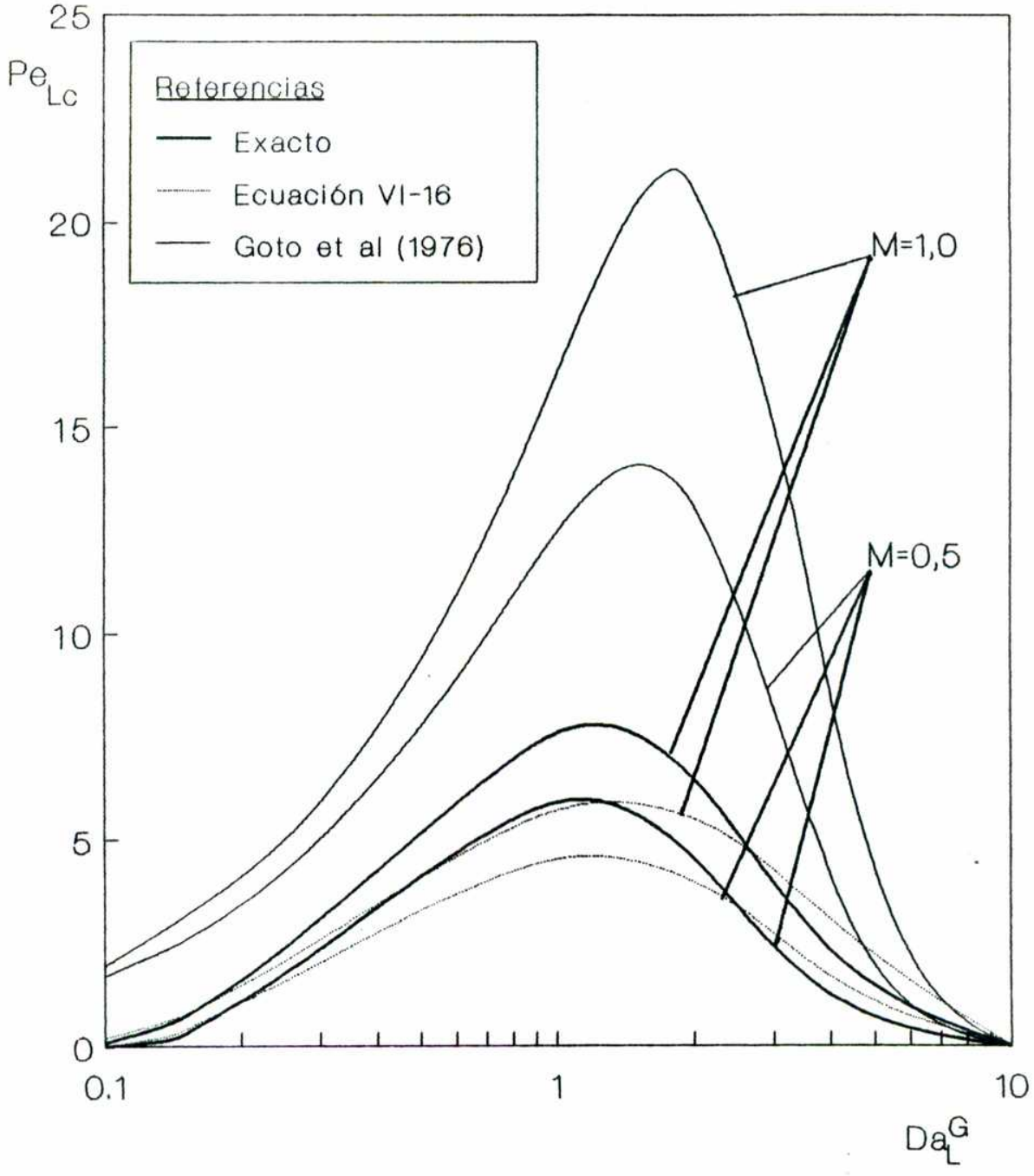


Tabla VI-1. Comparación del criterio desarrollado en este trabajo con el de Goto et al (1976).

$\eta_o = 0,1$								
	$Y_{Ao} = 0,5$				$Y_{Ao} = 10$			
Da_L^G	Pe_{Lc} (exacto)	Pe_{Lc} (*)	Pe_{Lc} (**)	δ_c	Pe_{Lc} (exacto)	Pe_{Lc} (*)	Pe_{Lc} (**)	δ_c
0,2	1,09	3,37	1,08	0,950	1,61	3,88	1,49	0,949
0,5	4,13	7,66	3,33	0,943	5,16	9,20	4,11	0,942
1,0	5,95	12,43	4,54	0,940	7,64	16,27	5,74	0,939
1,5	5,70	14,09	4,51	0,942	7,68	20,44	5,93	0,940
2,0	4,61	13,21	4,03	0,946	6,60	21,34	5,56	0,944
3,0	2,34	8,23	2,77	0,955	3,86	15,86	4,30	0,953

(*) Evaluado a partir del criterio de Goto et al (1976)
(**) Evaluado con la ecuación VI-16.

Los parámetros Da_L^G, η_o e Y_{Ao}, corresponden a la nomenclatura definida por Goto et al, 1976 y tienen la siguiente equivalencia con las relaciones definidas en el Capítulo V:

$$Da_L^G = M_3 / f \qquad \text{(VI-17a)}$$

$$\eta_o = \frac{C_{LA}(\infty)}{C_{GA}^*} = \frac{1}{1 + M_3 / M_2} \qquad \text{(VI-17b)}$$

$$Y_{Ao} = M \qquad \text{(VI-17c)}$$

Se observa que, a partir del criterio desarrollado, se estima un Pe_{Lc} similar al obtenido de la resolución exacta y que, para dicho valor crítico, la desviación de la concentración de salida respecto de la de flujo pistón es muy próxima al valor 0,95 establecido para el desarrollo del presente criterio.

En la Fig. VI-4 se representan los valores de Pe_{Lc} calculados a partir de la ecuación (VI-16) y de la resolución exacta en función del Damköhler. Asimismo, a efectos comparativos, se

presentan en la misma figura los valores de Pe_{Lc} que se obtienen aplicando el criterio desarrollado por Goto et al, 1976. Se encuentra que los valores calculados a partir del criterio desarrollado en este trabajo siguen una trayectoria muy similar a la de los valores exactos, pasando por un valor de Pe_{Lc} máximo, para un dado Da_L^G, por encima del cual la dispersión axial deja de tener incidencia en la conversión. De acuerdo a ésto, para reactivo controlante en fase gaseosa, la dispersión axial influye sólo para valores intermedios del Da_L^G, donde se encuentra el máximo de Pe_{Lc}, y bajas velocidades superficiales de líquido. Esta conclusión coincide con los resultados presentados en el Capítulo V. Además, el criterio desarrollado estima resultados de Pe_{Lc} considerablemente más próximos a la resolución exacta que los calculados utilizando el criterio de Goto et al, 1976.

La segunda situación descripta anteriormente corresponde al caso en el cual se dispone del equipo, pero no se conocen los datos cinéticos de la reacción involucrada. Por ejemplo, es el caso típico de determinación de parámetros cinéticos en un reactor de escala laboratorio.

Para ejemplificar este caso se consideraron datos experimentales de los procesos de hidrodesulfurización (HDS) e hidrodenitrogenación (HDN) de gasóleos craqueados provistos por el Departamento de Investigación y Desarrollo de YPF. Los mismos fueron obtenidos en un reactor trickle-bed de escala laboratorio, cuyas caracteristicas geométricas, junto con las condiciones operativas y las características del catalizador utilizado se presentan en la Tabla VI-2.

Tabla VI-2. Características del catalizador y del reactor y condiciones de operación utilizadas para el HTG.

Longitud del reactor = 0,42 m

diámetro interno del reactor = 0,019 m

diámetro del catalizador = 0,00125 m (geometría esférica)

T = 573 - 623 K

P = 28 atm

u_{oo} = 0,024 m/s

LHSV = 1 h^{-1}

Para una reacción de primer orden con el reactivo controlante en la fase líquida, que es la situación que corresponde a los procesos de HDS e HDN, la relación de concentraciones C_f^M/C_f^F se puede expresar como:

$$[C_f^M / C_f^F] = exp(M_{2L})/(1 + M_{2L}) \qquad \text{(VI-18)}$$

donde M_{2L} está dada por la expresión definida en el capítulo V:

$$M_{2L} = \frac{Da_L}{\frac{1}{(1-\varepsilon)\,\eta_f} + \frac{\phi^2}{Bi_L}}$$

Puesto que no se dispone del valor de la constante cinética, no se puede calcular M_{2L} pero, a los efectos de la aplicación del criterio, se puede estimar un valor a partir de los resultados experimentales, M_{2L}^e, asimilando la concentración de salida a la que corresponde a considerar el modelo de flujo pistón. Es decir, aproximar la relación de concentraciones de acuerdo a (VI-13), lo que equivale a evaluar M_{2L}^e como:

$$M_{2L}^e = ln\{1/C^e\}$$

Este valor se debe incorporar a la expresión (VI-18) y la misma en la desigualdad VI-12, junto al valor del Pe_L estimado a partir de correlaciones para las características geométricas del reactor y del relleno y las condiciones de operación utilizadas. En este caso, se utilizó para su evaluación la correlación desarrollada por

Stegmüller, 1986.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VI-3, donde:

$$F(M^{*}_{2L}, Pe_L) = \frac{Pe_L^2}{(1 + Pe_L)^2} + \frac{(1 + 2Pe_L)\ exp\{M^{*}_{2L}\}}{(1 + Pe_L)^2\ (1 + M^{*}_{2L})}$$

TABLA VI-3. Aplicación del criterio desarrolado a datos experimentales de HDS e HDN.

T (K)	$M^{*}_{2L}(S)$	$F(M^{*}_{2L}(S),Pe_L)$	$M^{*}_{2L}(N)$	$F(M^{*}_{2L}(N),Pe_L)$
533	0,5676	1,004	0,0284	≃ 1
553	0,9213	1,010	-	
573	1,1355	1,015	0,0429	≃ 1
593	1,8080	1,039	0,1815	1,0005
613	2,2200	1,062	0,3240	1,0014

Se observa que, para el proceso de HDN, $F(M^{*}_{2L}, Pe_L)$ es siempre << 1,05; mientras que para el HDS, este límite es superado únicamente en el caso de la temperatura más alta utilizada. Estos resultados son totalmente lógicos pues, para un dado valor de LHSV, al aumentar la temperatura se alcanzan mayores conversiones, con lo cual aumenta la influencia de la dispersión axial, como se analizó en el Capitulo V. No obstante, el límite establecido es apenas superado y, en consecuencia, para el análisis de los datos obtenidos en este caso, no es necesario tener en cuenta la dispersión axial. Luego, puede utilizarse un modelo en el cual el comportamiento fluidodinámico de la fase líquida se represente por medio del modelo de flujo pistón, obteniéndose resultados equivalentes a aplicar la ecuación (V-10) considerando Pe_L infinito.

La última situación en la cual es factible aplicar convenientemente el criterio corresponde al caso del diseño de un reactor para el cual no se tienen definidas las características geométricas, pero se conoce la cinética del proceso y se pueden

acotar las condiciones operativas.

Si consideramos nuevamente el caso de HDS, para el cual fue desarrollado el criterio de Mears (1971), a fin de poder realizar la comparación entre ambos criterios, la relación de concentraciones necesaria puede evaluarse según la ecuación (VI-18). En este caso M_{2L} puede calcularse ya que se conocen los parámetros cinéticos y los de transporte pueden estimarse a partir de correlaciones para el rango de condiciones operativas elegido. En la Tabla VI-4 se presentan los valores de Pe_{Lc} calculados con la ecuación (VI-14) para distintos M_{2L}, así como los obtenidos con el criterio de Mears. Además, se presenta el valor exacto de la desviación respecto de la solución del modelo considerando dispersión axial, para el valor de Pe_{Lc} calculado con cada criterio.

Tabla VI-4. Comparación entre el criterio desarrollado en este trabajo y el criterio de Mears (1971).

