

Tesis de Posgrado

Estudio de reactores Trickle-Bed : Aplicación al tratamiento de aguas contaminadas

Horowitz, Gabriel I.

Tesis presentada para obtener el grado de 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:

Horowitz, Gabriel I.. (). Estudio de reactores Trickle-Bed : Aplicación al tratamiento de aguas contaminadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3202_Horowitz.pdf

Cita tipo Chicago:

Horowitz, Gabriel I.. "Estudio de reactores Trickle-Bed : Aplicación al tratamiento de aguas contaminadas". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. . http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3202_Horowitz.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**ESTUDIO DE REACTORES TRICKLE-BED : APLICACION AL
TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS**

Gabriel I. Horowitz

Tesis para optar por el título de :
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
Area Ciencias Químicas

Directora : Dra. Miryan Celeste Cassanello
Codirectora : Dra. Ana Lea Cukierman

10024

1999

*A LA FAMILIA A LA QUE PERTENEZCO
A LA FAMILIA QUE FORME
A MIS AMIGOS*

AGRADECIMIENTOS

Ante todo quiero agradecer a mis directoras Dra. Miryan Celeste Casanello y Dra. Ana Lea Cukierman. A Miryan por el tiempo, el esfuerzo y el cariño que dedicó a formarme como profesional, siempre será un ejemplo para mí. A Ana Lea Cukierman quisiera agradecerle, además, por lo que, tal vez sin saberlo, hizo para formarme como una mejor persona.

También quiero agradecer a mis compañeros de trabajo en el PINMATE: Pablo Bonelli, Graciela Cerella, Marta Maciel, Olga Alen, Patricia Della Roca, Roberto Tejeda, Miguel Laborde y Norma Amadeo y a mis compañeros del Departamento Dina Carp, Guillermo Binstok y Mauricio Terebisnik por los muchos buenos momentos que compartimos. Estos años no hubieran sido tan divertidos sin ellos. A mis profesores: Constantino Suárez, Pascual Viollaz, Enrique Buonomo, Omar Cavatorta y Guillermo Brudnick por sus ganas de enseñar y a mi consejera de estudios Dra. Ursula Bordenave. A Pablo Bonelli, Guillermo Urrutia, Osvaldo Martínez y al Sr. Cabrera por todo lo que disfruté y aprendí pensando con ellos.

Además quiero agradecerle a Elizabeth, mi esposa, y a mis padres, por su apoyo incondicional e insustituible durante estos años.

Asimismo, agradezco a la UBA y al CONICET por el apoyo económico que posibilitó la realización de este trabajo.

Resumen

El presente trabajo enfoca el estudio de Reactores Trickle-Bed (RTBs), tendiente a su aplicación al tratamiento de aguas contaminadas. Se examina el efecto de la mojabilidad del relleno y de las características espumantes del líquido sobre las transiciones de régimen de flujo pulsante-reptante en RTBs, analizando simultáneamente la capacidad de herramientas no convencionales para diagnosticar dichas transiciones. Estas se determinan por inspección visual y a partir del análisis de series temporales de fluctuaciones de presión, STFP, en el marco de las teorías estadística convencional, de fractales temporales y de caos. Las STFP se miden en la pared de la columna, empleando aire y soluciones acuosas de un surfactante, como fluidos modelo, y lechos conformados por mezclas de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas en diferentes proporciones. Se encuentra que tanto la mojabilidad de las partículas como las características espumantes del líquido influyen sobre las transiciones de flujo en RTBs.

Por otra parte, se analizan los efectos de emplear un catalizador hidrofóbico sobre la performance de RTBs, utilizando la oxidación catalítica de etanol como reacción modelo, a partir de ensayos en un equipo escala banco. Se determina la conversión de etanol en el RTB relleno con catalizador hidrofóbico, hidrofílico y mezclas de diferentes proporciones de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico inerte. Los resultados se interpretan teniendo en cuenta factores hidrodinámicos y de transporte, mediante el planteo y la resolución de un modelo matemático generalmente aceptado para describir el comportamiento de RTBs. Se encuentra que el empleo de catalizador hidrofóbico, diluido o sin diluir, favorece significativamente la performance de RTBs para oxidaciones catalíticas.

Palabras Clave: transiciones de flujo, reactores trickle-bed, líquidos espumantes, catalizador hidrofóbico, oxidación de etanol, mezclas de partículas.

Abstract

Present work is concerned with the study of Trickle-Bed Reactors (TBRs) and their application to wastewater treatment. The influence of packing's wettability and the liquid foaming characteristics on the pulse-trickle flow regime transitions in a TBR is examined, testing simultaneously the suitability of non-conventional tools to diagnose these transitions. They are determined by visual inspection and from the analysis of pressure fluctuation time series, PFTS, according to the conventional statistical theory, a fractal approach and the theory of chaos. PFTS are measured on the column wall using air and aqueous solutions of a surfactant, as model fluids, and beds constituted by mixtures of hydrophobic and hydrophilic particles, in various proportions. Both, the particles wettability and the liquid foaming character, affect flow regime transitions in TBRs.

On the other hand, the effect of employing hydrophobic catalysts on TBRs' performance, taking ethanol catalytic oxidation as a model reaction, is analyzed by carrying out experiments in a bench scale installation. Ethanol conversion is determined in the TBR packed with the hydrophobic or hydrophilic catalyst and mixtures of different proportions of hydrophobic catalyst diluted with the inert hydrophilic support. The results are interpreted taking into account hydrodynamics and mass transfer resistances through a widely accepted mathematical model to describe TBRs' behavior, which is formulated and solved. The use of hydrophobic catalyst, either diluted with the hydrophilic support or not, deeply improves TBRs' performance for catalytic oxidations.

Keywords: flow regime transitions, trickle-bed reactors, foaming liquids, hydrophobic catalyst, ethanol oxidation, particle mixtures.

INDICE

I.	INTRODUCCION	1
II.	REVISION BIBLIOGRAFICA	6
II.1.	TECNOLOGIAS EMPLEADAS PARA LA OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES DISUELTOS EN AGUA	6
II.2.	REACTORES TRICKLE-BED APLICADOS A LA OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES	9
II.3.	ASPECTOS QUE INFLUYEN SOBRE LA PERFORMANCE DE REACTORES TRICKLE-BED	14
II.3.1.	REGIMEN DE FLUJO	14
II.3.1.1.	METODOS UTILIZADOS PARA IDENTIFICAR TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO MEDIANTE LA CARACTERIZACION DE SERIES TEMPORALES DE UNA VARIABLE	20
II.3.1.1.1.	METODOS DE LA TEORIA ESTADISTICA CONVENCIONAL	20
II.3.1.1.2.	METODO QUE UTILIZA LA TEORIA DEL CAOS DETERMINISTA	23
II.3.1.1.3.	METODO QUE UTILIZA LA TEORIA DE FRÁCTALES TEMPORALES	26
II.3.1.2.	EFECTO DE LA MOJABILIDAD DEL RELLENO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO EN RTBs	27
II.3.2.	RETENCION DE LIQUIDO	28
II.3.2.1.	EFECTO DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE LA RETENCION DE LIQUIDO	29
II.3.3.	EFICIENCIA DE MOJADO	30
II.3.3.1.	INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE LA EFICIENCIA DE MOJADO	32
II.3.4.	PERDIDA DE CARGA	
II.3.5.	MODELOS DE FLUJO PARA RTBs	34

II.3.6.	EFFECTOS TERMICOS	35
II.3.7.	AREA INTERFASIAL GAS-LIQUIDO	35
II.3.7.1.	INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE EL AREA INTERFASIAL GAS-LIQUIDO	36
II.3.8.	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO- GAS DEL LADO DEL LIQUIDO Y DEL GAS	37
II.3.8.1.	INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO-GAS	38
II.3.9.	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO- SOLIDO	39
II.3.10.	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS- SOLIDO	39
II.3.11.	FACTOR DE EFECTIVIDAD EN RTBs	40
II.4.	MODELADO DE REACTORES	41
III.	PARTE EXPERIMENTAL	43
III.1.	DETERMINACION DE MAPAS DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO	43
III.1.1.	DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO	43
III.1.2.	CARACTERISTICAS DE LOS RELLENOS EMPLEADOS	52
III.1.3.	CONDICIONES DE OPERACION	53
III.1.4.	PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO	55
III.1.5.	METODOS UTILIZADOS PARA EL ANALISIS DE LAS SERIES TEMPORALES DE FLUCTUACIONES DE PRESION	55
III.1.5.1.	DESVIACION ESTANDAR	55
III.1.5.2.	ESPECTRO DE POTENCIAS DE FOURIER	56
III.1.5.3.	DIMENSION DE CORRELACION DEL ATRACTOR DEL SISTEMA	57

III.1.5.4.	ANALISIS Ra/S	58
III.2.	III.2. ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DE UN REACTOR TRICKLE-BED RELLENO CON PARTICULAS DE DIFERENTE MOJABILIDAD: OXIDACION DE ETANOL COMO REACCION MODELO	59
II.2.1.	DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO	59
III.2.2.	PREPARACION DEL CATALIZADOR	61
III.2.3.	DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ETANOL EN SOLUCION ACUOSA	62
III.2.4.	CONDICIONES DE OPERACIÓN	63
III.2.5.	MODO DE OPERACION	64
IV.	RESULTADOS Y ANALISIS	66
IV.1.	DETERMINACION DE MAPAS DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO	66
IV.1.1.	ANALISIS DE LAS SERIES TEMPORALES DE FLUCTUACIONES DE PRESION	66
IV.1.2.	CARACTERIZACION DE LAS SERIES TEMPORALES DE FLUCTUACIONES DE PRESION PARA DETERMINAR TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO	72
IV.1.2.1.	DESVIACION ESTANDAR	75
IV.1.2.2.	ESPECTRO DE FOURIER	75
IV.1.2.3.	ANALISIS Ra/S	85
IV.1.2.4.	DIMENSION DE CORRELACION DEL ATRACTOR DEL SISTEMA	97
IV.1.3.	COMPARACION DE LA CAPACIDAD DE LOS METODOS UTILIZADOS PARA DIAGNOSTICAR LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO	104
IV.1.4.	CONFECCION Y ANALISIS DE MAPAS DE FLUJO	109
IV.1.4.1.	INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS DEL RELLENO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO	109

IV.1.4.2.	INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS ESPUMANTES DEL LIQUIDO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO	112
IV.1.4.3.	COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS CON MAPAS DE FLUJO DE BIBLIOGRAFIA	114
IV.2.	ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DEL REACTOR TRICKLE-BED PARA LA OXIDACION CATALITICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL	122
IV.2.1.	EXPERIENCIAS DE OXIDACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL EN UN REACTOR TRICKLE-BED	122
IV.2.1.1.	EFECTO DE LA MOJABILIDAD DEL CATALIZADOR SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR	128
IV.2.1.2.	EFECTO DE LA DILUCION DEL CATALIZADOR HIDROFOBICO CON SOPORTE HIDROFILICO INERTE	132
IV.2.2.	MODELADO DEL PROCESO DE OXIDACION DE ETANOL EN UN RTB RELLENO CON PARTICULAS DE DIFERENTE MOJABILIDAD	134
IV.2.2.1.	ESTIMACION DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS EN EL MODELO	138
IV.2.2.2.	COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LAS PREDICCIONES DEL MODELO	144
V.	CONCLUSIONES	154
V.1.	DETERMINACION DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO MEDIANTE HERRAMIENTAS NO CONVENCIONALES	154
V.2.	CONFECCION DE MAPAS DE FLUJO	156
V.2.1.	EFECTO DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS Y DE LAS PROPIEDADES ESPUMANTES DEL LIQUIDO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO	157
V.3.	ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DEL REACTOR TRICKLE-BED PARA LA OXIDACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL: INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DEL CATALIZADOR	158

APENDICE 1	FLUJOS MASICOS DE LIQUIDO Y GAS EN LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO PULSANTE-REPTANTE PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS ESTUDIADOS	160
APENDICE 2	CONVERSIONES DE ETANOL ALCANZADAS EN EL RTB PARA TODAS LAS CONDICIONES ESTUDIADAS	162
APENDICE 3	CORRELACIONES UTILIZADAS PARA ESTIMAR LOS PARAMETROS EMPLEADOS EN EL MODELADO DEL PROCESO DE OXIDACION DE ETANOL EN UN RTB RELLENO CON PARTICULAS DE DIFERENTE MOJABILIDAD	170
	NOMENCLATURA	175
	BIBLIOGRAFIA	180

I. INTRODUCCION

Durante el siglo XX la humanidad ha aumentado su conciencia sobre la importancia del cuidado ambiental. Por esta razón, a través de los años, los objetivos del tratamiento de efluentes han evolucionado desde la necesidad de evitar riesgos para la salud pública hasta objetivos más globales tendientes a prevenir que compuestos orgánicos refractarios alteren los ecosistemas.

En este sentido, la remoción de compuestos orgánicos volátiles de aguas residuales es uno de los desafíos con los que nos encontraremos en el nuevo siglo. Algunos de estos compuestos son tóxicos, como por ejemplo los aldehídos, los organohalogenados y los fenoles. Además, muchos son refractarios y permanecen en el medio ambiente por largo tiempo causando un grave perjuicio. Otros simplemente dan al agua olor y gusto desagradable.

Los métodos más comunes para el tratamiento de efluentes acuosos utilizan bacterias para degradar la materia orgánica presente en los mismos. Estos son métodos relativamente simples sobre los que se tiene mucha información, ya que existen infinidad de plantas en funcionamiento en todo el mundo. Sin embargo, cuando se tratan efluentes muy concentrados en compuestos orgánicos, los métodos biológicos dejan de ser económicamente convenientes (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

En efluentes industriales con una alta concentración de compuestos orgánicos volátiles (COVs), la concentración de contaminantes puede resultar tóxica para los microorganismos encargados de degradarlos. Una solución, en estos casos, consiste en diluir los efluentes hasta que los niveles de concentración de contaminantes sean apropiados para su remoción empleando microorganismos. Sin embargo, esto implica un aumento de la capacidad de la planta de tratamiento y, por lo tanto, de su costo.

Una alternativa es el tratamiento o pretratamiento de estos efluentes mediante procesos químicos catalíticos. Estos consisten principalmente en la oxidación completa o parcial de los contaminantes presentes empleando reactores trifásicos de lecho fijo o en suspensión y, como agentes oxidantes, H_2O_2 , O_3 o aire, para disminuir costos. En este contexto, la oxidación de COVs en reactores trickle-bed utilizando aire u O_2 como agentes oxidantes (Wet Oxidation) es una opción potencialmente viable que está siendo intensivamente estudiada en los últimos años.

Los reactores trickle-bed (RTBs) son contactores trifásicos de lecho fijo operados

en cocorriente descendente. El empleo de este tipo de reactores es especialmente apropiado cuando los reactivos están presentes en una fase gaseosa y otra líquida. El sólido participa en la reacción como catalizador y, además, aumenta las velocidades de transferencia de materia y calor y favorece el contacto y la distribución de las fases fluidas.

Los RTBs son ampliamente usados en la industria química, del petróleo y petroquímica. Otras aplicaciones más novedosas y/o potenciales de estos reactores incluyen procesos de química fina, biotecnológicos, electroquímicos y el tratamiento de efluentes (Dudukovic y col., 1999). Entre ellas, se encuentra la oxidación catalítica de COVs presentes en efluentes acuosos industriales, utilizando O_2 o aire como agentes oxidantes.

Uno de los factores que limita la performance de los RTBs para la oxidación de COVs es la transferencia de O_2 a la superficie del catalizador. La baja solubilidad de este reactivo en agua, especialmente a temperaturas de operación elevadas, dificulta el transporte del mismo desde la fase gaseosa a la superficie del catalizador. Para solucionar este problema, puede aumentarse la presión en el reactor. De esta forma, se aumenta la solubilidad del reactivo oxidante en el líquido. El aumento de la presión tiene la consecuencia adicional de extender el rango de temperaturas de operación sin evaporar el líquido. Por otro lado, la operación a alta presión incrementa los costos de inversión y funcionamiento de las plantas de tratamiento.

Una característica que presentan los RTBs es el mojado parcial de las partículas catalíticas cuando se emplean bajos caudales de líquido. En estas condiciones, parte de la superficie externa del catalizador, la zona "seca", se encuentra prácticamente en contacto con la fase gaseosa; en este caso, la superficie sólo está cubierta por una delgada película de líquido cuya resistencia a la transferencia de materia generalmente es despreciable. Esta particularidad induce un aumento en la velocidad de la reacción para procesos con reactivo controlante en fase gaseosa (Martínez y col., 1994). Este aumento se ha atribuido a que el reactivo puede alcanzar la superficie del catalizador por dos vías: a través de la zona mojada de las partículas, para lo cual debe vencer las resistencias a la transferencia de materia gas-líquido y líquido-sólido, y a través de la zona "seca", que involucra únicamente la resistencia gas-sólido. Cabe señalar que muchos de los procesos estudiados en los cuales se encontró este comportamiento fueron precisamente procesos de oxidación catalítica (Tukac y col. 1989; Baldi y col., 1985; Goto y Mabuchi, 1984).

Sólo cuando el mojado del catalizador es parcial, es posible la llegada del reactivo

gaseoso a la superficie del mismo a través de la interfase gas-sólido. Esta vía de acceso es la responsable de favorecer la performance del reactor, ya que la transferencia de materia es más rápida a través de la interfase gas-sólido. Sin embargo, en reactores de gran escala, la ventaja de este fenómeno es limitada ya que el mojado parcial ocurre para flujos másicos de líquido inferiores a los normalmente empleados en la operación de estas unidades.

En los últimos años, el grupo de trabajo del profesor K.T. Chuang de la Universidad de Alberta (Canadá), ha propuesto el uso de catalizadores hidrofóbicos con el fin de mejorar la actividad para la oxidación completa de contaminantes orgánicos. La ventaja de emplear una matriz hidrofóbica radica en la menor adsorción del agua que se forma como producto de la reacción. Dentro de esta línea de trabajo, se estudió el empleo de este tipo de catalizadores en un RTB para la oxidación de metanol en soluciones acuosas (Chen y Chuang, 1992). Sin embargo, no se llevó a cabo un estudio comparativo de la performance del reactor relleno con catalizador hidrofóbico o hidrofílico.

Cuando se utilizan rellenos hidrofóbicos en RTBs se produce una disminución en la retención de líquido, en la eficiencia de mojado de las partículas, en la pérdida de carga y en el área interfaseal gas-líquido (Rangwala y col., 1990). En consecuencia, trabajar con un catalizador hidrofóbico permite extender el rango de caudales de líquido para los cuales el mojado externo es parcial y puede resultar beneficioso a los fines de mejorar la performance del reactor cuando la reacción involucrada está controlada por el reactivo de la fase gaseosa y existen problemas de transferencia de dicho reactivo hacia la superficie de catalizador.

Se han utilizado diferentes tipos de catalizadores hidrofóbicos y procedimientos de preparación (Rangwala y col., 1994). Algunos de ellos presentan los sitios activos en una matriz hidrofóbica y otros en una matriz hidrofílica, siendo hidrofóbica sólo la superficie externa.

El uso de RTBs con catalizadores hidrofóbicos para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos volátiles es un tema cuyo estudio ha comenzado muy recientemente. Para la implementación de este proceso a escala industrial o simplemente para evaluar su factibilidad, resulta necesario investigar la influencia del uso de este tipo de catalizadores sobre el comportamiento de los RTB y profundizar el conocimiento sobre aspectos fundamentales que afectan el mismo. Existen sólo unos pocos trabajos en la literatura que han estudiado características de RTBs rellenos con partículas hidrofóbicas (Sharma y col., 1995, Chen y Chuang, 1992, Goto y col., 1991, Rangwala y

col., 1990, Chou y col., 1977).