M_{2L}	Este criterio		Criterio de Mears	
	Pe_{Lc}	δ_c	Pe_{Lc}	δ_c
0.5	2.38	1.055	10	1.021
1.0	12.85	1.065	20	1.044
1.5	30.20	1.068	30	1.069
2.0	57.02	1.067	40	1.093
2.5	97.73	1.062	50	1.118

$\delta_c = C_L^f$(modelo de dispersión axial)/C_L^f(modelo de flujo pistón)

Se encuentra que el criterio propuesto en este trabajo permite establecer satisfactoriamente las condiciones para limitar la influencia de la dispersión axial. La relación entre la longitud del reactor y el diámetro característico correspondiente, indicada en la ecuación (VI-14), se determina a partir del valor de Pe_{Lc} y de una estimación del Pe_L^p de correlaciones para las condiciones de operación consideradas.

Como se observa en la Tabla VI-4, el criterio de Mears es conservativo a bajos valores de M_{2L} y pierde validez para altos valores de este parámetro.

CAPITULO VII

VII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

llevó a cabo un estudio sistemático y comparativo del comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo para los dos modos principales de operación, flujo en cocorriente descendente y ascendente de las fases líquida y gaseosa, para régimenes de baja interacción, con especial énfasis en la determinación de las características fluidodinámicas de la fase líquida y en el análisis del efecto de las mismas sobre la performance de este tipo de reactores.

Los resultados obtenidos y el análisis de los mismos permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

* Las mediciones de distribución de tiempos de residencia llevadas a cabo en un equipo trifásico de lecho fijo para el modo de operación descendente permitieron verificar que la velocidad de la fase gaseosa no influye sobre el grado de mezclado de la fase líquida, ya sea que el comportamiento de ésta se describa mediante los modelos de dispersión axial o de flujo cruzado, y que su influencia sobre la retención total de líquido es pequeña; esta tendencia concuerda con otras informadas en la bibliografía.

* A partir de la caracterización fluidodinámica para la operación en cocorriente ascendente, se desarrollaron correlaciones que permiten la estimación de dos importantes parámetros hidrodinámicos, la saturación total y el grado de mezclado de la fase líquida, las que resultan de fundamental importancia para el modelado y/o la interpretación del comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo, considerando la falta de información confiable en este área temática, para este sentido de operación.

Se encontró que el modelo de dispersión axial representa satisfactoriamente el comportamiento fluidodinámico de la fase líquida.

Se determinó la saturación total y el número de Péclet de la fase líquida y se analizó la influencia de las variables estudiadas sobre estos parámetros. En este sentido, se encontró que ambos parámetros aumentan con la velocidad superficial del líquido; en cambio, mientras que la saturación total disminuye con la velocidad superficial del gas, el número de Péclet prácticamente no se ve afectado por ésta. Al aumentar la viscosidad de la fase líquida, disminuyen levemente ambos parámetros. Además, el coeficiente de dispersión axial se incrementa al emplear partículas de mayor tamaño.

Las correlaciones desarrolladas para la estimación de la saturación total y el número de Péclet de la fase líquida son las siguientes:

$$\beta_{tL} = 0,53\ Re_L^{0,123}\ Re_G^{-0,096}$$

$$Pe_L^P = 0,82\ Re_L^{0,50}\ Ga_L^{-0,16}$$

Las desviaciones standard de estas correlaciones son del 7% y 25%, respectivamente y su rango de validez corresponde a números de Reynolds superficiales de líquido y gas comprendidos entre: $3,3 \leq Re_L \leq 650$ y $1 \leq Re_G \leq 50$.

Se compararon los resultados de los parámetros hidrodinámicos obtenidos para flujo ascendente con los correspondientes a flujo descendente. El efecto de la velocidad superficial del gas sobre la saturación total del líquido es mucho más pronunciada para flujo ascendente que para descendente mientras que lo contrario ocurre respecto a la influencia de la velocidad superficial del líquido. Esto puede atribuirse a las características inherentes a cada modo de operación. En modo ascendente, los equipos operan inundados y, en consecuencia, el aumento del volumen relativo de líquido en los mismos, cuando se incrementa la velocidad superficial de éste, no es muy alto ya que varía sólo por la mayor pérdida de carga que debe vencer el gas para atravesarlo. En cambio, para flujo descendente, el líquido fluye en forma de delgadas películas que escurren sobre el relleno; en consecuencia, al aumentar la

velocidad del líquido, el espesor de estas películas puede aumentar libremente ya que el gas prácticamente no ofrece resistencia. Similarmente, la viscosidad de la fase líquida influye mucho más levemente sobre la saturación total para la operación con flujo ascendente que descendente.

El efecto de las velocidades superficiales de cada fluido sobre los números de Péclet son aproximadamente similares para ambos sentidos de operación. Sin embargo, los valores de este parámetro son algo menores para la operación en cocorriente ascendente, lo que indica que el mezclado en este sentido es mayor para una misma velocidad superficial de líquido.

* El análisis conjunto de los principales aspectos hidrodinámicos y de transferencia de materia que, con la cinética del sistema de reacción, determinan el comportamiento de RTFLF, en condiciones isotérmicas, se llevó a cabo mediante la formulación de un modelo general; el mismo permite abordar a partir de un único enfoque el estudio del comportamiento de este tipo de reactores para ambos modos de operación.

Los parámetros involucrados en el modelo se estimaron independientemente, mediante correlaciones propias y de bibliografía, sin realizar el ajuste de parámetro alguno. La bondad del modelo se verificó contrastando los resultados obtenidos a partir del mismo con datos experimentales informados en bibliografía. Asimismo, las tendencias que predice el modelo resultan concordantes con las encontradas experimentalmente por diversos autores en reactores trifásicos de lecho fijo.

* El análisis realizado, a partir de la resolución del modelo, permite comprender la influencia de los distintos aspectos involucrados, los que afectan en forma significativamente diferente al comportamiento de este tipo de reactores según que el reactivo controlante del sistema de reacción corresponda a la fase líquida o gaseosa. En consecuencia, resulta de fundamental importancia establecer cual es el reactivo controlante de la velocidad de la reacción, especialmente si los reactores son de escala laboratorio

a piloto.

Si el reactivo controlante es el de la fase gaseosa:

el efecto de la velocidad superficial del líquido sobre la velocidad de reacción depende del modo de operación. Para flujo descendente, la velocidad de reacción disminuye al aumentar la velocidad superficial de líquido, pasando por un mínimo para luego volver a aumentar. Este comportamiento se debe a la influencia de esta variable de operación sobre el grado de mojado y los coeficientes de transferencia de materia, que ocasionan efectos contrapuestos sobre la velocidad de reacción. Para reactores con flujo ascendente, la superficie externa del sólido puede considerarse totalmente mojada y, en consecuencia, la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la velocidad superficial de líquido debido al efecto de ésta sobre los coeficientes de transferencia.

la velocidad superficial del gas no influye significativamente sobre ninguno de los modos de operación analizados.

para ambos sentidos de operación y bajo la suposición de que la presión parcial del reactivo es constante, se encontró que la concentración del reactivo gaseoso en el seno de la fase líquida tiende a un valor asintótico. Esto permitió explicar la influencia de las condiciones de alimentación del líquido sobre la reacción, lo cual es particularmente importante en reactores de pequeña escala. Asimismo, el hecho de que se alcance esta concentración asintótica permite comprender que el efecto de la dispersión axial sea despreciable prácticamente para cualquier condición de operación.

- *Para reactivo controlante en fase líquida:*

al aumentar la velocidad superficial de líquido, la velocidad de la reacción aumenta para ambos modos de operación, ya que la influencia de los fenómenos de transporte y fluidodinámicos disminuyen. El efecto de la velocidad superficial del gas dentro de los rangos estudiados, regímenes de baja interacción, no es significativo.

la disminución del diámetro de partícula ocasiona notables

mejoras en la performance de reactores catalíticos trifásicos de lecho fijo operados en cocorriente ascendente o descendente, pues se suman las ventajas de lograr una mayor eficiencia del catalizador con la disminución de la influencia de todos los factores externos a las pastillas.

el aumento en la longitud del reactor, a una dada velocidad superficial del liquido, mejora su performance porque el efecto de la dispersión axial disminuye.

se obtiene una mejor performance en el modo de operación ascendente que para el modo descendente en reactores en los cuales la influencia del mojado externo parcial no es despreciable. Esta tendencia coincide con la encontrada experimentalmente por otros autores. Por esta razón, es posible enfocar el problema del cambio de escala con la alternativa de cambiar el sentido de flujo ya que se pueden obtener respuestas similares a las de un reactor de tamaño industrial operado en cocorriente descendente, en un reactor escala piloto con flujo ascendente.

* Por último, teniendo en cuenta las recomendaciones para el modelado sugeridas por Hofmann (1979), de simplificar un modelo sobre bases racionales de tal manera de lograr que sea lo más sencillo posible sin perder por ello la capacidad de representar adecuadamente el comportamiento del sistema en estudio, se desarrolló un criterio para establecer las condiciones en las cuales la influencia de la dispersión axial pueda despreciarse. Cabe destacar que la aplicación de este criterio puede extenderse a otros tipos de reactores.

* Si bien los resultados alcanzados en el presente estudio contribuyen al avance del conocimiento sobre el comportamiento de reactores trifásicos de lecho fijo, la información existente para regímenes de alta interacción es escasa. En consecuencia, es importante continuar los estudios en esta dirección tanto desde el punto de vista experimental como del modelado.

APENDICE A1

MODELOS PARA CARACTERIZACION DEL MEZCLADO

A1.1. MODELO DE DISPERSION AXIAL

El modelo de dispersion axial es la descripción más sencilla de un sistema de flujo en el cual tanto la convección como la difusión son importantes. En este modelo, el mezclado se caracteriza mediante un término difusivo del tipo de la Ley de Fick. La constante de proporcionalidad asociada a dicho término se denomina "coeficiente de dispersion axial". Asimismo, se supone despreciable el efecto de la dispersión radial, asumiendo que ésta es total. Debido a su simplicidad, sólo involucra un parámetro, es uno de los más empleados. La ecuación diferencial que lo describe resulta de un balance de masa en un elemento del sistema y, para una experiencia con trazadores, sin reacción química, es de la siguiente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_F \frac{\partial c}{\partial z'} + \mathcal{D}ax \frac{\partial^2 c}{(\partial z')^2} \qquad \text{(A1-1)}$$

donde $c = c(t,z')$, es la concentración del trazador; $\mathcal{D}ax$ el coeficiente de dispersión axial del fluido; u_F es la velocidad real del mismo y z', la coordenada axial del sistema.

Adimensionalizando esta ecuación diferencial y reordenando las variables, se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = - \frac{\partial C}{\partial z} + \left(\frac{\mathcal{D}ax}{u_F . l}\right) \frac{\partial^2 C}{(\partial z)^2} \qquad \text{(A1-2)}$$

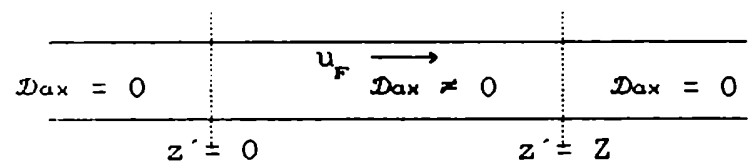
$C = c/c_o$; $z = z'/l$; $\theta = t.u_F/l$

c_o : concentración característica que depende de la señal de entrada del trazador.

l longitud característica

El grupo adimensional, $(\mathcal{D}ax/u_F.l)$, denominado número de dispersión o su inversa, el número de Péclet, Pe_F es el parámetro característico del modelo y mediante el mismo se trata de cuantificar el mezclado en el sistema. Los valores extremos de este parámetro corresponden a los modelos de flujo de tanque continuo con mezclado perfecto ($\mathcal{D}ax=\infty \longrightarrow Pe_L=0$) y de flujo pistón ($\mathcal{D}ax=0 \longrightarrow Pe_L=\infty$).

Para resolver la ecuación diferencial de este modelo y obtener el perfil de concentración axial del trazador es necesario establecer las condiciones iniciales y de contorno. A tal efecto deben analizarse las condiciones de mezclado en las zonas de entrada y salida del sistema o a la sección del mismo definida como tramo de pruebas. Esto da origen a una serie de posibilidades (Wen y Fan, 1975) según que el coeficiente de dispersion axial en la zona previa al plano de entrada y posterior al plano de salida sea nulo o tome algún valor positivo igual o distinto al del sistema en estudio. Cuando antes y después del tramo de pruebas se cumple que $\mathcal{D}ax= 0$, el sistema se denomina cerrado-cerrado.



Las condiciones de contorno que deben considerarse para cada caso han sido muy discutidas en la bibliografía. Para un sistema cerrado-cerrado, las que generalmente se utilizan son las propuestas por Danckwerts (1953):

$$\text{en } z' = 0 \qquad u_F(c_{z'\to 0^+} - c_{in}) = \mathcal{D}ax\left(\frac{\partial c}{\partial z'}\right)_{z'\to 0^+} \qquad \text{(A1-3a)}$$

$$\text{en } z' = Z \qquad \left(\frac{\partial c}{\partial z'}\right)_{z'=Z} = 0 \qquad \text{(A1-3b)}$$

Si el estímulo impuesto al sistema cerrado es una señal pulso, la condición inicial resulta:

$$\text{en } z' = 0 \qquad c_{in} = c_{in}.\delta(t) \qquad \text{(A1-4)}$$

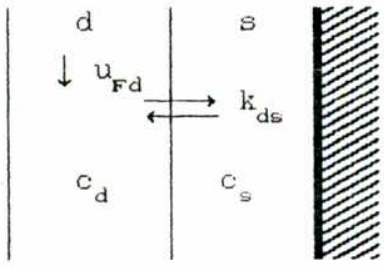
la solución de la ecuación A1-1 normalizada representa la curva teórica de densidad de distribución de tiempos de residencia, $E(t,z')$, del modelo de dispersión axial.

Se han obtenido las soluciones analíticas para todos los casos, sistemas cerrados o no, en el campo transformado de Laplace; las mismas pueden encontrarse en Wen y Fan (1975).

El número de Péclet puede obtenerse a partir de la media y la varianza de las curvas de DTR, del valor máximo que alcanzan estas curvas o por ajuste en el dominio del tiempo o en el campo transformado de Laplace. En general, los resultados más confiables se obtienen cuando se realiza el ajuste en el dominio del tiempo real (Michell y Furzer, 1972; Stiegel y Shah, 1977a; Shah, 1979; Nauman y Buffham, 1983; Stegmüller, 1986).

A1.2. MODELO DE FLUJO CRUZADO DE DOS PARAMETROS

Este modelo se basa en suponer que la fase fluida se divide en dos fracciones: una estanca y otra en flujo pistón. En el caso de un lecho relleno, los posibles lugares que podrían presentar zonas estancas son: en el interior de las partículas de relleno, si éste es poroso, en los intersticios de las partículas y entre el relleno y la pared del reactor. Se considera que puede intercambiarse materia entre regiones del fluido estancas y en movimiento. Las ecuaciones diferenciales del modelo son:



-Para la fracción dinámica:

$$\Phi \frac{\partial c_d}{\partial t} + u_{Fd}\frac{\partial c_d}{\partial z'} + k(c_d - c_s) = 0 \qquad \text{(A1-5a)}$$

-Para la fracción estanca:

$$(1-\Phi)\ \frac{\partial c_s}{\partial t} - k\ (c_d - c_s) = 0 \qquad \text{(A1-5b)}$$

donde Φ es la fracción de fluido que escurre en flujo pistón y k es el coeficiente de transferencia de materia entre ambas fracciones; u_{Fd} es la velocidad media intersticial del fluido en circulación y c_d, c_s son las concentraciones de trazador en las fracciones móvil y estanca, respectivamente.

A1.3. MODELO DE FLUJO CRUZADO DE TRES PARAMETROS O DE FLUJO PISTON DISPERSO (PDE).

Este modelo fue desarrollado por van Swaaij et al (1969), y se basa en el mismo concepto que el modelo anterior pero suponiendo dispersión axial en la fracción móvil del fluido. Esto conduce a incluir en el balance de materia para la fracción dinámica un término que tiene en cuenta la dispersión axial de la misma.

Las ecuaciones básicas se obtienen de un balance de masa del trazador:

-Para la fracción dinámica:

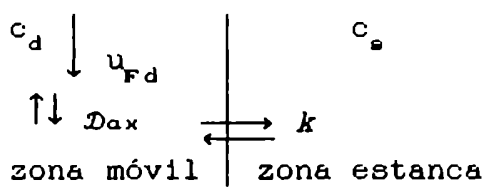
$$\mathcal{D}ax_d\ \frac{\partial^2 c_d}{(\partial z')^2} - u_{Fd}\ \frac{\partial c_d}{\partial z'} - \frac{k}{\varepsilon . h_{tF} . \phi}\ (c_d - c_s) = \frac{\partial c_d}{\partial t} \qquad \text{(A1-8a)}$$

-Para la fracción estanca:

$$-\ \frac{k}{\varepsilon . h_{tF} . \phi}\ (c_s - c_d) = \frac{\partial c_s}{\partial t} \qquad \text{(A1-8b)}$$

donde Φ, c_d, c_s, y k tienen el mismo significado que en el modelo anterior; ε es la porosidad del lecho y h_{tF} es la retención total del fluido.

Esquemáticamente puede representarse según la figura:



A1.4. MODELO DE TANQUES AGITADOS EN SERIE

En este modelo, el comportamiento fluidodinámico se representa por una serie de tanques perfectamente mezclados (Levenspiel, 1972). El grado de mezclado se caracteriza por el número de tanques de la serie; cuanto mayor es el número de tanques, menor es el mezclado del reactor. La expresión de la función densidad de distribución de tiempos de residencia se determina a partir de balances, considerando la inyección de una señal pulso y está dada por:

$$E(t) = \frac{N}{\tau_m} \left(\frac{N.t}{\tau_m}\right)^{N-1} \left[\frac{1}{(N-1)!}\right] . \; e^{-(N.\,t/\tau m)} \qquad \text{(A1-9)}$$

donde τ_m es el tiempo medio de residencia y N es el número de tanques de la serie.

APENDICE A2

METODO DE AJUSTE EN EL DOMINIO DEL TIEMPO REAL

Se considera que, a través de una experiencia de estimulo-respuesta, se dispone en forma numérica de la función densidad "E(t)" definida como la probabilidad por unidad de tiempo de que las partículas tengan un tiempo de residencia entre t y t+dt. Además, se supone que la fluidodinámica del sistema en estudio puede describirse de acuerdo a un determinado modelo matemático que define una función densidad de tiempos de residencia en forma analítica, la cual depende de los parámetros p_1, p_2,....

El ajuste en el dominio del tiempo real consiste en encontrar los parámetros que minimicen la suma de cuadrados de las diferencias entre los datos experimentales de la función densidad y los predichos por el modelo:

$$S(p_1,p_2,...) = \Sigma_{j=1}^{m} \left[E_{exp}(t_j) - E_{modelo}(t_j)\right]^2 \qquad (A2\text{-}1)$$

donde m es el número de puntos elegidos sobre los cuales se realiza el ajuste.

Este ajuste también puede llevarse a cabo cuando se tiene una señal impulso imperfecta, la cual consiste en la inyección de un pulso de trazador y su detección en dos posiciones aguas abajo. La señal medida en la primera posición corresponde al estímulo imperfecto y la medida en la segunda posición a su respuesta.

En este caso, en lugar de minimizar la suma de cuadrados de las diferencias entre las funciones densidad, el ajuste se realiza directamente entre las curvas de respuestas experimentales y teóricas.

$$S(p_1,p_2,...) = \Sigma_{j=1}^{m} \left[c_{out}^{e}(t_j) - c_{out}^{c}(t_j)\right]^2 \qquad (A2\text{-}2)$$

Las curvas de respuesta se evalúan según:

- Curva experimental:

Se toman directamente los datos de concentración de trazador medidos a la salida del reactor, $c^{\bullet}_{out}(t_i)$; i=1,....,n y n es el número de datos tomados.

- Curva teórica:

Se obtiene por convolución de la señal pulso imperfecta medida en la posición 1 y la función densidad del modelo matemático considerado, que depende de los parámetros p_1, p_2, ...

Si la concentración de trazador en la entrada del sistema es $c_{in}(t)$ y las partículas circulan a un caudal Q_P, el número de partículas que entran al sistema en un intervalo de tiempo (t´; t´+ dt´) es $Q_P.c_{in}(t')dt'$. Las partículas que salen del sistema en el intervalo de tiempo (t ; t+ dt) son las que corresponden a la fracción de las que ingresaron al sistema entre t´ y t´+ dt´ y tienen tiempo de residencia (t-t´), es decir: $Q_P.c_{in}(t')dt'.E(t-t')dt$. Por otra parte, el flujo total de salida en el intervalo (t ; t+ dt) es $Q_P.c_{out}(t)dt$ y está formado por las partículas que ingresaron al sistema antes de ese instante, es decir entre t´= -∞ y t´= t.

Luego:

$$Q_P.c_{out}(t)dt = Q_P.dt\int_{-\infty}^{t} c_{in}(t').E(t-t')dt' \qquad (A2\text{-}3)$$

$$c_{out}(t) = \int_{-\infty}^{t} c_{in}(t').E(t-t')dt' = \int_{-\infty}^{t} c_{in}(t-t').E(t')dt' \qquad (A2\text{-}4)$$

Si se la curva de concentración de trazador medida en la posición 1, $c^{\bullet}_{in}(t)$, y además, como en general se comienzan a medir tiempos desde t = 0 pues se considera que previamente el sistema no tenía ninguna partícula de trazador, sistema inicialmente relajado, se puede escribir:

$$c^{c}_{out}(t) = \int_{0}^{t} c^{\bullet}_{in}(t').E(t-t')dt' = \ldots$$

$$\ldots = \int_{0}^{t} c^{\bullet}_{in}(t-t').E(t')dt' = c^{\bullet}_{in}(t)*E(t) \qquad (A2\text{-}5)$$

donde E(t) es la función densidad del modelo descripta en término

de los parámetros p_1, p_2,...., "*", indica la operación de convolución.

El procedimiento anterior puede llevarse a cabo trabajando con las curvas de estímulo y respuesta normalizadas; en este caso, la función objetivo a minimizar en el dominio del tiempo en función de los parámetros p_1, p_2, ... es:

$$S(p_1, p_2, \ldots) = \Sigma_{j=1}^{m} \left[Y^{*}_{out}(t_j) - Y^{c}_{out}(t_j)\right]^2 \qquad \text{(A2-6)}$$

donde

$$Y^{*}_{out}(t_j) \quad \frac{c^{*}_{out}(t_j)}{\int_0^{\infty} c^{*}_{out}(t)\, dt} \cong \frac{c^{*}_{out}(t_j)}{\Sigma_{i=1}^{n} c^{*}_{out}(t_i)\, \Delta t_i} \qquad \text{(A2-7)}$$

y Δt_i es el intervalo de tiempo entre los datos experimentales adquiridos.

La integral $\int_0^{\infty} c^{*}_{out}(t)dt$ también se puede calcular a partir de los datos discretos por algún método numérico de integración distinto, por ejemplo, el método de Simpson.

Entonces,

$$Y^{c}_{out}(t) = \int_0^{t} Y^{*}_{in}(t').E(t-t')dt' = \ldots$$

$$\ldots = \int_0^{t} Y^{*}_{in}(t-t').E(t')dt' = Y^{*}_{in}(t)*E(t) \qquad \text{(A2-8)}$$

que, discretizando es:

$$Y^{c}_{out}(t_j) = \sum_{i=1}^{n(t_j)} Y^{*}_{in}(t_j-t_i)\; E(t_i)\; \Delta t_i \qquad \text{(A2-9)}$$

donde Y^{*}_{in} es equivalente a Y^{*}_{out} pero considerando la señal en la posición 1 y $n(t_j)$, el número de datos tomados desde t= 0 hasta t_j.

A2.1. SISTEMAS ABIERTOS

El procedimiento anterior, donde E(t) es la función densidad o función de DTR diferencial es estrictamente válido para sistemas

cerrados. Si el sistema es abierto, la función "E(t)" corresponde a la distribución de la respuesta a un transiente, que se denomina g(t).

Por definición, en sistemas abiertos, las partículas de fluído pueden ingresar al sistema en la entrada y volver a salir temporariamente de él. De la misma forma, a la salida, pueden reingresar temporariamente luego de haberlo abandonado por primera vez. El tiempo de residencia es la suma de los tiempos que las partículas permanecen efectivamente dentro del sistema. Por esta razón, la función g(t) no coincide con la DTR, E(t), pues el tiempo que se mide a la salida del reactor corresponde al tiempo total transcurrido entre la primera vez que las partículas ingresan al sistema y la última vez que salen del mismo, lo cual no es exactamente el tiempo de residencia.