En este marco de antecedentes, el objetivo general de este trabajo es el estudio del comportamiento de RTBs en condiciones que contribuyan a su aplicación para el tratamiento de efluentes acuosos por oxidación catalítica cuando se emplean catalizadores hidrofóbicos, a partir de los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar el efecto de la mojabilidad del relleno sobre las transiciones de régimen de flujo pulsante-reptante en RTBs. Se analiza, además, la influencia de utilizar mezclas de diferentes proporciones de relleno hidrofóbico e hidrofílico sobre dichas transiciones de flujo. Asimismo, dado que en muchos efluentes industriales es común la presencia de espuma, se examina el efecto de las características espumantes del líquido sobre las transiciones de flujo cuando el RTB está relleno con una mezcla de partículas de distinta mojabilidad.
- Analizar los efectos del empleo de un catalizador hidrofóbico sobre la performance de un RTB para la oxidación catalítica de etanol. En particular, se compara el comportamiento de un RTB utilizando un catalizador hidrofílico de Pt soportado sobre Al_2O_3 y del mismo reactor cuando el catalizador se recubre con una capa de Teflón a fin de hidrofobizarlo. Además, se evalúa el efecto del uso de rellenos compuestos por mezclas de catalizador hidrofóbico y diferentes proporciones de soporte hidrofílico inerte.

Las transiciones de régimen de flujo se determinan por inspección ocular y utilizando diferentes herramientas no convencionales. Esto permite, además de determinar dichas transiciones, estudiar y comparar los diferentes métodos empleados para la identificación de las mismas.

El método de inspección ocular está restringido en su aplicación a reactores de pequeña escala que pueden ser construidos de material transparente. Además, tiene la desventaja de no ser objetivo, pudiendo originar divergencias entre los mapas de flujo confeccionados por diferentes autores. Los métodos empleados en el presente trabajo se basan en el análisis de series temporales de fluctuaciones de presión (STFP) dentro del reactor. Esta técnica puede aplicarse en equipos de escala industrial.

Las STFP se analizan en el marco de la teoría estadística convencional, de fractales temporales y de caos. Se determinan: la desviación estándar, el espectro de potencias de Fourier, se realiza un análisis de rangos reescalados (Ra/S) y se determina la dimensión de correlación del atractor que representa la dinámica del sistema. En cada caso, se

correlaciona el cambio de régimen de flujo con un cambio en el valor de un parámetro característico. Las herramientas se evalúan según la simplicidad de su implementación, la facilidad de estandarización para realizar un monitoreo en tiempo real y la sensibilidad al ruido externo.

Para profundizar el análisis de los resultados de oxidación de etanol en el RTB relleno con catalizador hidrofóbico, se plantea y resuelve un modelo matemático generalmente aceptado para describir el comportamiento de RTBs. El mismo se utiliza para predecir tanto el comportamiento del RTB con relleno hidrofílico como con catalizador hidrofóbico y mezclas de diferentes proporciones de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico inerte. El modelo permite analizar la influencia de los diferentes factores que afectan la performance del RTB. Es importante, además, como una herramienta capaz de predecir el comportamiento del reactor dentro del rango de condiciones experimentales estudiadas.

En el Capítulo II se realiza una revisión de los antecedentes existentes en la bibliografía sobre los principales temas involucrados. Los equipos y técnicas empleados para el estudio fluidodinámico y de la performance de un RTB para la oxidación de etanol se describen en el Capítulo III (Parte Experimental). El Capítulo IV (Resultados y Análisis) presenta los resultados experimentales obtenidos y el análisis de los mismos. En el Capítulo V (Conclusiones) se resumen las conclusiones más importantes que se han alcanzado en el presente trabajo. Por último, se agregan 3 apéndices en los que se detallan los resultados experimentales obtenidos en los estudios de transiciones de regímenes de flujo y de oxidación de etanol, como así también las correlaciones de bibliografía utilizadas para estimar los diferentes parámetros y propiedades necesarios para el análisis de resultados.

II. REVISION BIBLIOGRAFICA

II.1. TECNOLOGIAS EMPLEADAS PARA LA OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES DISUELTOS EN AGUA

La oxidación de COVs usualmente se lleva a cabo en reactores en los cuales la sustancia oxidante toma contacto con el COV en condiciones adecuadas para que los productos formados no sean tóxicos. Por lo general, se trata de lograr una oxidación completa para obtener como productos finales H_2O y CO_2 . Los oxidantes más utilizados son aire y O_2 , aunque también se utilizan H_2O_2 (Borup y Ashcroft, 1992; Al Hyek y Dore, 1990) y ozono (Luo, 1989). La oxidación puede ocurrir en fase líquida o en fase gaseosa, si previamente se desorbe el COV de la fase líquida por aireación.

La oxidación con aire en fase líquida (wet air oxidation, WAO) de COVs a altas presiones y temperaturas es la tecnología más desarrollada. La misma requiere altos tiempos de residencia (1 hora), temperaturas de 200-450 °C y presiones de 70-250 atmósferas; ésto involucra gran consumo de energía, es decir costos elevados (Mishra y col., 1995). La operación a alta presión aumenta la solubilidad del O_2 y la difusividad de los reactivos. Esta reacción puede llevarse a cabo en condiciones menos severas si se utilizan catalizadores heterogéneos adecuados.

Además de las características usuales que se requieren para un catalizador, las principales características que debe tener un catalizador utilizado para la oxidación de compuestos orgánicos en agua son las siguientes (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998):

- i) Lograr la oxidación completa y no selectiva de los reactivos.
- ii) Tener estabilidad química y física en medios ácidos y a alta temperatura.
- iii) Ser insensible al envenamiento por las sustancias en la corriente a tratar y mantener una alta actividad por tiempos prolongados.

Los catalizadores utilizados para procesos de oxidación pueden dividirse en dos grupos: los catalizadores de óxidos de metales, como V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, y los de metales nobles, Pt, Pd, Rn, Ag y Au. Los de óxidos de metales se subdividen a su vez en aislantes, semiconductores tipo n y semiconductores tipo p (Spivey, 1987).

Los óxidos aislantes tienen poca capacidad catalítica y suelen usarse como soportes.

Los semiconductores tipo p son los de mayor actividad catalítica ya que son capaces de adsorber oxígeno en su red cristalina. Los catalizadores de metales nobles son generalmente más activos para la oxidación completa de COVs. Por razones económicas, se los suele usar soportados sobre un sólido inerte. Aparentemente, el O₂ se adsorbe en átomos adyacentes del metal para luego disociarse. El mecanismo propuesto por Golodetz (1983) es el siguiente:



donde [] representa un sitio activo en la superficie del catalizador.

Existen en la literatura una gran cantidad de estudios de oxidación catalítica de COVs. El tema fue revisado por Spivey (1987), para reacciones en fase gaseosa y por Matatov-Meytal y Sheintuch (1998) y Mishra y col. (1995) para reacciones en fase líquida.

Además de la WAO, existen otras tecnologías en diferente estadio de desarrollo. La oxidación en fase acuosa en condiciones supercríticas se lleva a cabo a 500 °C y 276 atmósferas aproximadamente. Este es un método más eficiente que la WAO pero el equipo necesario es más caro. Se han propuesto, además, varias combinaciones de fotocatalisis y luz UV para acelerar estos procesos de oxidación en medio acuoso.

El grado de desarrollo de las diferentes tecnologías ha sido analizado por Matatov-Meytal y Sheintuch (1998). En la Figura II.1 se reproduce un gráfico confeccionado por dichos autores que ilustra el estadio de desarrollo de estas tecnologías en función de la cantidad de estudios realizados sobre el tema. En la misma, se aprecia que la oxidación en fase acuosa a alta presión es la única tecnología madura.

Entre las tecnologías emergentes puede incluirse la utilización de catalizadores hidrofóbicos en la WAO. En los últimos años se ha estudiado la utilización de estos catalizadores para la oxidación de COVs (Sharma y col., 1995; Chen y Chuang, 1992; Chuang y col., 1992). En los citados trabajos se han obtenido resultados promisorios para el uso de estos catalizadores en la oxidación de COVs.

La preparación de catalizadores de Pt hidrofóbicos, es un tema ampliamente tratado en la literatura. Su uso para el intercambio isotópico de H_{2(g)} con H_{2O(g)} data del año 1972, cuando Stevens patentó el método.

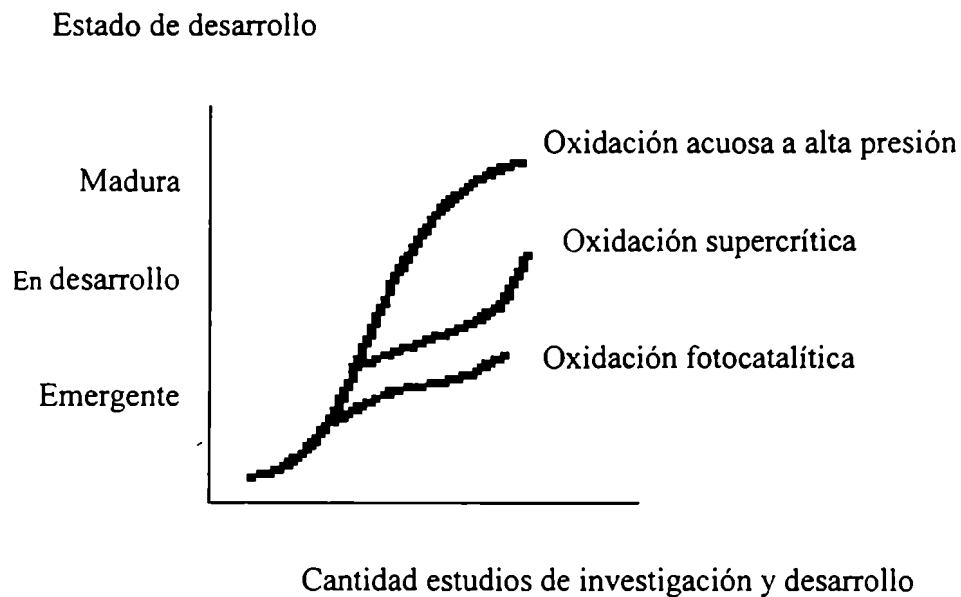


Figura II.1: Estado de desarrollo de diversas tecnologías de tratamiento de efluentes acuosos (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

Rangwala y col. (1994) revisaron los diferentes usos de los catalizadores hidrofóbicos de Pt y resumieron las diferentes técnicas para su preparación, en las siguientes:

- Recubrir un catalizador convencional (Pt/Al₂O₃, Pt/carbón activado) con silicona o politetrafluoroetileno (PTFE), Teflón.
- Soportar el Pt directamente sobre un soporte hidrofóbico como PTFE.
- Ligar el catalizador de Pt en polvo a un relleno de columna convencional, utilizando fibras de PTFE.
- Recubrir el soporte de catalizador con PTFE y luego impregnarlo con Pt.

La primera de las técnicas mencionadas permite simplificar el estudio del efecto del empleo de un catalizador hidrofóbico sobre el comportamiento del reactor a partir del estudio comparativo del mismo. Se puede comparar, entonces, el comportamiento fluidodinámico y de transporte de materia fuera del catalizador empleando un mismo catalizador con y sin recubrimiento hidrofóbico.

II.2. REACTORES TRICKLE-BED APLICADOS A LA OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES

La oxidación de un compuesto orgánico disuelto en agua con un gas oxidante utilizando un catalizador sólido requiere el uso de un reactor trifásico. Por tratarse de reacciones relativamente lentas, entre otras razones que se enumeran a continuación, resulta más apropiado el uso de reactores trifásicos de lecho fijo que el de reactores con sólidos en suspensión.

Las principales ventajas de los reactores trifásicos de lecho fijo se muestran en la Tabla II.1 (Gianetto y Silveston, 1986).

Tabla II.1: Principales ventajas de los reactores trifásicos de lecho fijo frente a los de partículas en suspensión.

-
1. El flujo de líquido se aproxima al flujo pistón ideal, mejorando la performance del reactor.
 2. La pérdida de catalizador por atrición es baja; ésto permite el uso de catalizadores de metales preciosos que son los más efectivos para la remoción de COVs.
 3. No tienen partes móviles, por lo tanto se pueden operar a altas presiones con mayor facilidad. Este es un factor determinante en la mayor parte de las plantas instaladas actualmente ya que las mismas trabajan a alta presión.
 4. Bajo costo de construcción, que permite usar reactores más grandes. Esto es importante teniendo en cuenta los grandes volúmenes a tratar.
 5. Bajo costo de operación.
 6. Evitan las reacciones en fase homogénea por tener baja relación líquido/sólido.
 7. No se necesita separar las partículas del catalizador de la corriente de líquido.
-

Por otra parte, si bien los reactores de lecho fijo tienen baja eficiencia para disipar el calor generado, en el caso del tratamiento de efluentes, ésto no ocasiona inconvenientes pues las reacciones involucradas no son altamente exotérmicas.

Los reactores trifásicos de lecho fijo pueden operar en cocorriente descendente o ascendente de las fases líquida y gaseosa, o en contracorriente de las mismas. Los reactores trifásicos de lecho fijo que operan en cocorriente descendente se denominan generalmente

reactores de lecho reptante o reactores trickle-bed (RTB). Aquellos que operan en cocorriente ascendente se conocen como reactores de columna de burbujeo rellena. Una de las principales ventajas de la operación en cocorriente descendente en un reactor trifásico de lecho fijo es la posibilidad de trabajar a mayores caudales de gas y líquido sin inundar el lecho. Esto es particularmente importante si se tiene en cuenta que, en muchas aplicaciones, es necesaria la utilización de catalizadores soportados sobre partículas de pequeño diámetro para incrementar la velocidad de reacción. En estas condiciones, los caudales de inundación en contracorriente podrían limitar seriamente el rango de caudales a utilizar en la operación de estos equipos.

Para poder trabajar en contracorriente sin llegar a condiciones de inundación, están en desarrollo reactores donde el catalizador está empacado en canastas con espacio para la circulación de gas (Van Hasselt y col., 1997; Sie, 1994) y otros con catalizador soportado sobre rellenos estructurados (Ellenberger y Krishna, 1999). La aplicación de estos reactores a la oxidación de COVs no ha sido aún estudiada. Sin embargo, es importante destacar que en los mismos existen serias limitaciones en la eficiencia de transferencia de materia gas-líquido. Si bien este fenómeno no tiene influencia sobre la performance de los reactores para el hidrotratamiento de naftas, podría resultar considerable para la oxidación de COVs.

Las principales ventajas de utilizar un RTB en cocorriente descendente o ascendente se resumen en las Tablas II.2-a y II.2-b, respectivamente (Gianetto y Silveston, 1986).

Tabla II.2: Criterios de elección entre operación en cocorriente ascendente y descendente.

Tabla II.2-a: Ventajas de la operación en cocorriente descendente

-
1. La presión parcial de los reactivos no varía significativamente debido a la baja pérdida de carga.
 2. El gas es la fase continua, mientras que en cocorriente ascendente a bajos caudales, el líquido es la fase continua.
 3. La retención de líquido es menor; por esta razón existe una menor resistencia a la transferencia de materia en el seno del líquido y la posibilidad de mojado parcial del catalizador, que en algunos casos puede resultar favorable.
 4. Se puede trabajar a altos caudales sin peligro de fluidizar el lecho.
-

Tabla II.2-b: Ventajas de la operación en cocorriente ascendente

1. La disipación de calor es más eficiente porque el reactor opera inundado pero se incrementa el mezclado axial, disminuyendo la conversión.
2. Para los mismos caudales de fluido, en el reactor en cocorriente ascendente los coeficientes de transferencia de materia gas-líquido son mayores. Sin embargo, hay que tener en cuenta que esta mejora tiene un costo debido al mayor consumo de energía en el bombeo.
3. La distribución de líquido es más eficiente.

Khadilkar y col. (1996) propusieron un criterio para seleccionar el tipo de operación más apropiada para una dada reacción. Con este fin, se define un coeficiente, γ , que relaciona la transferencia de materia de los reactivos gaseosos y líquidos dentro del catalizador:

$$\gamma = \frac{D_{eff} \cdot C_{BI}}{b \cdot D_{efg} \cdot C_{AI}} \quad (II.3)$$

donde D_{eff} y D_{efg} son los coeficientes de difusión efectivos para los reactivos líquido y gaseoso, respectivamente, b , el coeficiente estequiométrico de la reacción y C_{BI} y C_{AI} , las concentraciones en el líquido de los reactivos líquido y gaseoso, respectivamente.

Estos autores encontraron que para sistemas en los cuales el reactivo limitante está en la fase gaseosa, $\gamma > 1$, la performance del reactor operado en cocorriente descendente es superior; en cambio, para sistemas donde el reactivo limitante está en la fase líquida, $\gamma < 1$, es conveniente operar el reactor en cocorriente ascendente.

En el trabajo citado se aplica el criterio a resultados experimentales obtenidos para diferentes tipos de reacción y condiciones de operación, verificándose la validez del mismo. Por ejemplo, respecto a la oxidación de etanol, se indica que generalmente es preferible la operación en cocorriente descendente.

Se han llevado a cabo estudios de aplicación de RTB para tratamiento de aguas utilizando varios compuestos orgánicos como contaminantes modelo, fundamentalmente fenol (Béziat y col., 1999, Tukac y Hanika, 1998; Pintar y col., 1997; Fortuny y col., 1995; Pintar y Levec, 1994). Además, se encuentran trabajos dedicados al estudio de la oxidación

catalítica de otros compuestos orgánicos volátiles, como etanol (Tukac y col., 1989; Baldi y col., 1985; Goto y Mabuchi, 1984), metanol (Chen y Chuang, 1992), ácido acético (Levec y Smith, 1976; Levec y col., 1976), etc..

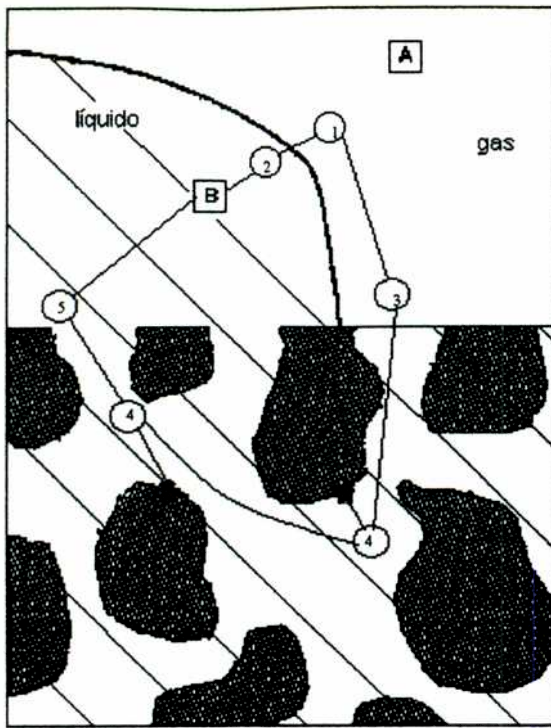
En particular, los trabajos sobre oxidación catalítica de etanol en RTBs (Tukac y Hanika, 1989; Baldi y col., 1985; Goto y Mabuchi, 1984) utilizando O_2 como oxidante se llevaron a cabo a presión atmosférica utilizando catalizadores de Pd soportado sobre Al_2O_3 . El rango de temperaturas de operación utilizado fue de $30^\circ C$ a $80^\circ C$. En todos los casos, se encontró que, para bajos caudales de líquido, se produce un aumento en la velocidad de reacción debido al mojado parcial de los catalizadores que facilita el acceso de los reactivos a través de la interfase gas-sólido. Este efecto ocurre sólo para caudales de líquido suficientemente bajos.

Si bien la operación del reactor con mojado parcial del catalizador mejora la velocidad de oxidación de etanol, limita seriamente los caudales de operación, ya que a caudales altos, el mojado del catalizador es total y la interfase gas-sólido no existe. Chen y Chuang (1992) examinaron la oxidación completa de metanol en solución acuosa en un RTB en el cual la eficiencia de mojado era baja debido a que emplearon un catalizador hidrofóbico. Si bien estos autores sugirieron que la mojabilidad del catalizador tiene una influencia determinante en la performance del RTB, no se encuentran en la literatura estudios cuantitativos de su influencia.