A2.2. EVALUACION DE g(t) PARA EL MODELO DE DISPERSION AXIAL

Para el modelo de dispersión axial, la g(t) de un sistema uniformemente abierto ($\mathcal{D}ax_{in} = \mathcal{D}ax_{out} = \mathcal{D}ax$) es (Nauman y Buffham, 1983):

$$g(t) = \sqrt{\frac{Pe_F}{4.\Pi(t/\tau_m)^3}} \; exp\left\{\frac{-Pe_F[\,1-(t/\tau_m)^2]}{4\,(t/\tau_m)}\right\} \qquad (A2\text{-}10)$$

que, para valores altos del Pe_F (>16), coincide con la E(t) pues las diferencias entre las condiciones de contorno de los distintos sistemas dejan de ser importantes, ya que el mezclado axial se hace cada vez menor.

APENDICE A3

METODOS PARA EVALUAR LA SIGNIFICATIVIDAD DEL AGREGADO DE UN NUEVO PARAMETRO A UNA ECUACION DE REGRESION

A3.1. TEST "F" PARCIAL O SECUENCIAL

El efecto de una variable x_p en la determinación de una respuesta puede ser grande cuando la ecuación de regresión incluye sólo a x_p. Sin embargo, cuando la misma variable se introduce en la ecuación luego de otras variables, puede afectar muy poco la respuesta debido a que x_p puede estar altamente correlacionada con las otras variables ya incluídas. Cuando se realiza una regresión surge el interrogante de si fue útil o no la inclusión de ciertos términos en el modelo matemático considerado. Esta cuestión puede evaluarse utilizando el criterio del test F parcial o secuencial (Draper y Smith, 1981).

Este test considera la magnitud extra en la suma de cuadrados debida a la regresión que surge según que términos incluya o no el modelo. El cuadrado medio obtenido a partir de esta suma de cuadrados "extra" puede compararse con el estimador S^2_ν de σ^2 para establecer si es significativo. Si lo es, se incluyen los términos adicionales; en caso contrario, los mismos no tendrán una influencia significativa en la respuesta.

Si se consideran los siguientes dos modelos:

$$\hat{Y}_{2i} = \hat{B}_o + \hat{B}_1.X_{1i} + \ldots + \hat{B}_p.X_{pi} + \hat{B}_{p+1}.X_{(p+1)i} + E_i \qquad \text{(A3-1a)}$$

$$\hat{Y}_{1i} = \hat{B}_o + \hat{B}_1.X_{1i} + \ldots + \hat{B}_p.X_{pi} + E_i \qquad \text{(A3-1b)}$$

entonces, se puede calcular la suma de cuadrados extra como la suma de cuadrados de la regresión de la variable "p+1" sobre las restantes p variables independientes a partir de la suma de cuadrados residual de cada regresión:

$$\underbrace{\sum_i \left(\hat{Y}_{2i} - \hat{Y}_{1i}\right)^2}_{SC_{Reg(p+1/p)}} = \underbrace{\sum_i \left(\hat{Y}_{1i} - Y_{ij}\right)^2}_{SC_{Res(p)}} - \underbrace{\sum_i \left(Y_{ij} - \hat{Y}_{2i}\right)^2}_{SC_{Res(p+1)}} \qquad (A3\text{-}2)$$

Como $SC_{Res(p+1)}$ tiene n-(p+1) grados de libertad y la $SC_{Res(p)}$, n-p grados de libertad, la $SC_{Reg(p+1/p)}$ tiene 1 solo grado de libertad: (n-p) - (n-p-1).

Si los errores están normalmente distribuidos, el cuadrado medio extra, CM_{extra}, seguirá una distribución χ^2. En consecuencia, se puede comparar el CM_{extra} con el mejor estimador de σ^2 a través de un test F para evaluar la validez de la hipótesis:

$$H_0)\ B_{p+1} = 0 \qquad\qquad H_1)\ B_{p+1} \neq 0$$

Se determina un

$$F_{obs} = \frac{CM_{extra}}{CM_{Res(p+1)}} \sim F_{1,n-(p+1)}$$

si $F_{obs} > F_c$, la inclusión del parámetro "p+1" será estadísticamente significativa. A este tipo particular de test F se lo conoce con el nombre de "test F parcial de los B_i".

A3.1.1. TEST "F" PARCIAL APLICADO A LOS RESULTADOS DE PECLET OBTENIDOS EN AMBOS SENTIDOS DE OPERACION

Flujo descendente:

En este caso se regresionaron los resultados de número de Péclet obtenidos para el sistema aire-agua junto con los informados por Stegmüller (1986) (ecuación III-39). Los modelos lineales considerados fueron:

- regresión de 3 parámetros:

$$ln\,(Pe_L^P) = \alpha' + \beta\ ln\,(Re_L) + \gamma\ ln\,(Re_G)$$

- regresión de 2 parámetros:

$$ln\,(Pe_L^P) = \alpha' + \beta\ ln\,(Re_L)$$

y los resultados obtenidos:

$$SC_{Res(3)} = 3{,}21070 \qquad\qquad CM_{Res(3)} = 0{,}04792$$

$SC_{Res(2)} = 3,21072$

$SC_{Reg(3/2)} = 0,00002$ $\qquad CM_{extra} = 0,00002$

Luego: $\qquad F_{obs} = 0,00042 \quad <<< \quad F_{1,67,10\%} = 2,79$

en consecuencia, la influencia del caudal gaseoso no es estadísticamente significativa.

Flujo ascendente:

En este caso se regresionaron los resultados de número de Péclet obtenidos para todos los sistemas de fluidos y tamaños de partícula utilizados. Los modelos lineales considerados y los resultados obtenidos fueron:

- regresión de 4 parámetros:

$$ln\,(Pe_L^P) = \alpha' + \beta\ ln\,(Re_L) + \gamma\ ln\,(Re_G) + \delta\ ln\,(Ga_L)$$

Coeficientes de regresión:

$\alpha' = -0,582$

$\beta = 0,514$

$\gamma = -0,017$

$\delta = -0,140$

$SC_{Res(4)} = 81,1076$

$CM_{Res(4)} = 0,21067$

- regresión de 3 parámetros:

$$ln\,(Pe_L^P) = \alpha' + \beta\ ln\,(Re_L) + \delta\ ln\,(Ga_L)$$

Coeficientes de regresión:

$\alpha' = -0,539$

$\beta = 0,516$

$\delta = -0,146$

$SC_{Res(3)} = 81,1695$

Entonces:

$SC_{Reg(4/3)} = 0,0619$ $\qquad CM_{extra} = 0,0619$

$F_{obs} = 0,294 \quad <<< \quad F_{1,385,10\%} = 2,71$

Esto indica que el efecto del caudal de gas tampoco es significativo para flujo ascendente.

A3.2. ANALISIS DE LA COVARIANZA APLICADO AL CASO DE REGRESION MULTIPLE

La técnica del análisis de la covarianza se utiliza en casos en los cuales los datos deben analizarse por medio de una combinación de los métodos de regresión y análisis de la varianza (Bennet y Franklin, 1963).

Si se regresionan datos de una propiedad "y" con una o más variables independientes "x_i", pero los mismos se obtienen de diversas fuentes o pueden clasificarse de acuerdo a algún factor no considerado en la regresión, la estimación de los coeficientes de regresión puede estar afectada por dicho factor.

A partir de este análisis realizado sobre n_k clases distintas, por ejemplo resultados obtenidos con tres sistemas de fluidos diferentes, se puede determinar:

1) Si existe una relación entre la respuesta medida y las variables independientes consideradas, dentro de cada una de las n_k clases.
2) Si los coeficientes de las variables independientes de la regresión que represente la relación anterior, deben ser distintos para las distintas clases consideradas.
3) Si la regresión describe satisfactoriamente las observaciones o si es necesario considerar algún otro factor para representar la variación de las respuestas de las distintas clases.

Si el interés se centra en el tercer punto, la hipótesis a probar es que no existan diferencias entre las distintas clases consideradas. Para ésto es necesario calcular estimadores de la varianza y la covarianza a través de la suma de cuadrados total y de las sumas de cuadrados entre y dentro de las clases. Con la primera se obtienen estimadores de los coeficientes de la regresión múltiple cuando se ignora la clasificación y con la suma de

cuadrados dentro de las clases se obtienen estimadores de los coeficientes de una regresión múltiple promedio de las regresiones de cada clase. Luego, se obtiene una suma de cuadrados entre clases como la diferencia entre las anteriores. La tabla del análisis es:

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio
Entre clases	(n_k-1)	$SC_{ResD} - SC_{ResT} = SC_{Entre}$	$SC_{Entre}/(n_k-1)$
Dentro clases	$n_T-p-(n_k-1)$	$\Sigma_k\Sigma_i(Y_{ik}-\hat{Y}')^2) = SC_{ResD}$	$\frac{SC_{ResD}}{n_T-p-(n_k-1)}$
Total	n_T-p	$\Sigma_k\Sigma_i(Y_{ik}-\hat{Y})^2 = SC_{ResT}$	

Para evaluar si no hay diferencias entre clases después de la corrección por regresión, se compara el cuadrado medio entre clases con el estimador de la varianza, $CM_{Residual}$. El estadístico para comparar se calcula como:

$$F_{obs} = \frac{CM_{Entre}}{CM_{Residual}} \sim F_{(n_k-1,n_T-p)}$$

Se obtiene el valor observado y se busca en tablas el valor crítico para el nivel de significación elegido. Si $F_{obs} < F_c$, se acepta la hipótesis de que no existen diferencias entre clases y puede concluirse que la ecuación de regresión global provee una descripción satisfactoria de los datos para todas las clases. En este contexto, "satisfactoria" implica que la descripción no mejora significativamente si se ajustan los datos de cada clase en forma individual.

La aplicación de este análisis sobre la regresión linealizada de los datos de saturación total de líquido:

$$ln\,(\beta_{tL}) = \alpha' + \beta\ ln\,(Re_L) + \gamma\ ln\,(Re_G)$$

considerando como clases los resultados obtenidos utilizando el sistema aire-agua y los sistemas aire-soluciones de azúcar condujo a los siguientes resultados:

- Estimadores de los coeficientes de la regresión global:

$$\alpha' = -0,63$$
$$\beta = 0,120$$
$$\gamma = -0,100$$

- Estimadores de los coeficientes de la regresión media dentro de las clases:

$$\alpha' = -0,64$$
$$\beta = 0,124$$
$$\gamma = -0,099$$

- Estimador de la varianza residual (386 grados de libertad):

$$SC_{ResT} = 4,62 \longrightarrow CM_{Residual} = 0,012$$

- Estimador del cuadrado medio entre clases:

$$SC_{Entre} = 0,016 \longrightarrow CM_{Entre} = 0,016$$

- Estadístico de prueba:

$$F_{obs} = 1,33$$

- Valor crítico de la tabla de distribución de Fischer para un nivel de significación del 10%:

$$F_c = F_{1,386,10\%} = 2,71$$

Como $F_{obs} < F_c$, se concluye que las diferencias entre las clases consideradas no son estadísticamente significativas. En consecuencia, se pueden correlacionar todos los datos en conjunto.

APENDICE A4

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

Flujo descendente - Sistema agua-aire; d_P = 0,50cm				
Re_L	Re_G	h_{tL}	Pe_L^{p1}	Pe_L^{p2}
15,6	2,2	0,11	0,18	0,35
15,6	2,2	0,11	0,21	0,35
15,6	2,2	0,11	0,24	0,33
15,6	6,5	0,11	0,26	0,49
15,6	6,5	0.11	0,20	0,52
15,6	6,5	0,11	0,34	0,57
15,6	6,5	0,11	0,20	0,49
15,6	14,4	0,11	0,24	0,52
15,6	14,4	0,11	0,31	0,54
15,6	14,4	0,11	0,25	0,54
15,6	24,4	0,11	0,28	0,54
15,6	24,4	0,11	0,32	0,58
15,6	24,4	0,11	0,32	0,57
24,5	2,2	0,13	0,37	0,46
24,5	2,2	0,13	0,37	0,45
24,5	2,2	0,13	0,32	0,42
24,5	6,5	0,13	0,31	0,36
24,5	6,5	0.13	0,31	0,36
24,5	6,5	0,13	0,32	0,41
24,5	14,4	0,13	0,39	0,39
24,5	14,4	0,13	0,31	0,39
24,5	24,4	0,14	0,16	0,47
24,5	24,4	0,14	0,18	0,50
24,5	24,4	0,14	0,17	0,46
34,2	6,5	0,16	0,46	0,60
34,2	6,5	0,16	0,46	0,63
34,2	6,5	0,16	0,46	0,62
34,2	6,5	0,16	0,43	0,63
34,2	14,4	0,16	0,33	0,58
34,2	14,4	0,16	0,38	0,57
34,2	14,4	0,16	0,27	0,58
34,2	14,4	0,16	0,52	0,60
34,2	24,4	0,16	0,40	0,63
34,2	24,4	0,16	0,44	0,65

Pe_L^{p1}: número de Péclet de partícula calculado por el método de momentos.