La conversión alcanzada en un reactor catalítico frecuentemente depende de la transferencia de materia de los reactivos hasta los sitios activos del catalizador. En el caso de un RTB, los reactivos pueden estar en una o ambas fases y llegar a los sitios activos del catalizador por diferentes caminos. En la Figura II.2, se esquematizan las etapas de transferencia de materia interfásica para un catalizador con mojado interno total y cuya superficie externa está parcialmente mojada.

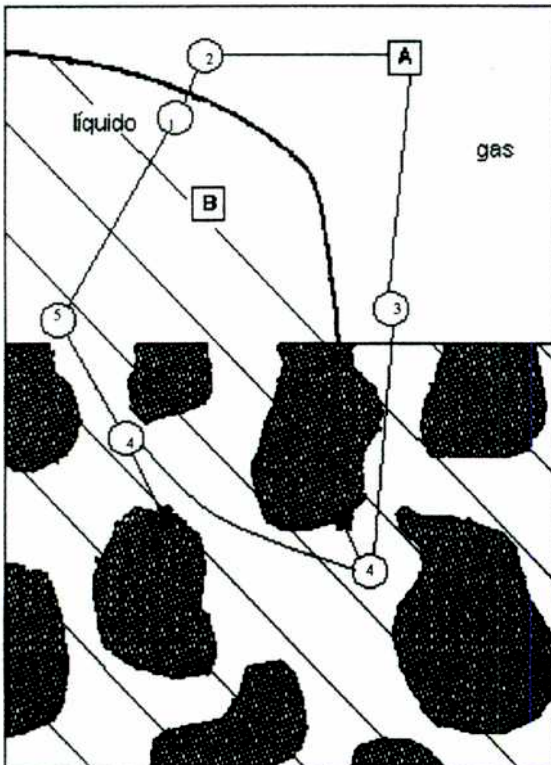
El reactivo que, al entrar al reactor, está mayoritariamente en la fase líquida puede llegar a la superficie del catalizador a través de la interfase líquido-sólido o a través de las interfases líquido-gas y gas-sólido, para luego difundir en el interior del catalizador hacia los sitios activos. El reactivo que, al entrar al reactor, se encuentra principalmente en la fase gaseosa llega a la superficie del catalizador a través de la interfase gas-sólido o a través de las interfases gas-líquido y líquido-sólido.

La velocidad de transferencia de materia a través de las diferentes interfases está



Etapas de transporte para el reactivo disuelto en el líquido.

- 1- transferencia de materia gas-líquido del lado del gas.
 - 2- transferencia de materia gas-líquido del lado del líquido.
 - 3- transferencia de materia gas-sólido.
 - 4- difusión en los poros.
 - 5- transferencia de materia líquido-sólido.
- × Reacción catalítica



Etapas de transporte para el reactivo gaseoso

- 1- transferencia de materia gas-líquido del lado del líquido.
 - 2- transferencia de materia gas-líquido del lado del gas.
 - 3- transferencia de materia gas-sólido.
 - 4- difusión en los poros.
 - 5- transferencia de materia líquido-sólido.
- × Reacción catalítica

Figura II.2: Etapas de transporte de materia en un reactor Trickle-Bed.

determinada por la concentración de reactivos, los coeficientes de transferencia de materia y las áreas interfaciales respectivas. Los dos últimos parámetros dependen de las condiciones de flujo y del tipo de relleno y pueden estimarse a partir de correlaciones existentes en la literatura.

En el caso del tratamiento de efluentes con contaminantes orgánicos volátiles, los COVs generalmente se encuentran en la fase líquida mientras que el O₂, con el que se oxida al contaminante, está más concentrado en la fase gaseosa.

Generalmente, la transferencia de O₂ hasta el catalizador a través de las interfases gas-líquido-sólido en RTBs es lenta; ésto se debe fundamentalmente a la baja solubilidad del O₂ en agua. Para superar este problema algunos autores proponen la operación de estos reactores a altas presiones, a fin de aumentar su solubilidad y el rango de temperaturas de operación sin evaporar el líquido. Este tipo de operación tiene como inconveniente un mayor costo de inversión y operación (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

II.3. ASPECTOS QUE INFLUYEN SOBRE LA PERFORMANCE DE REACTORES TRICKLE-BED

En esta sección se revisan brevemente los principales aspectos que influyen en el comportamiento de los RTBs. Tanto para modelar como para evaluar el efecto de la mojabilidad del catalizador sobre el comportamiento del reactor, es necesario estudiar la influencia de la mojabilidad del relleno sobre los procesos físicos y químicos involucrados en su funcionamiento. Si bien la información que se encuentra en la literatura es en general escasa, en muchos casos es posible hallar información sobre el efecto de la mojabilidad del relleno sobre los distintos parámetros que se deben cuantificar para interpretar el comportamiento de un RTB.

II.3.1. REGIMEN DE FLUJO

Si bien la utilización de equipos operados en cocorriente descendente evita la posibilidad de inundación, en este tipo de reactores, existen varios patrones

fluidodinámicos que siguen los fluidos dentro del reactor cuando se modifican las condiciones de operación y las características del reactor y del relleno. Dichos patrones fluidodinámicos se conocen como regímenes de flujo. Los reactores trickle-bed pueden operar en régimen reptante, pulsante, de burbujas dispersas o spray según las velocidades de líquido y gas empleadas (Cassanello, 1992).

El transporte de materia y de calor y el contacto entre las fases depende sensiblemente del régimen de flujo en el que opera el reactor. En consecuencia, tanto la predicción como la determinación en línea del régimen de flujo es de gran importancia en reactores que operan cerca del límite de transición de flujo, situación frecuentemente encontrada en las instalaciones de unidades de escala industrial.

El régimen reptante se produce a velocidades relativamente bajas de gas y líquido. En este régimen, el líquido se desliza tortuosamente sobre el relleno formando películas delgadas, algunos torbellinos y pequeñas gotas, siendo el gas la fase continua. La película de líquido puede cubrir totalmente al catalizador dependiendo de los caudales de líquido y gas y las características del relleno empleadas.

El régimen pulsante se produce a altas velocidades de líquido y gas. En este régimen, se producen periódicamente pulsos de líquido con burbujas de gas separados por zonas donde la fase gaseosa es la continua. Los pulsos se forman cuando la fase líquida obstruye parcialmente el espacio entre las partículas del lecho.

El régimen de flujo de burbuja dispersa se produce a altas velocidades de líquido y bajas velocidades de gas. En este régimen las burbujas de gas son arrastradas corriente abajo por el líquido. El régimen spray, que tiene lugar a altas velocidades de gas y bajas velocidades de líquido, se caracteriza por la formación de gotas aisladas y films de líquido que cubren el relleno.

Los últimos dos regímenes de flujo no son usuales en la operación de estos reactores para sus diversas aplicaciones ya que la relación de flujos de los reactivos en la fase líquida y gaseosa está muy lejos de la requerida por la reacción química.

La representación de las transiciones de flujo en función de las condiciones de operación se denomina mapa de flujo. Los límites de cada régimen de flujo dependen de las características del lecho (diámetro del reactor, tamaño, forma y características de las partículas, porosidad del lecho), propiedades de los fluidos (densidad, tensión superficial, viscosidad) y condiciones de operación (velocidad de gas y líquido) (Gianetto y Specchia,

1992). Diversos autores han propuesto mapas generalizados que tienen en cuenta algunas de las condiciones citadas (Gianetto y Specchia, 1992; Tosun, 1984; Fukushima y Kusaka, 1977); a modo de ejemplo, en la Figura II.3, se muestra un mapa confeccionado por Fukushima y Kusaka (1977).

La presencia de espuma en la fase líquida afectan significativamente la transición entre regímenes de flujo (Chou y col., 1977), aunque este aspecto casi no se ha considerado en la confección de mapas de flujo. Uno de los primeros mapas de flujo que tiene en cuenta las características espumantes del líquido fue el desarrollado por Morsi y col. (1978), quienes extendieron un trabajo anterior elaborado por Charpentier y Favier (1975). Para el caso de líquidos espumantes, estos autores subdividieron al régimen pulsante en tres subclases, dependiendo de la velocidad del gas: flujo espumante, flujo espumante-pulsante y flujo pulsante. En la Figura II.4, se presenta el mapa propuesto por Morsi y col. (1978) que indica estos diferentes subregímenes de flujo.

Un trabajo posterior (Tosun, 1984) clasifica los regímenes de flujo en RTBs como de alta y baja interacción entre las fases fluidas. El mismo propone un mapa de flujo que incluye únicamente estas dos zonas a partir de datos medidos para diversos sistemas de fluidos y características del reactor y del lecho. El régimen pulsante corresponde a un régimen de alta interacción mientras que el reptante es de baja interacción.

En los últimos años, se ha incrementado la tendencia a la formulación de modelos fenomenológicos que permiten predecir las transiciones de régimen de flujo reptante a pulsante en RTBs. Se han seguido fundamentalmente dos puntos de vista para predecir el comienzo del régimen pulsante (Attou y Ferschneider, 1999). El primero relaciona la existencia de pulsos en el reactor con un fenómeno que surge a nivel de los poros (Ng, 1986); el comienzo del régimen pulsante se debe a la aparición de ondas de gran amplitud que obturan los canales entre partículas. La segunda aproximación relaciona la aparición de pulsos en el reactor con un fenómeno a escala macroscópica (Holub y col., 1993); el comienzo del régimen pulsante se debe a la pérdida de estabilidad del régimen de flujo reptante.

Recientemente, se han publicado dos trabajos referentes a predicción de transiciones de flujo reptante a pulsante en RTBs (Attou y Ferschneider, 1999 y Larachi y col., 1999). La contribución de Attou y Ferschneider (1999) propone un nuevo modelo hidrodinámico basado en balances de las diferentes fases presentes en el reactor y en las

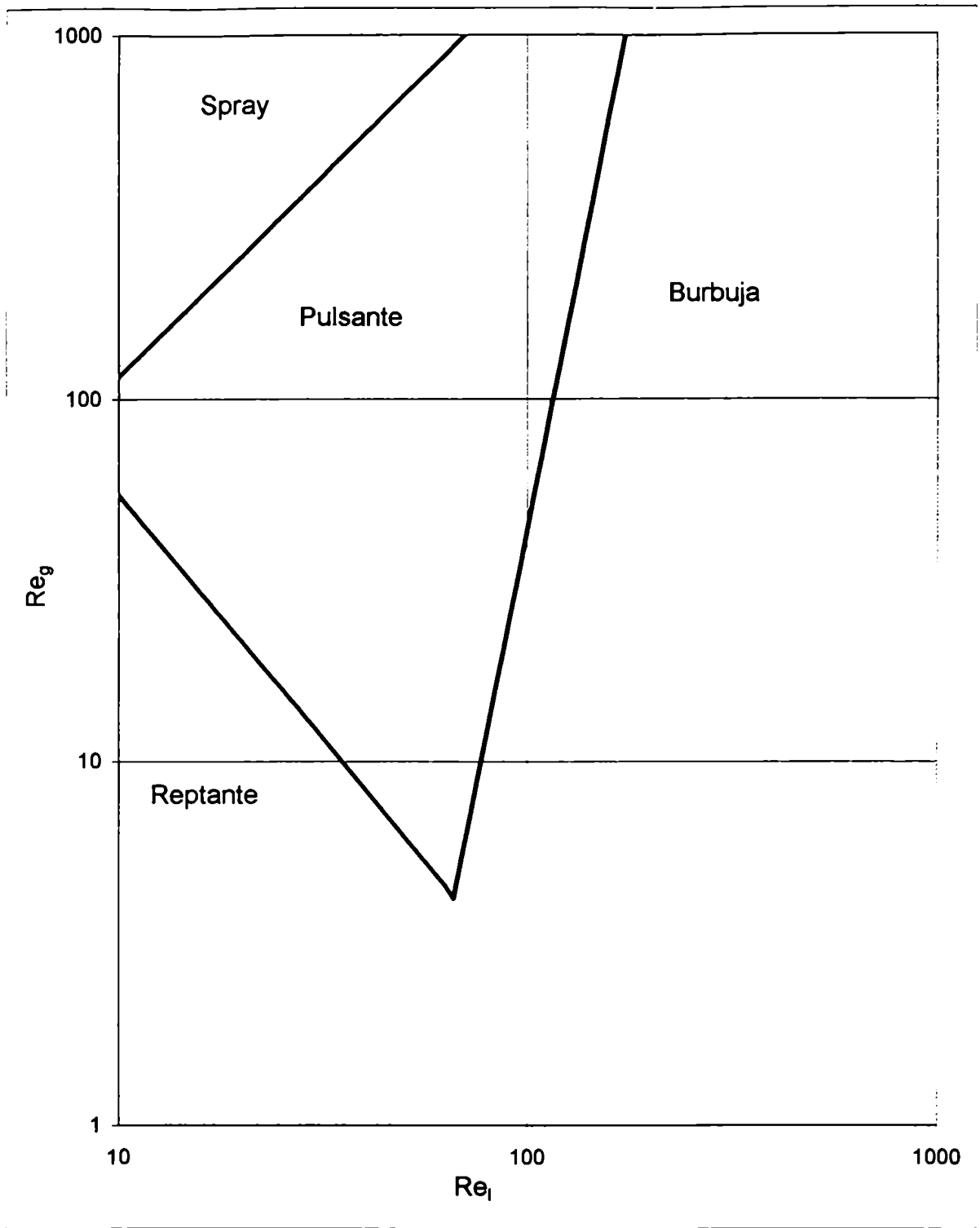
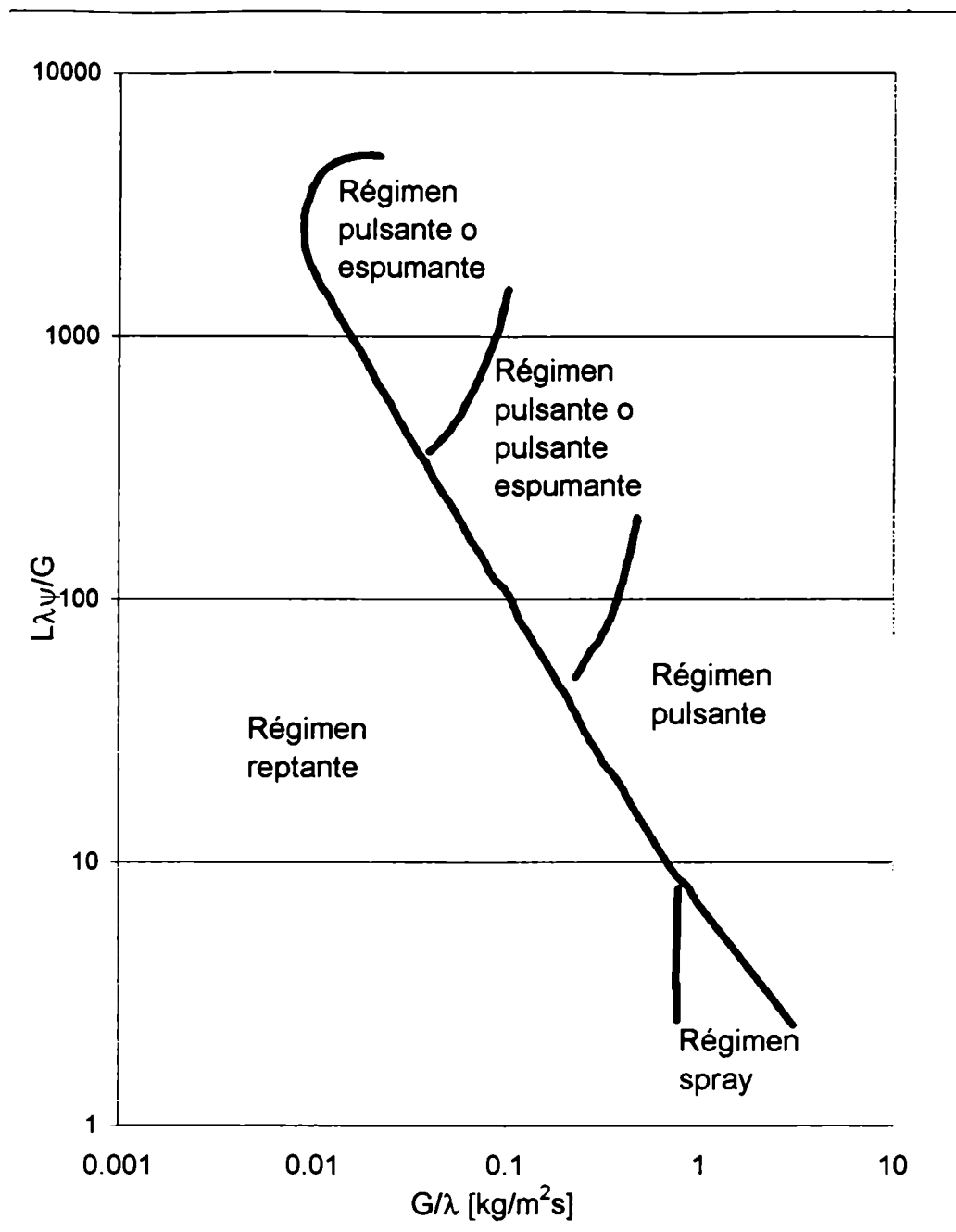


Figura II.3: Mapa de flujo para el equipo utilizado en este trabajo calculado de acuerdo a las ecuaciones propuestas por Fukushima y Kusaka (1977).



$$\lambda = \left(\frac{\rho_g}{\rho_{\text{aire}}} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0.5}$$

$$\psi = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_1} \cdot \left[\frac{\mu_1}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_1} \right)^2 \right]^{1/3}$$

Figura II.4: Mapa generalizado de transiciones de régimen de flujo propuesto por Morsi y col. (1978).

interacciones gas-líquido y líquido-sólido, que debe resolverse por simulación en forma numérica. La segunda contribución (Larachi y col., 1999) proporciona una correlación, disponible a través de internet en el sitio <http://www.gch.ulaval.ca/~farachi>. Dicha correlación fue desarrollada a partir de un banco de 700 datos de bibliografía medidos en diversas condiciones experimentales que incluyen diferentes materiales de relleno y sistemas de fluidos y utiliza redes neuronales.

Cabe destacar que, excepto los mapas propuestos por Chou y col. (1977), el efecto de la mojabilidad de las partículas y de utilizar mezclas de partículas de distintas características, no se incluye en los mapas disponibles en literatura.

El método convencional para la determinación de transiciones de flujo es la inspección visual. La mayoría de los mapas existentes han sido confeccionados a partir de determinaciones aplicando esta metodología. Sin embargo, ésta tiene la desventaja de ser subjetiva y, en consecuencia, provoca diferencias significativas entre las determinaciones realizadas por diversos autores.

En los últimos años, han comenzado a utilizarse métodos no convencionales para diagnosticar transiciones de flujo en forma objetiva en diversos tipos de contactores bifásicos y trifásicos, si bien varios de ellos prácticamente no se han aplicado en forma sistemática. Estos involucran el estudio de series temporales de una variable característica del sistema. Las variables generalmente medidas son la presión (Van den Bleek y Schouten, 1993; Fan y col., 1993, Franca y col., 1991; Drahos y col., 1991; Daw y col., 1990; Fan y col., 1990; Chou y col., 1977), el coeficiente de transferencia de materia líquido- sólido en la pared de un reactor (Latifi y col., 1994), la posición de una partícula radioactiva en un lecho fluidizado (Cassanello y col., 1995), la capacitancia del lecho, como indicador de la porosidad de un lecho fluidizado (Chehbouni y col., 1994) y la conductividad eléctrica dentro de un reactor (Tsochatzidis y Karabelas, 1995). Las señales obtenidas se han analizado en el marco de la teoría estadística convencional, de la teoría del caos y de la teoría de fractales temporales (Cassanello y col., 1995) a fin de predecir cambios en los parámetros característicos al variar las condiciones de régimen de flujo. A continuación, se describen brevemente los fundamentos de los métodos no convencionales utilizados para caracterizar series temporales de una variable característica con el fin de identificar transiciones de flujo.