Pe_L^{p2}: número de Péclet de partícula calculado por ajuste en el dominio del tiempo.

Flujo descendente - Sistema agua-aire; d_P = 0,50cm				
Re_L	Re_G	h_{tL}	λ	Φ
15,6	6,5	0,13	0,064	0,70
15,6	6,5	0,13	0,073	0,70
15,6	6,5	0,13	0,067	0,70
15,6	11,8	0,13	0,072	0,71
15,6	11,8	0,12	0,075	0,71
15,6	11,8	0,12	0,089	0,72
15,6	14,4	0,12	0,078	0,73
15,6	14,4	0,12	0,082	0,73
15,6	14,4	0,12	0,080	0,73
15,6	19,0	0,12	0,065	0,74
15,6	19,0	0,12	0,065	0,74
15,6	19,0	0,12	0,065	0,74
15,6	22,8	0,13	0,074	0,67
15,6	22,8	0,13	0,064	0,69
15,6	27,3	0,12	0,071	0,74
15,6	27,3	0,12	0,068	0,74
15,6	27,3	0,12	0,079	0,74
24,5	6,5	0,15	0,070	0,77
24,5	6,5	0,14	0,078	0,77
24,5	6,5	0,15	0,140	0,71
24,5	6,5	0,15	0,136	0,71
24,5	10,8	0,14	0,129	0,73
24,5	10,8	0,15	0,132	0,72
24,5	10,8	0,14	0,141	0,72
24,5	14,4	0,15	0,124	0,74
24,5	14,4	0,15	0,138	0,72
24,5	14,4	0,14	0,137	0,72
24,5	14,4	0,14	0,131	0,72
24,5	20,1	0,14	0,140	0,71
24,5	20,1	0,14	0,136	0,73
24,5	24,4	0,14	0,150	0,72
24,5	24,4	0,14	0,066	0,78
24,5	24,4	0,14	0,066	0,78
24,5	27,3	0,14	0,126	0,71
24,5	27,3	0,14	0,121	0,70
24,5	27,3	0,15	0,116	0,72

Flujo descendente - Sistema agua-aire; d_P = 0,50cm				
Re_L	Re_G	h_{tL}	Λ	Φ
34,2	6,5	0,16	0,069	0,81
34,2	6,5	0,16	0,069	0,82
34,2	6,5	0,16	0,069	0,82
34,2	10,8	0,15	0,070	0,84
34,2	10,8	0,16	0,067	0,82
34,2	10,8	0,16	0,067	0,82
34,2	14,4	0,16	0,066	0,81
34,2	14,4	0,16	0,144	0,77
34,2	18,4	0,16	0,158	0,75
34,2	18,4	0,16	0,068	0,80
34,2	21,3	0,15	0,111	0,82
34,2	21,3	0,16	0,068	0,80
34,2	21,3	0,15	0,183	0,74
34,2	24,4	0,15	0,070	0,84
34,2	24,4	0,15	0,067	0,85
34,2	24,4	0,15	0,069	0,85
34,2	26,9	0,15	0,082	0,80
34,2	26,9	0,15	0,174	0,76
34,2	26,9	0,15	0,187	0,76

Flujo ascendente - Sistema agua-aire; d_P = 0,50cm.					
Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
1	21.70	1.20	0.60	0.31	0.77
2	21.70	1.20	0.57	0.31	0.77
3	21.70	1.20	0.59	0.31	0.77
4	21.70	2.50	0.59	0.30	0.75
5	21.70	2.50	0.57	0.30	0.75
6	21.70	2.50	0.54	0.30	0.75
7	21.70	4.50	0.55	0.28	0.70
8	21.70	4.50	0.57	0.28	0.70
9	21.70	4.50	0.54	0.28	0.70
10	21.70	5.90	0.62	0.27	0.68
11	21.70	5.90	0.59	0.27	0.68
12	21.70	5.90	0.58	0.27	0.68
13	21.70	7.00	0.60	0.27	0.68
14	21.70	7.00	0.56	0.26	0.65
15	21.70	7.00	0.59	0.27	0.68
16	21.70	8.30	0.61	0.27	0.68
17	21.70	8.30	0.60	0.27	0.68
18	21.70	8.30	0.58	0.26	0.65
19	21.70	8.30	0.63	0.26	0.65
20	21.70	10.00	0.66	0.25	0.63
21	21.70	10.00	0.55	0.25	0.63
22	21.70	10.00	0.58	0.25	0.63
23	21.70	10.00	0.61	0.25	0.63
24	21.70	11.60	0.56	0.24	0.60
25	21.70	11.60	0.63	0.24	0.60
26	21.70	11.60	0.57	0.24	0.60
27	21.70	11.60	0.58	0.24	0.60
28	21.70	11.60	0.59	0.24	0.60
29	21.70	12.90	0.55	0.23	0.58
30	21.70	12.90	0.66	0.23	0.58
31	21.70	12.90	0.62	0.23	0.58
32	21.70	12.90	0.57	0.24	0.60
33	43.30	2.50	0.77	0.30	0.75
34	43.30	2.50	0.80	0.30	0.75
35	43.30	2.50	0.73	0.30	0.75
36	43.30	2.50	0.76	0.30	0.75

Flujo ascendente - Sistema agua-aire; d_p = 0,50cm.					
Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^p	h_{tL}	β_{tL}
37	43.30	2.50	0.75	0.32	0.80
38	43.30	2.50	0.79	0.31	0.77
39	43.30	4.30	0.66	0.27	0.68
40	43.30	4.30	0.72	0.28	0.70
41	43.30	4.30	0.66	0.27	0.68
42	43.30	4.30	0.64	0.28	0.70
43	43.30	4.30	0.62	0.28	0.70
44	53.00	1.20	0.59	0.35	0.87
45	53.00	1.20	0.57	0.34	0.85
46	53.00	1.20	0.63	0.34	0.85
47	53.00	1.20	0.58	0.34	0.85
48	53.00	1.20	0.60	0.34	0.85
49	53.00	2.30	0.77	0.33	0.83
50	53.00	2.30	0.61	0.33	0.83
51	53.00	2.30	0.66	0.33	0.83
52	53.00	2.30	0.67	0.34	0.85
53	53.00	2.30	0.73	0.33	0.83
54	53.00	4.30	0.68	0.32	0.80
55	53.00	4.30	0.69	0.32	0.80
56	53.00	4.30	0.68	0.32	0.80
57	53.00	5.80	0.70	0.31	0.77
58	53.00	5.80	0.69	0.31	0.77
59	53.00	5.80	0.71	0.31	0.77
60	53.00	6.80	0.70	0.30	0.75
61	53.00	6.80	0.65	0.30	0.75
62	53.00	6.80	0.72	0.30	0.75
63	53.00	6.80	0.67	0.30	0.75
64	53.00	8.00	1.02	0.26	0.65
65	53.00	8.00	0.86	0.26	0.65
66	53.00	8.00	1.06	0.26	0.65
67	53.00	8.00	0.93	0.26	0.65
68	53.00	9.90	0.95	0.25	0.63
69	53.00	9.90	1.10	0.25	0.63
70	53.00	9.90	1.05	0.25	0.63
71	53.00	9.90	1.12	0.25	0.63
72	53.00	9.90	1.10	0.25	0.63
73	53.00	11.20	0.95	0.24	0.60
74	53.00	11.20	0.99	0.24	0.60

Flujo ascendente - Sistema agua-aire; d_P = 0,50cm.					
Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
75	53.00	11.20	0.96	0.24	0.60
76	53.00	11.20	0.97	0.24	0.60
77	53.00	11.20	1.08	0.24	0.60
78	75.80	1.20	0.87	0.33	0.83
79	75.80	1.20	0.87	0.33	0.83
80	75.80	1.20	0.75	0.32	0.80
81	75.80	1.20	1.04	0.33	0.83
82	75.80	2.30	0.91	0.32	0.80
83	75.80	2.30	0.95	0.32	0.80
84	75.80	2.30	0.92	0.32	0.80
85	75.80	2.30	1.01	0.32	0.80
86	75.80	4.20	1.07	0.30	0.75
87	75.80	4.20	1.09	0.29	0.72
88	75.80	4.20	1.23	0.29	0.72
89	75.80	4.20	1.17	0.30	0.75
90	75.80	4.20	1.07	0.29	0.72
91	75.80	5.70	1.16	0.29	0.72
92	75.80	5.70	1.10	0.29	0.72
93	75.80	5.70	1.20	0.28	0.70
94	75.80	5.70	1.11	0.29	0.72
95	75.80	6.70	1.11	0.29	0.72
96	75.80	6.70	1.03	0.29	0.72
97	75.80	6.70	0.99	0.29	0.72
98	75.80	6.70	0.97	0.29	0.72
99	75.80	6.70	1.11	0.29	0.72
100	75.80	6.70	0.97	0.29	0.72
101	75.80	7.80	1.04	0.27	0.68
102	75.80	7.80	1.10	0.27	0.68
103	75.80	7.80	1.02	0.27	0.68
104	75.80	7.80	1.17	0.27	0.68
105	75.80	7.80	1.14	0.27	0.68
106	75.80	9.70	1.23	0.26	0.65
107	75.80	9.70	1.10	0.26	0.65
108	75.80	9.70	1.14	0.26	0.65
109	75.80	9.70	1.08	0.26	0.65
110	75.80	9.70	1.02	0.26	0.65
111	75.80	9.70	1.13	0.26	0.65
112	75.80	11.00	1.11	0.25	0.63

Flujo ascendente - Sistema agua-aire; d_P = 0,50cm.					
Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
113	75.80	11.00	1.06	0.25	0.63
114	75.80	11.00	1.03	0.25	0.63
115	75.80	11.00	1.04	0.25	0.63
116	75.80	11.00	1.18	0.25	0.63
117	75.80	11.00	1.01	0.25	0.63
118	75.80	11.00	1.06	0.25	0.63
119	75.80	11.00	1.05	0.25	0.63
120	108.30	2.30	1.09	0.31	0.77
121	108.30	2.30	1.04	0.31	0.77
122	108.30	2.30	1.13	0.31	0.77
123	108.30	2.30	1.15	0.31	0.77
124	108.30	2.30	1.02	0.32	0.80
125	108.30	3.30	1.16	0.30	0.75
126	108.30	3.30	1.09	0.31	0.77
127	108.30	3.30	1.19	0.30	0.75
128	108.30	3.30	1.17	0.30	0.75
129	108.30	3.30	1.04	0.31	0.77
130	108.30	3.30	1.02	0.31	0.77
131	108.30	4.30	1.10	0.29	0.72
132	108.30	4.30	1.19	0.29	0.72
133	108.30	4.30	1.28	0.29	0.72
134	108.30	4.30	1.16	0.29	0.72

Flujo ascendente - Sistema aire-solución de azúcar de μ_L = 3,0cp; dp = 0,50cm.

Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
135	5.20	1.20	0.19	0.22	0.55
136	5.20	1.20	0.20	0.22	0.55
137	5.20	1.20	0.28	0.22	0.55
138	5.30	2.50	0.19	0.19	0.48
139	5.30	2.50	0.15	0.19	0.48
140	5.30	2.50	0.14	0.20	0.50
141	5.30	4.80	0.11	0.20	0.50
142	5.30	4.80	0.09	0.21	0.52
143	5.30	4.80	0.10	0.19	0.48
144	5.30	7.00	0.09	0.16	0.40
145	5.30	7.00	0.11	0.16	0.40
146	5.30	7.00	0.10	0.16	0.40
147	5.30	9.20	0.10	0.16	0.40
148	5.30	9.20	0.11	0.15	0.37
149	10.80	1.20	0.24	0.28	0.70
150	10.80	1.20	0.31	0.28	0.70
151	10.80	1.20	0.33	0.28	0.70
152	10.80	1.20	0.23	0.28	0.70
153	10.80	2.50	0.23	0.23	0.58
154	10.80	2.50	0.22	0.24	0.60
155	10.80	2.50	0.27	0.24	0.60
156	10.80	2.50	0.26	0.25	0.63
157	10.80	4.70	0.15	0.22	0.55
158	10.80	4.70	0.14	0.22	0.55
159	10.80	4.70	0.16	0.22	0.55
160	10.80	4.70	0.15	0.22	0.55
161	10.80	6.90	0.18	0.22	0.55
162	10.80	6.90	0.19	0.20	0.50
163	10.80	6.90	0.23	0.19	0.48
164	10.80	6.90	0.21	0.19	0.48
165	10.80	6.90	0.22	0.21	0.52
166	10.80	6.90	0.13	0.20	0.50
167	10.80	9.00	0.11	0.22	0.55
168	10.80	9.00	0.12	0.21	0.52
169	10.80	9.00	0.09	0.20	0.50
170	18.10	1.20	0.32	0.28	0.70

Flujo ascendente - Sistema aire-solución de azúcar de μ_L = 3,0cp; d_P = 0,50cm.

Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
171	18.10	1.20	0.31	0.28	0.70
172	18.10	1.20	0.16	0.29	0.72
173	18.10	1.20	0.24	0.29	0.72
174	18.10	1.20	0.44	0.28	0.70
175	18.10	2.50	0.21	0.25	0.63
176	18.10	2.50	0.30	0.24	0.60
177	18.10	2.50	0.35	0.24	0.60
178	18.10	2.50	0.17	0.25	0.63
179	18.10	2.50	0.26	0.25	0.63
180	18.10	2.50	0.26	0.26	0.65
181	18.10	2.50	0.23	0.27	0.68
182	18.10	2.50	0.21	0.26	0.65
183	18.10	4.70	0.16	0.22	0.55
184	18.10	4.70	0.19	0.22	0.55
185	18.10	4.70	0.37	0.22	0.55
186	18.10	4.70	0.14	0.24	0.60
187	18.10	6.80	0.28	0.20	0.50
188	18.10	6.80	0.24	0.21	0.52
189	18.10	6.80	0.27	0.21	0.52
190	18.10	6.80	0.31	0.21	0.52
191	18.10	6.80	0.27	0.21	0.52
192	18.10	8.70	0.29	0.20	0.50
193	18.10	8.70	0.21	0.20	0.50
194	18.10	8.70	0.24	0.20	0.50
195	18.10	8.70	0.23	0.19	0.48
196	18.10	8.70	0.27	0.19	0.48
197	18.10	8.70	0.23	0.20	0.50
198	36.60	1.20	0.31	0.32	0.80
199	36.60	1.20	0.22	0.32	0.80
200	36.60	1.20	0.34	0.32	0.80
201	36.60	1.20	0.39	0.33	0.83
202	36.60	1.20	0.38	0.32	0.80
203	36.60	1.20	0.38	0.31	0.77
204	36.60	2.50	0.49	0.28	0.70
205	36.60	2.50	0.42	0.30	0.75
206	36.60	2.50	0.48	0.30	0.75

Flujo ascendente - Sistema aire-solución de azúcar de μ_L = 3,0cp; dp = 0,50cm.

Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
207	36.60	2.50	0.67	0.30	0.75
208	36.60	4.60	0.35	0.27	0.68
209	36.60	4.60	0.49	0.26	0.65
210	36.60	4.60	0.46	0.27	0.68
211	36.60	6.50	0.62	0.24	0.60
212	36.60	6.50	0.56	0.24	0.60
213	55.70	1.20	0.62	0.35	0.87
214	55.70	1.20	0.74	0.35	0.87
215	55.70	1.20	0.74	0.34	0.85
216	55.70	2.40	0.68	0.32	0.80
217	55.70	2.40	0.78	0.32	0.80
218	55.70	2.40	0.77	0.34	0.85
219	55.70	4.50	0.70	0.29	0.72
220	55.70	4.50	0.61	0.30	0.75
221	55.70	4.50	0.59	0.30	0.75
222	55.70	4.50	0.73	0.29	0.72
223	55.70	4.50	0.76	0.28	0.70
224	55.70	6.40	0.47	0.28	0.70
225	55.70	6.40	0.46	0.28	0.70
226	55.70	6.40	0.32	0.29	0.72

Flujo ascendente - Sistema aire-solución de azúcar de μ_L = 5,5cp; dp = 0,50cm.

Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
227	3.30	1.60	0.27	0.31	0.77
228	3.30	1.60	0.17	0.30	0.75
229	3.30	1.60	0.23	0.29	0.72
230	3.30	1.60	0.31	0.29	0.72
231	3.30	2.80	0.37	0.27	0.68
232	3.30	2.80	0.18	0.28	0.70
233	3.30	2.80	0.43	0.27	0.68
234	3.30	2.80	0.46	0.28	0.70
235	3.30	4.10	0.15	0.28	0.70
236	3.30	4.10	0.18	0.27	0.68
237	3.30	4.10	0.35	0.25	0.63
238	3.30	6.40	0.26	0.25	0.63
239	3.30	6.40	0.21	0.24	0.60
240	3.30	6.40	0.33	0.25	0.63
241	3.30	6.40	0.23	0.24	0.60
242	3.30	8.60	0.45	0.23	0.58
243	3.30	8.60	0.17	0.23	0.58
244	3.30	12.10	0.21	0.21	0.52
245	3.30	12.10	0.53	0.21	0.52
246	3.30	12.10	0.16	0.22	0.55
247	3.30	12.10	0.35	0.21	0.52
248	6.70	1.60	0.39	0.29	0.72
249	6.70	1.60	0.28	0.30	0.75
250	6.70	1.60	0.29	0.30	0.75
251	6.70	1.60	0.49	0.29	0.72
252	6.70	2.80	0.35	0.28	0.70
253	6.70	2.80	0.50	0.28	0.70
254	6.70	2.80	0.44	0.29	0.72
255	6.70	4.00	0.80	0.26	0.65
256	6.70	4.00	0.34	0.24	0.60
257	6.70	4.00	0.48	0.27	0.68
258	6.70	6.20	0.57	0.23	0.58
259	6.70	6.20	0.61	0.23	0.58
260	6.70	6.20	0.73	0.24	0.60
261	6.70	6.20	0.53	0.24	0.60
262	6.70	8.40	0.55	0.24	0.60
263	6.70	8.40	0.62	0.20	0.50
264	6.70	8.40	0.54	0.24	0.60

Flujo ascendente - Sistema aire-solución de azúcar de μ_L = 5,5cp; dp = 0,50cm.

Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^p	h_{tL}	β_{tL}
265	6.70	8.40	0.57	0.20	0.50
266	6.70	11.40	0.20	0.25	0.63
267	6.70	11.40	0.39	0.24	0.60
268	6.70	11.40	0.39	0.21	0.52
269	11.40	1.60	0.37	0.29	0.72
270	11.40	1.60	0.44	0.30	0.75
271	11.40	1.60	0.27	0.31	0.77
272	11.40	1.60	0.55	0.31	0.77
273	11.40	2.70	0.36	0.28	0.70
274	11.40	2.70	0.41	0.29	0.72
275	11.40	2.70	0.32	0.28	0.70
276	11.40	2.70	0.52	0.28	0.70
277	11.40	4.00	0.43	0.27	0.68
278	11.40	4.00	0.43	0.28	0.70
279	11.40	4.00	0.53	0.27	0.68
280	11.40	4.00	0.30	0.28	0.70
281	11.40	4.00	0.35	0.25	0.63
282	11.40	6.10	0.38	0.26	0.65
283	11.40	6.10	0.47	0.26	0.65
284	11.40	6.10	0.69	0.26	0.65
285	11.40	8.20	0.41	0.26	0.65
286	11.40	8.20	0.20	0.28	0.70
287	17.10	1.50	0.39	0.31	0.77
288	17.10	1.50	0.41	0.29	0.72
289	17.10	1.50	0.94	0.31	0.77
290	17.10	1.50	0.91	0.32	0.80
291	17.10	1.50	0.69	0.32	0.80
292	17.10	2.70	0.72	0.31	0.77
293	17.10	2.70	0.66	0.32	0.80
294	17.10	2.70	0.44	0.30	0.75
295	17.10	4.60	0.38	0.26	0.65
296	17.10	6.50	0.99	0.26	0.65
297	17.10	6.50	0.24	0.29	0.72
298	29.00	1.40	0.51	0.36	0.90
299	29.00	1.40	0.55	0.36	0.90
300	29.00	1.40	0.58	0.36	0.90
301	29.00	1.40	0.56	0.35	0.87
302	29.00	1.40	0.44	0.36	0.90

Flujo ascendente - Sistema aire-solución de azúcar de μ_L = 3,0cp; dp = 0,50cm.

Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
303	29.00	2.60	0.76	0.33	0.83
304	29.00	2.60	0.60	0.34	0.85
305	29.00	3.80	0.53	0.33	0.83
306	29.00	3.80	0.68	0.31	0.77
307	29.00	3.80	0.67	0.32	0.80
308	29.00	5.10	0.68	0.29	0.72
309	29.00	5.10	0.86	0.28	0.70
310	29.00	5.10	0.84	0.29	0.72
311	29.00	5.10	0.70	0.28	0.70

Flujo ascendente - Sistema agua-aire; d_P = 1,67cm.					
Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
312	647.91	47.25	1.93	0.40	0.85
313	647.91	47.25	1.12	0.37	0.79
314	647.91	47.25	1.72	0.39	0.83
315	647.91	47.25	1.03	0.40	0.85
316	647.91	39.51	1.03	0.42	0.89
317	647.91	39.51	1.77	0.42	0.89
318	647.91	39.51	1.55	0.41	0.87
319	647.91	39.51	0.83	0.42	0.89
320	647.91	39.51	0.75	0.43	0.91
321	647.91	32.48	0.99	0.43	0.91
322	647.91	32.48	0.82	0.42	0.89
323	647.91	25.06	0.70	0.45	0.96
324	647.91	25.06	1.31	0.44	0.94
325	647.91	25.06	1.02	0.46	0.98
326	647.91	17.38	1.48	0.45	0.96
327	647.91	17.38	1.34	0.46	0.98
328	647.91	17.38	1.66	0.46	0.98
329	412.10	45.63	0.97	0.33	0.70
330	412.10	45.63	0.78	0.33	0.70
331	412.10	45.63	0.72	0.33	0.70
332	412.10	45.63	1.22	0.32	0.68
333	412.10	39.02	1.06	0.33	0.70
334	412.10	39.02	0.86	0.33	0.70
335	412.10	39.02	1.07	0.32	0.68
336	412.10	32.84	0.78	0.36	0.77
337	412.10	32.84	0.75	0.35	0.74
338	412.10	32.84	0.98	0.35	0.74
339	412.10	25.34	0.73	0.36	0.77
340	412.10	25.34	1.06	0.37	0.79
341	412.10	25.34	0.63	0.36	0.77
342	412.10	25.34	0.83	0.35	0.74
343	412.10	17.38	0.73	0.38	0.81
344	412.10	17.38	0.86	0.39	0.83
345	412.10	17.38	1.33	0.37	0.79
346	412.10	17.38	1.34	0.39	0.83
347	412.10	17.38	1.11	0.37	0.79
348	412.10	11.67	0.93	0.42	0.89
349	412.10	11.67	1.20	0.41	0.87
350	412.10	11.67	0.79	0.42	0.89