II.3.1.1. METODOS UTILIZADOS PARA IDENTIFICAR TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO MEDIANTE LA CARACTERIZACION DE SERIES TEMPORALES DE UNA VARIABLE

II.3.1.1.1. METODOS DE LA TEORIA ESTADISTICA CONVENCIONAL

Desviación estándar

Este es el método más común y simple de los utilizados; es muy rápido y fácil de aplicar. La desviación estándar es un parámetro que crece con la dispersión de las fluctuaciones de presión. Se define como desviación estándar de una serie temporal a:

$$S(s) = \left(\frac{1}{s} \sum_{t=1}^s \{ \xi(t) - \langle \xi \rangle_s \}^2 \right)^{1/2} \quad (II.4)$$

donde

$$\langle \xi \rangle_s = \frac{1}{s} \sum_{t=1}^s \xi(t) \quad (II.5)$$

$\xi(t)$ es el valor de la presión a tiempo t y $\langle \xi \rangle_s$ la media en el intervalo de tiempo s (Feder, 1988).

Esta técnica ha sido aplicada con éxito a la determinación de transiciones de régimen de flujo reptante a pulsante en un RTB por Chou y col. (1977). Estos autores encontraron que, en el límite entre flujo reptante y pulsante, un incremento de la velocidad de líquido produce un gran aumento en el valor de la desviación estándar.

Espectro de potencias de Fourier

Este método analiza las componentes periódicas de una señal característica de la fluidodinámica del reactor, a través de la determinación de la transformada de Fourier y el espectro de potencias correspondiente.

Una transformada es una función cuyo dominio e imagen están formados por funciones. Tiene además la importante característica de ser biunívoca; es decir, es inversible, y preserva toda la información del sistema contenida en la función original.

La transformada de Fourier descompone una función (en nuestro caso una STFP) en una serie de funciones trigonométricas. De esa forma, la serie temporal deja de ser descripta a partir del valor que adopta para cada tiempo y se describe a partir de las frecuencias de las funciones trigonométricas que la componen (Press y col., 1992).

Dada una función $j(t)$, su transformada de Fourier es:

$$J(f) = \int_{-\infty}^{\infty} j(t) \cdot e^{2 \cdot \pi \cdot i \cdot f \cdot t} dt \quad (\text{II.6})$$

Como se señaló anteriormente, esta transformación es inversible y su inversa es:

$$j(t) = \int_{-\infty}^{\infty} J(f) \cdot e^{-2 \cdot \pi \cdot i \cdot f \cdot t} df \quad (\text{II.7})$$

que conserva toda la información de la función original.

La potencia total de una función es independiente de que ésta se represente en el dominio temporal o de frecuencias y se define como:

$$\text{Potencia} = \int_{-\infty}^{\infty} j(t)^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} J(f)^2 df \quad (\text{II.8})$$

El espectro de potencias se construye evaluando la potencia contenida en cada diferencial de frecuencia, o sea entre cada f y $f+df$. En estos casos, usualmente no se distingue entre las frecuencias negativas y positivas y la densidad de potencia espectral queda definida de acuerdo a:

$$\text{Potencia}(f) = |J(f)|^2 + |J(-f)|^2 \quad 0 \leq f < \infty \quad (\text{II.9})$$

que, en el caso particular de funciones reales, está dada por:

$$\text{Potencia}(f) = 2 |J(f)|^2 \quad 0 \leq f < \infty \quad (\text{II.10})$$

Para el análisis de series temporales utilizando estas herramientas, es necesario utilizar una versión discreta de las mismas; así la función temporal $j(t)$ pasa a ser $j_n=h(n\Delta)$, donde Δ es el intervalo de muestreo de la ST compuesta por N mediciones y $n= \dots,-3,-2,-1,0,1,2,3,\dots$ y la transformada discreta de Fourier es:

$$J_n = \sum_{k=0}^{N-1} (j_k \cdot e^{2 \cdot \pi \cdot i \cdot k \cdot n/N}) \quad (II.11)$$

El espectro de potencias se calcula según:

$$\text{Potencia}(f_n) = \frac{1}{N^2} [J_n^2 + J_{N-n}^2] \quad f_n = \frac{n}{N\Delta} \quad n=0,1,\dots,N/2 \quad (II.12)$$

Cuando una señal se mide en intervalos discretos, la información contenida en la serie temporal se determina completamente sólo si la señal no tiene componentes de frecuencia mayor que una frecuencia crítica, $f_c=1/2\Delta$. En caso contrario, toda la potencia espectral contenida fuera del rango $[-f_c,f_c]$ se agrega en forma espuria en la zona de frecuencias comprendidas entre $-f_c < f < f_c$. Este efecto se ilustra en la Figura II.5.

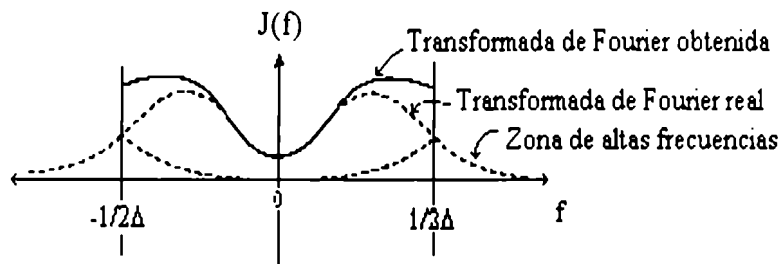


Figura II.5: Espectro de potencias de Fourier. Efecto de la potencia contenida en frecuencias mayores que la frecuencia crítica.

El espectro de potencias representa el peso de cada frecuencia en la señal original. El uso del espectro de potencias de Fourier para el estudio de la transición de régimen reptante a pulsante pretende explotar la componente periódica de los pulsos. El espectro de potencias de Fourier ha sido utilizado para estudiar la frecuencia de los pulsos en un RTB en régimen pulsante (Tsochatzidis y col., 1995).

II.3.1.1.2. METODO QUE UTILIZA LA TEORIA DEL CAOS DETERMINISTA

Dimensión de correlación

Reconstrucción del atractor que caracteriza la dinámica del sistema en un espacio de fases

Generalmente, el comportamiento dinámico de un sistema se representa en un espacio de fases, un gráfico que indica el estado de un sistema parametrizado por el tiempo. La evolución temporal del sistema describe una trayectoria única en el espacio de fases. En un sistema disipativo, para tiempos tendiendo a infinito, todas las trayectorias convergen a un “atractor” (Baker y Gollub, 1990); es decir, un atractor describe el comportamiento dinámico del sistema cuando desaparecen los estados transientes. De acuerdo a un teorema demostrado por Takens (1981) y por Packard y col. (1980), el atractor que representa la dinámica de un sistema puede reconstruirse a partir de mediciones de una variable observable característica del mismo.

Si el sistema está definido por un vector ω , de c dimensiones, el observable es una función $\theta : \mathbb{R}^c \rightarrow \mathbb{R}$. La serie temporal correspondería a un $\Theta(t) = \theta(\omega(t))$ para un dado $\omega(0) \in \mathbb{R}^c$. La reconstrucción consiste en obtener una nueva función $\omega'(t)$, a partir de $\Theta(t)$, que contiene toda la información dinámica del sistema.

El atractor se reconstruye generando vectores en un espacio de fases ficticio o de inclusión “embedding”, por medidas retrasadas del observable (Takens, 1981; Packard y col., 1980). Estos vectores pueden expresarse como:

$$\omega'(t) = (\Theta(t), \Theta(t+\tau), \Theta(t+2\tau), \dots, \Theta(t+(c'-1)\tau)) \quad (\text{II.13})$$

donde Θ es el observable, τ , el tiempo de retraso y c' , la dimensión del espacio de embedding. La dimensión de este espacio debe ser lo suficientemente grande para evitar el cruce de trayectorias, ya que eso no sería compatible con la unicidad de las mismas. Takens (1981) sugiere tomar $c' > 2\text{Dim} + 1$, donde Dim es la dimensión del mínimo subespacio que contiene al atractor.

Determinación de la dimensión de correlación del atractor

La reconstrucción del atractor que caracteriza la fluidodinámica del reactor se lleva a cabo con el fin de encontrar herramientas capaces de distinguir cambios en el régimen de flujo a partir de cambios en las características del atractor. La dimensión del mismo en el espacio de fases es una herramienta útil para caracterizar al sistema que describe.

Cuando un sistema es disipativo y no-caótico, el atractor que describe su dinámica en estado estacionario aparece como un punto en el espacio de fases (un conjunto de dimensión cero). Cuando un sistema es periódico describe una trayectoria cerrada en el espacio de fases (un conjunto de dimensión 1). Cuando un sistema tiene comportamiento estocástico en el tiempo, puede llenar el espacio de fases (Moon, 1992). Un sistema dinámico caótico describe una trayectoria compleja en el espacio de fases para tiempos tendiendo a infinito, y la dimensión de esa trayectoria puede dar indicios del grado de complejidad de la misma.

Existen diversas definiciones de dimensión. La dimensión topológica coincide con nuestra visión intuitiva de la dimensión, asigna únicamente valores enteros. Un conjunto de puntos tiene dimensión topológica 0, un segmento tiene dimensión topológica 1, etc.. Otras definiciones de dimensión asignan valores enteros a los cuerpos geométricos pero, aplicadas a trayectorias caóticas, dan una dimensión fraccionaria.