Flujo ascendente - Sistema agua-aire; d_P = 1,67cm.					
Corrida número	Re_L	Re_G	Pe_L^P	h_{tL}	β_{tL}
351	412.10	3.57	1.46	0.45	0.96
352	412.10	3.57	1.38	0.45	0.96
353	412.10	3.57	1.12	0.45	0.96
354	412.10	3.57	1.23	0.45	0.96
355	412.10	3.57	1.46	0.45	0.96
356	349.59	48.21	0.80	0.38	0.81
357	349.59	48.21	0.51	0.37	0.79
358	349.59	48.21	0.73	0.38	0.81
359	349.59	40.14	0.48	0.40	0.85
360	349.59	40.14	0.60	0.40	0.85
361	349.59	40.14	0.27	0.40	0.85
362	349.59	40.14	0.65	0.38	0.81
363	349.59	32.93	0.71	0.40	0.85
364	349.59	25.06	0.89	0.39	0.83
365	349.59	25.06	0.50	0.41	0.87
366	349.59	25.06	0.49	0.41	0.87
367	349.59	25.06	0.45	0.41	0.87
368	349.59	17.38	0.98	0.44	0.94
369	349.59	17.38	0.63	0.44	0.94
370	349.59	17.38	0.86	0.43	0.91
371	349.59	17.38	0.52	0.44	0.94
372	349.59	17.38	0.60	0.44	0.94
373	349.59	11.67	0.57	0.47	1.00
374	349.59	11.67	0.48	0.46	0.98
375	195.41	48.46	1.01	0.32	0.68
376	195.41	48.46	0.59	0.32	0.68
377	195.41	40.14	0.48	0.33	0.70
378	195.41	25.42	0.75	0.36	0.77
379	195.41	25.42	0.93	0.35	0.74
380	195.41	17.48	0.28	0.36	0.77
381	195.41	17.48	0.31	0.38	0.81
382	195.41	11.67	0.38	0.40	0.85
383	195.41	11.67	0.25	0.39	0.83
384	195.41	11.67	0.29	0.41	0.87
385	195.41	3.57	0.43	0.45	0.96
386	195.41	3.57	0.42	0.45	0.96
387	195.41	3.57	0.54	0.44	0.94
388	195.41	3.57	0.38	0.45	0.96
389	195.41	3.57	0.48	0.45	0.96

NOMENCLATURA

A : área externa

a_{GS} : área interfasial gas-sólido por unidad de volumen de reactor

a_{LG} : área interfasial gas-líquido por unidad de volumen de reactor

a_{LS} : área interfasial líquido-sólido por unidad de volumen de reactor

a_p : área externa de partícula por unidad de volumen de partícula

a_p : área externa de partícula por unidad de volumen de reactor

$Bi_G = \dfrac{H.k_G.a_{GS}}{\mathcal{D}_{ef}.a_p^2}$: número de Biot para la transferencia de materia gas-sólido

$Bi_G' = \dfrac{H.k_G'.a_{LG}}{\mathcal{D}_{ef}.a_p^2}$: número de Biot para la transferencia de materia gas-líquido (en la fase gaseosa)

$Bi_L' = \dfrac{k_L'.a_{LG}}{\mathcal{D}_{ef}.a_p^2}$: número de Biot para la transferencia de materia gas-líquido (en la fase líquida)

$Bi_L = \dfrac{k_L.a_{LS}}{\mathcal{D}_{ef}.a_p^2}$: número de Biot para la transferencia de materia líquido-sólido

Bi_{LG} : número de Biot para la transferencia de materia global gas-líquido-sólido

C : concentración (adimensional)

c : concentración (dimensional)

C^A : concentración definida según la ecuación (VI-9) ó (VI-11)

C^o : concentración definida según la ecuación (VI-6)

C^∞ : concentración definida según la ecuación (VI-7) ó (VI-8)

$\mathcal{D}$: coeficiente de difusión

$Da = \dfrac{k.u_o}{Z}$: número de Damköhler

Da^G : número de Damköhler definido según la ecuación (VI-17a)

$\mathcal{D}ax$: coeficiente de dispersión axial

d_c : diámetro interno

d_e : diámetro equivalente al de una esfera de igual superficie

d_P : diámetro de partícula

$Eö = \frac{\rho_L \cdot g \cdot d_P^2}{\sigma_L}$:número de Eötvos

F : factor de peso

f : fracción de mojado externa

f_i : fracción de mojado interna del catalizador

$Fr = \frac{u_o^2}{g \cdot d_P}$: número de Froude

G : flujo másico de gas

g : aceleración de la gravedad

$Ga = \frac{d_P^3 \cdot \rho^2 \cdot g}{\mu^2}$: número de Galileo

H : constante de Henry

h : holdup o retención

k : constante cinética

k : parámetro característico del modelo de flujo cruzado

k_G : coeficiente de transferencia de materia gas-sólido

k_G' : coeficiente de transferencia de materia gas-líquido (en la fase gaseosa)

K_{LG} : coeficiente global de transferencia de materia

k_L' : coeficiente de transferencia de materia gas-líquido (en la fase líquida)

k_L : coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido

L : flujo másico de líquido

l : longitud característica

LHSV : velocidad espacial horaria de líquido

M : relación de la concentración del reactivo gaseoso en la fase líquida en la alimentación respecto de su solubilidad

n : dirección normal

N : parámetro característico del modelo de tanques agitados en serie.

P : presión

$Pe = \frac{u_o \cdot Z}{\mathcal{D}ax}$: número de Peclet

Q : caudal volumétrico

R : constante universal de los gases

r : aporte de la zona correspondiente a la velocidad de reacción global

R_c : factor definido por la ecución (VI-15)

R_{CM} : relación entre las concentraciones evaluadas considerando el modelo de mezclado perfecto y de flujo pistón

R_{DA} : relación definida por la ecuación (V-12)

$Re = \frac{u_o . \rho . d_P}{\mu}$: número de Reynolds

R_g : relación de concentraciones entre reactivos de fase gaseosa y líquida

R_R : relación definida por la ecuación (V-13)

r_v : velocidad de reacción por unidad de volumen del reactor

R_v : velocidad de reacción promedio

$Sc = \frac{\rho . \mu}{\mathcal{D}}$: número de Schmidt

$Sh = \frac{k_L . d_P}{\mathcal{D}_L}$: número de Sherwood para la transferencia líquido-sólido.

T : temperatura

t : tiempo (dimensional)

u : velocidad

u_o : velocidad superficial

V : volumen

$We = \frac{\rho . u_o^2 . d_P}{\sigma}$: número de Weber

X : concentración adimensional de trazador en el primer punto de detección

Y : concentración adimensional de trazador en el segundo punto de detección

Y_{Ao} : parámetro definido en la ecuación (VI-17c)

Z : longitud del reactor

z : coordenada axial (adimensional)

z' : coordenada axial (dimensional)

Letras griegas

β : saturación

δ : relación entre la concentración de salida considerando el Pe_c respecto de la de flujo pistón

δ_L : saturación reducida del líquido.

ΔP : pérdida de carga

ΔP_{LG} : pérdida de carga en un reactor relleno con flujo bifásico

ε : porosidad del lecho

Φ : parámetro característico del modelo de flujo cruzado.

ϕ : módulo de Thiele

η : factor de efectividad

$\bar{\eta}$: factor de efectividad global para partículas totalmente cubiertas por líquido o gas

η_f : factor de efectividad modificado por la fracción de mojado externa

η_o : parámetro definido en la ecuación (VI-17b)

η_T : factor de efectividad global

ψ : parámetro definido en la Tabla (II-1b)

μ : viscosidad

ν : viscosidad cinemática

ν_b : coeficiente estequiométrico

θ : tiempo (adimensional)

ρ : densidad

σ : tensión superficial

τ_m : tiempo medio de residencia.

Subíndices

A : reactivo A (originalmente en fase gaseosa)

app : aparente

B : reactivo B (originalmente en fase líquida)

c : crítico

d : dinámico

D : zona seca

e : experimental

ef : efectivo

$_{ext}$: externo

$_{f}$: final

$_{F}$: fase

$_{G}$: fase gaseosa

$_{i}$: interfase gas-líquida

$_{in}$: a la entrada

$_{int}$: interno

$_{L}$: fase líquida

$_{out}$: a la salida

$_{p}$: partícula

$_{s}$: superficie de la pastilla

$_{t}$: total

$_{v}$: del agua

$_{W}$: zona mojada

Supraíndices

^{c} : calculada

^{d} : dinámico

^{e} : experimental

^{f} : valor de salida del reactor

^{F} : considerando el modelo de flujo pistón

^{L} : líquido

^{M} : considerando el modelo de mezclado perfecto

^{p} : partícula

^{s} : estático

^{W} : zona mojada

^{o} : valor de entrada al reactor

* : indica concentración de reactivo en fase líquida en equilibrio con el valor de la fase gaseosa

REFERENCIAS

- Achwal,S.K., Stepanek,J.B., The Can. J. of Chem. Eng., vol.57, 409, 1979.
  Achwal,S.K., Stepanek,J.B., Chem. Eng. J., vol.12, 69, 1976.
- Alexander,B.F., Shah,Y.T., The Can. J. of Chem. Eng., vol.54, 556, 1976.
- Baldi,G., Gianetto,A., Sicardi,S., Specchia,V., Mazzarino,I., The Can. J. of Chem. Eng., vol.63, 62, 1985.
  Beaudry,E.G., Dudukovič,M.P., Mills,P.L., AIChE J., vol.33, 1435, 1987.
- Bennet,C.A., Franklin,N.L., *Statistical analysis in Chemistry and the Chemical Industry.* 3ra ed. J. Wiley & Sons, New York, 1963.
- Bezdenezhnykh,A., Taranov,V., Orlov, A., Teor. Osn. Khim. Tekhnol., vol.5, 163, 1971.
- Bischoff,K.B., The Can. J. of Chem. Eng., vol.41, 129, 1963.
- Botton, R., D. Cosserat and J.C. Charpentier, The Chem. Eng. J., vol.20, 87, 1980.
- Boxkes,W., Ph.D. Thesis, Univ. Erlangen/Nürnberg, Erlangen, Alemania, 1973.
- Buffham,B.A., Rathor,M.N., Trans. I. Chem. Eng., vol.56, 266, 1978.
  Burghardt,A., Kolodziej,A.S., Jaroszynski,M., Chem. Eng. Process., vol.28, 35, 1990.
- Camacho,R.F., González Tello,P., Jurado Alameda,E., Rodríguez Vives,S., Anales de Química, vol.80, 302, 1984.
- Cassanello, M.C., Martínez,O.M., Cukierman,A.L., Actas del XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Madrid (España), Julio de 1992.
- Clements,L.D., Schmidt,P.C., AIChE J., vol.26, 314, 1980.
  Colombo,A., Baldi,G., Sicardi,S., Chem. Eng. Science, vol.31, 1101, 1976.
- Colquhoun-Lee,I., Stepanek,J., Trans. I. Chem. Eng., vol.56, 136 1978.

Crine,M., Marchot,P., L'Homme,G.A., Chem. Eng. Science, vol.35, 51, 1980.
- Charpentier, J.C., The Chem. Eng. J., vol.11, 161, 1976.
Charpentier,J.C., Favier,M., AIChE J., vol.21, 1213, 1975.
Charpentier,J.C., Prost,C., Van Swaaij,W., LeGoff,P., Chimie et Ind. Génie Chim., vol.99, 803, 1968.
- Chen,Y., Hsu,W., Lin,C., Kang,B., Wu,S., Leu,L., Wu,J., Ind. Chem. Eng. Res., vol.29, 1830, 1990.
- Chung,S.F., Wen,C.Y., AIChE J., vol.14, 857, 1968.
- Danckwerts,P.V., Chem. Eng. Science, vol.2, 1, 1953.
- Delaunay,G., Storck,A., Laurent,A., Charpentier,C., I&EC Proc. Des. Dev., vol.19, 514, 1980.
- de Wind,M., Plantenga,F.L., Heinerman,J.J.L., Homan Free,H.W., Applied Cat., vol.43, 239, 1988.
- Dharwadkar,A., Sylvester,N.D., AIChE J., vol.23, p.376, 1977.
- Draper,N.R., Smith,H., *Applied regression analysis.* 2da ed. J. Wiley & Sons, New York, 1981.
- Dudukovič,M.P., Mills,P.L., ACS Symp. Ser. N°65, 387, 1978.
- Dudukovič,M.P., AIChE J., vol.23, 940, 1977.
- Dwivedi,P.N., Upadhyay,S., I&EC Proc. Des. Dev., vol.16, 157, 1977.
Edwards, M.F., Richardson,J.F., Chem. Eng. Science, vol.23, 109, 1968.
- El-Hisnawi,A.A., Dudukovič,M.P., Mills,P.L., ACS Symp. Ser., vol.196, 421, 1982.
Feyo de Azevedo,S., Romero-Ogawa, M.A., Wardle,A.P., Trans. I. Chem. E., vol.68, 483, 1990.
- Ford,L.H., Ph.D. Thesis, Univ. London, 1960.
- Fukushima,S., Kusaka,K., J. Chem. Eng. of Japan, vol.12, 296, 1979.
- Fukushima,S., Kusaka,K., J. Chem. Eng. of Japan, vol.10, 461, 1977.
- Furzer,I.A., Michell,R.W., AIChE J., vol.16, 380, 1970.
- Galiasso, R., Badras,C., García,W., Ramírez de Agudelo,M., Rodriguez,E., Comunicación YPF, vol.265, 55, 1986.

- Gates,B.C., Katzer,J.R., Schuit,G.C.A., *Chemistry of Catalytic Process*, McGraw-Hill, New York, 1979.
  Gianetto, A., P.L. Silveston, *Multiphase Chemical Reactors*, Hemisphere Publ. Corp., Wasington, D.C., 1986.
  Gianetto,A., Specchia,V., Baldi,G., Amer. Inst.Chem. Eng. J., vol.19, 916, 1973.
  Gianetto,A., Specchia,V., Baldi,G., Ind. Chim. Ital., vol.6, 125, 1970.
- Gierman,H., Applied Cat., vol.43, 277, 1988.
- Gonzo,E.E., Gottifredi,J.C., Catal. Rev. - Sci. Eng., vol.25, 119, 1983.
- Goto,S., Mabuchi,K., The Can. J. of Chem. Eng., vol.62, 865, 1984.
- Goto,S., Smith,J.M., AIChE J., vol.24, 294, 1978.
- Goto,S., Watabe,S., Matsubara,M., The Can. J. of Chem. Eng., vol.54, 551, 1976.
- Goto,S., Smith,J., AIChE J., vol.21, 706, 1975.
- Goto,S., Levec,J., Smith,J.M., I&EC Proc. Des. Dev., vol.14, 473, 1975.
- Haure,P., Hudgins,P.P., Silveston,P.L., The Chem. Eng. J., vol.43, 121, 1990.
- Heilmann,W., Ph.D. Thesis, Univ. Erlangen/Nürnberg, Erlangen, Alemania, 1969.
- Heilmann,W., Hofmann,H., Proc. IV European Symp. Chem. Reactor Eng., Bruselas, Bélgica, 169, 1969.
- Henry,H., Gilbert,J., I&EC Proc. Des. and Dev., vol.12, 328, 1973.
- Herskowitz,M., Chem. Eng. Science, vol.40, 1309, 1985.
- Herskowitz,M., Smith,J., AIChE J., vol.29, 1, 1983.
- Herskowitz,M., Carbonell,R., Smith,J., AIChE J., vol.25, 272, 1979.
- Hirose,T., Proc. Symp. Mult. Phase Concur. Fixed Beds, Okayama, 103, 1978.
- Hirose,T.J., J. of Chem. Eng. of Japan, vol.9, 220, 1976.
- Hirose,T.J., Toda,M., Sato,Y.J., J. of Chem. Eng. of Japan,

vol.7, 187, 1974.
- Hochman,J.M., Effron,E., I&EC Fund., vol.8, 63, 1969.
- Hofmann,H., Ger. Chem. Eng., vol.2, 258, 1979.
- Hofmann,H., Catal. Rev. - Sci. Eng., vol.17, 71, 1978.
- Hofmann,H., Chem. Eng. Science, vol.11, 193, 1961.

Hoogerdorn,C.J., Lips,J., The Can. J. of Chem. Eng., vol.43, 125, 1965.

Iannibello,A., Marengo,S., Burgio,G., Baldi,G., Sicardi,S., Specchia,V., I&EC Proc. Des. and Dev., vol.24, 531, 1985.

Kirillov, V.A. and B.L. Orgarkov, Int. Chem. Eng., vol.20, 478, 1980.
- Kirillov,V.A., Kasamanyan,M.A., Int. Chem. Eng., vol.16, 538, 1976.
- Kirrillov,V., Kasamanyan,M., Kuzin,V., Teor. Osn. Khim. Tekhnol., vol.9, 870, 1975.
- Kobayashi,S., Wakao,N., Kagaku Kogaku Ronbunshu, vol.5, 256, 1979.

Krishnaiah,D., Sarkar,S., III World Congress of Chem. Eng., Tokyo, 259, 1986.
- Larkins,R.P., White,R.R., Jeffrey,D.W., AIChE J., vol.7, 231, 1961.

Lemcoff,N.O, Cukierman,A.L., Martínez,O.M., Cat. Rev. Sci. Eng., vol.30, 393, 1988.
- Levenspiel,O., *Chemical Reaction Engineering*, 2nd.ed. Wiley, New York, 1972.
- Mahajani,V.V., Sharma,M.M., Chem. Eng. Science, vol.34, 1425, 1979.
- Mansour,A.R., Hussein,A.M., Int. Comm. Heat Mass Transfer, vol.17, 823, 1990.
- Martínez,O.M., Ferretti,O.A., Lemcoff,N.O., Chem. Eng. Sci., vol.39, 391, 1984.
- Mashelkar,R.A., Sharma,M.M., Trans. Instn. Chem. Engrs., vol.48, 162, 1970.
- Mata,A.R., Smith,J.M., The Chem. Eng. J., vol.22, 229, 1981.
- Mears,D.E., Hulburt,M., ACS Monograph Sec., vol.133, 218, 1974.

- Meare,D.E., Chem. Eng. Sci., vol.26, 1361, 1971.
  Michell,R.W., Furzer,I.A., Chem Eng. J., vol.4, 53, 1972.
- Mills,P.L., Beaudry,E.G., Dudukovic,M.P., I. Chem. Eng. Symp. Ser. N°87, 527, 1984.
- Mills,P.L., Dudukovic,M.P., ACS Symp. Ser., 237, 37, 1984.
- Mills,P.L., Dudukovic,M.P., I&EC Fundam., vol.18, 139, 1979.
- Mochizuki,S., Chem. Eng. Scie., vol.37, 1422, 1982.
- Mochizuki,S., Matsui,T., Chem. Eng. Science, vol.29, 1328, 1974.
- Montagna,A., Shah,Y.T., Chem. Eng. J., vol.10, 99, 1975.
- Morsi,B.I., Laurent,A., Midoux,N., Charpentier,J.C., Chem. Eng. Science, vol.35, 1467, 1980.
- Nakamura,M., Tashita,K., Sugiyama,S., Int. Chem. Eng., vol.23, 307, 1983.
- Nauman,E.B., Buffham,B.A., *Mixing in Continuous Flow Systems*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
- Newson,E., I&EC Proc. Des. and Dev., vol.14, 27, 1975.
- Onda,K., Takeuchi,H., Koyama,Y., Kagaku Kogaku, vol.31, 126, 1967.
- Oshima,S., Takematsu,T., Kuriki,Y., Shimada,K., Suzuki,M., Kato,J., J. of Chem. Eng. of Japan, vol.9, 29, 1976.
- Otake,T., Okada,K., Kagaku Kogaku, vol.17, 176, 1953.
- Paraskos,J., Frayer,J., Shah,Y.T., I&EC Proc. Des. Dev., vol.14, 315, 1975.
- Puranik,S.S., Vogelpohl,A., Chem. Eng. Science, vol.29, 501, 1974.
- Ragaini,V., Tine,C., Appl. Catal., vol.10, 43, 1984.
- Ramachandran,P.A., Smith,J.M., AIChE J., vol.25, 538, 1979.
  Ramachandran,P.A., Chaudhari,R.V., *Three Phase Catalytic Reactors*, Gordon & Breach Science Publ., Londres, Inglaterra, 1983.
- Rao,V.G., Ananth,M.S., Varma,Y.B.G., AIChE J., vol.29, 467, 1983.
  Reiss,L.P., I&EC Proc. Des. Dev., vol.6, 486, 1967.
- Ring,Z.E., Missen,R.W., The Can. J. Chem. Eng., vol.69, 1016, 1991.

- Ruether,J.A., Yang,C.S., Hayduk,W., I&EC Proc. Des. Dev., vol.19, 103, 1980.
- Saada,Y.Y., Chem. & Ind. Genie Chimique, vol.105, 1415, 1972.
- Sáez,A.E., Carbonell,R.G., AIChE J., vol.31, 52, 1985.
- Sater,V.E., Levenspiel,O., I&EC Fund., vol.5, 86, 1966.
- Sato,Y., Hirose,T., Ida,T., Kagaku Kogaku, vol.38, 543, 1974.
Satterfield, C., Van Eek,M., Bliss,G., AIChE J., vol.24, 709, 1978.
- Satterfield,C., AIChE J., vol.21., 209, 1975.
- Satterfield,C., Pelossof,A., Sherwood,T., AIChE J., vol.15, 226, 1969.
- Scamangas,A., Papayannakos,N., Marangozis,J., Chem. Eng. Science, vol.37, 1810, 1982.
- Schuit,G., Gates,B., AIChE J., vol.19, 417, 1973.
- Seirafi,H., Smith,J.M., AIChE J., vol.26, 711, 1980.
Shah,Y.T., *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*, McGraw-Hill, Nueva York, 1979.
- Shah,Y., Paraskos,J., I&EC Proc.Des. Dev., vol.14, 388, 1975.
- Shende,B.W., Sharma,M.M., Chem. Eng. Scie., vol.29, 1763, 1974.
Shinnar,R., ACS Symp. Ser. vol.72, 1, 1978.
- Skomorokov,V., Kirillov,V., Baldi,G., The Chem. Eng. J., vol.33, 169, 1986.
- Sicardi,S., Baldi,G., Specchia,V., Mazzarino,I., Ing. Chim. Ital., vol.20, 66, 1984.
- Sicardi,S. , Baldi,G., Gianetto,A., Specchia,V., Chem. Eng. Science, vol.35, 67, 1980.
- Specchia,V., Baldi,G., Gianetto,A., I&EC Proc. Des. Dev., vol.17, 362, 1978.
- Specchia,V., Baldi,G., Chem. Eng. Science, vol.12, 515, 1977.
- Specchia,V., Baldi,G., Gianetto,A., Proceedings of the 4th International 6th European Symp. on Chem. React. Eng., Heidelberg, West Germany, 1976.
- Specchia,V., Sicardi,S., Gianetto,A., AIChE J., vol.20, 646, 1974.
- Stegmüller,R. Tesis de doctorado de la FCEyN de la UBA.

Argentina. 1986.
- Stiegel,G.J., Shah,Y.T., I&EC Proc. Des. Dev., vol.16, 37, 1977a.
- Stiegel,G.J., Shah,Y.T., The Can. J. of Chem. Eng., vol.55, p.3, 1977b.
- Sylvester,N., Pitayagulsarn,P., I&EC Proc. Des. Dev., vol.14, 421, 1975.
- Tan,C.S., Smith,J.M., Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem. Review papers., vol.11, 59, 1981.
- Tan,C.S., Smith,J.M., Chem. Eng. Sci., vol.35, 1601, 1980.
- Tosun,G., I&EC Proc.Des. Dev., vol.23, 29, 1984.
- Tosun,G., I&EC Fund., vol.21, 184, 1982.
- Trambouze,P., Chem. Eng. Progr., 23, Febrero 1990.
- Turpin,J.L., Huntington,R.L., AIChE J., vol.13, 1196, 1967.
- Ufford,R.C., Perona,J.J., AIChE J., vol.19, 1223, 1973.
- van Klinken,J., van Dongen,R.H., Chem. Eng. Sci., vol.35, 59, 1980.
- van Krevelen,D.W., Krekels,J.T., Rec. Trav. Chim., vol.67, 512, 1948.
- van Swaaij,W.P.M., Charpentier,J.C., Villermaux,J., Chem. Eng. Science, vol.24, 1083, 1969.
- Weber,H.H., Ph.D. Thesis, Univ. Darmstadt, Darmstadt, Alemania, 1961.
- Wehner,J.E., Wilhelm,R.W., Chem. Eng. Science, vol.6, 89, 1959.
- Wen,C.Y., Fan,L.T., *Models for flow systems and chemical reactors*, M. Deckker, Inc., New York, 1975.
- Yang,X.L., Euzen,J.P., Wild,G., Chem. Eng. Scie., vol.45, 3311, 1990.

  Yang,X.L., Euzen,J.P., Wild,G., Entropie, vol. , 17, 1989.
- Yentekakis,I., Vayenas,C., Chem. Eng. Science, vol.42, 1323, 1987.
- Yitzhaki,D., Aharoni,C., AIChE J., vol.23, 342, 1977.
- Yoshikawa,M., Iwai,K., Goto,S., Teshima,H., J. of Chem. Eng. of Japan, vol.14, 444, 1981.