A fin de comprender intuitivamente qué es una dimensión fraccionaria es apropiado profundizar en el significado de dimensión. Una visión intuitiva de la dimensión indica que es esperable que un conjunto de puntos que llena más densamente el espacio debe tener una mayor dimensión. Si se toma una figura de dimensión 2, como un plano, y se la “arruga” como a una hoja de papel, podría lograrse una densidad de puntos similar a la de un cuerpo. La dimensión fractal surge al pensar que el “arrugar” infinitamente un plano podría dar como resultado un conjunto de dimensión 3. En la mitad de ese proceso, la dimensión del conjunto tendría un valor entre dos y tres.

Otra aproximación intuitiva a este concepto es la dada por Mandelbrot (1987), que propone pensar en una curva tortuosa enrollada como una madeja de lana de longitud finita. Si se la observa desde lejos y se fija la atención en la totalidad de la curva, se la verá como un cuerpo de tres dimensiones y ésta sería la mejor forma de representarla. En cambio, si se observa de cerca de modo de poder ver sólo una porción de curva, tendrá para el observador dimensión igual a 1. La dimensión fraccionaria parecería ser la mejor forma

de modelarla si la mirásemos desde una distancia intermedia.

Una de las dimensiones definidas para caracterizar sistemas de dimensión fraccionaria es la dimensión de correlación. Esta definición de dimensión tiene la gran ventaja de ser fácil de calcular con una computadora y, por lo tanto, ser muy útil para analizar datos experimentales (Baker y Gollub, 1990). Al igual que la dimensión topológica, asigna un valor de 1 a un segmento, 2 a una figura plana, etc., pero tiene la ventaja de poder cuantificar la dimensión de trayectorias caóticas, que pueden tener valores no enteros.

La dimensión de correlación se calcula utilizando la función de correlación:

$$C_d(Rd) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \text{He} \left(Rd - \omega_j - \omega_i \right) \right\} \quad (\text{II.14})$$

$$y \geq 0 \Rightarrow \text{He}(y) = 1$$

$$y < 0 \Rightarrow \text{He}(y) = 0$$

ω_i y ω_j son puntos del atractor. He es la función de Heaviside, que permite contar la cantidad de puntos del atractor y ubicarlos a una distancia de ω_i menor que Rd. La dimensión de correlación se obtiene de la pendiente del gráfico $\ln(C_d(Rd))$ vs. $\ln(Rd)$, cuando Rd tiende a cero.

En el caso de datos experimentales, cuando Rd es suficientemente grande, la mayoría de los puntos quedan dentro de la esfera de radio Rd y cuando Rd es del orden de la distancia entre puntos, casi ningún punto queda dentro de la esfera. En esas zonas del gráfico no puede obtenerse la dimensión de correlación. Para valores intermedios de Rd, hay una zona de escalado, donde vale la relación lineal entre $\ln(C_d(Rd))$ y $\ln(Rd)$, de cuya pendiente se obtiene la dimensión de correlación.

El análisis de series temporales de una variable característica con herramientas de la teoría del caos determinista se ha empleado con este fin en diversos contactores gas-líquido: en columnas de burbujeo (Devanathan y col., 1995), para flujo bifásico en tubos horizontales (Franca y col., 1991), en reactores trickle-bed (Helwick y col., 1992) y en reactores trifásicos fluidizados (Cassanello y col., 1995).

II.3.1.1.3. METODO QUE UTILIZA LA TEORIA DE FRACTALES TEMPORALES

Análisis Ra/S

El análisis de rangos reescalados, análisis estadístico Ra/S, es una técnica utilizada para caracterizar correlaciones de largo alcance en fluctuaciones aparentemente aleatorias (Feder, 1988). Este análisis fue propuesto por Hurst (1951) y perfeccionado por Mandelbrot (1969) para caracterizar lo que este último autor definió como movimiento fraccional browniano. La relación Ra/S es igual al rango de la STFP, Ra(s), dividido por su varianza, S(s), para el intervalo de tiempo s:

$$Ra/S = \frac{Ra(s)}{S(s)} \quad (II-15)$$

donde:

$$Ra(s) = \max_{1 \leq t \leq s} X(t,s) - \min_{1 \leq t \leq s} X(t,s) \quad (II-16)$$

$$S(s) = \left(\frac{1}{s} \sum_{t=1}^s \{ \xi(t) - \langle \xi \rangle_s \}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.17)$$

$$X(t,s) = \sum_{u=1}^t \{ \xi(u) - \langle \xi \rangle_s \} \quad (II.18)$$

$$\langle \xi \rangle_s = \frac{1}{s} \sum_{t=1}^s \xi(t) \quad (II.19)$$

$\xi(t)$ es el valor de la presión a tiempo t y $\langle \xi \rangle_s$ es la media. La sucesión de valores $\xi(t)$ se denomina generalmente sucesión de incrementos, mientras que a la sucesión de valores $X(t,s)$ se la denomina “record” de la función.

La relación Ra/S es una función aleatoria del intervalo de tiempo en el cual es evaluada, con la propiedad de escalado $Ra/S \sim s^{Hu}$. La potencia a la cual está elevado s

(Hu) se denomina exponente de Hurst y se estima a partir de la pendiente de un gráfico de $\log(Ra/S)$ vs. $\log(s)$. Para procesos aleatorios, Hu tiende asintóticamente a $1/2$. Valores de Hu mayores que $1/2$ indican que la correlación entre fluctuaciones es positiva, ésto se define como persistencia. En el caso de Hu menor que $1/2$ la correlación es negativa, antipersistencia.

Para series temporales con una componente periódica, se produce un crecimiento de la pendiente de la curva $\log(Ra/S)$ vs. $\log(s)$ cuando s se aproxima al valor del período de la señal (Feder, 1988). Este crecimiento desaparece para s suficientemente grandes, y la pendiente vuelve a representar al exponente Hu. Es posible utilizar la sensibilidad de este parámetro a la aparición de componentes periódicas para detectar la transición a régimen pulsante, teniendo en cuenta la periodicidad de los pulsos.

El análisis de series temporales de una variable característica con herramientas de la teoría de fractales temporales se ha empleado en estudios fluidodinámicos en diversos contactores gas-líquido: para flujo bifásico en tubos horizontales (Franca y col., 1991), en reactores trickle-bed (Latifi y col., 1994) y en reactores líquido-sólido y gas-líquido-sólido fluidizados (Cassanello y col., 1995, Fan y col., 1993, Fan y col., 1990).

II.3.1.2. EFECTO DE LA MOJABILIDAD DEL RELLENO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO EN RTBs

El efecto de la mojabilidad del relleno sobre la transición de régimen de flujo es un tema escasamente tratado en la literatura. Chou y col. (1977) estudiaron el efecto de utilizar esferas de vidrio siliconadas sobre la transición de régimen de flujo pulsante a reptante. Encontraron que dicha transición se desplazaba hacia mayores caudales de gas y líquido cuando se trabajaba con relleno hidrofóbico. Sin embargo, la confección de mapas de flujo generalizados, que tomen en cuenta las características de mojado del relleno, es un tema pendiente que requiere aún mayor información experimental.

II.3.2. RETENCION DE LIQUIDO

Dada la complejidad involucrada en la resolución de los balances de cantidad de movimiento de reactores trifásicos, se han planteado modelos simplificados de la hidrodinámica de los mismos. Estos modelos representan el flujo complejo dentro del reactor por medio de parámetros que caracterizan su hidrodinámica y que pueden determinarse experimentalmente aplicando modelos de flujo apropiados.

La retención de líquido es uno de estos parámetros. Esta se define como la fracción del volumen del reactor ocupada por el líquido (Gianetto y Silveston, 1986), es decir:

$$\epsilon_l = \frac{\text{volumen de líquido}}{\text{volumen del reactor}} \quad (\text{II.20})$$

La retención de líquido en un RTB puede dividirse en dos componentes: la retención dinámica, formada por la fracción de líquido que escurre entre las partículas del lecho, y la retención estática, que corresponde a la fracción de líquido atrapada entre las mismas, que no circula a través del reactor. La distinción entre estas dos fracciones de líquido es importante ya que el transporte de materia desde y hacia el líquido puede ser menos eficiente en la fracción estanca.

En el caso de partículas porosas, parte del líquido se encuentra dentro de las mismas. Existen evidencias experimentales que indican que, en la mayoría de los casos, los poros se encuentran totalmente llenos de líquido debido a las fuerzas capilares. Las excepciones se deben a reacciones muy exotérmicas, en las cuales el líquido que llena los poros del catalizador puede evaporarse parcialmente (Watson y col., 1994).

La retención de líquido determina el tiempo de residencia del líquido en el reactor. Si bien para reactores con lechos de catalizador sólido no tiene un efecto directo sobre la velocidad de reacción, influye sobre otras variables e, indirectamente, puede alterar la performance del reactor. La retención de líquido afecta el transporte de materia pues modifica la eficiencia de mojado y el área interfasial gas-líquido.

A partir de un análisis fenomenológico se concluye que la retención de líquido aumenta con el flujo másico de líquido y su viscosidad y disminuye con el flujo másico de gas (Al-Dahhan y Dudukovic, 1995). Estos mismos autores encontraron que, a bajos flujos

másicos de gas, la retención de líquido y el mojado de las partículas no dependen del flujo másico de gas.

II.3.2.1. EFECTO DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE LA RETENCION DE LIQUIDO

Martínez y col. (1994) recopilaron correlaciones para predecir la retención de líquido en RTBs con rellenos hidrofílicos. Rangwala y col. (1990) propusieron una correlación para predecir la retención dinámica de líquido para lechos compuestos por mezclas de diferentes proporciones de rellenos hidrofílicos e hidrofóbicos. Estos autores encontraron que la retención de líquido aumenta con la proporción de relleno hidrofílico del lecho.

En la Figura II.6 se muestran los resultados obtenidos por Rangwala y col. (1990) para la retención dinámica en función de los números adimensionales de Froude (Fr) y de film (Fi). En la misma, se observa que la retención de líquido disminuye con la proporción de relleno hidrofóbico. La correlación informada es la siguiente:

$$\varepsilon_{ld} = A \cdot Fi^{0.33} + B \cdot Fr^{0.5} \quad (II.21)$$

donde

$$Fr = \frac{u_1^2}{g \cdot d_p} \quad (II.22)$$

$$Fi = \frac{Fr}{Re_1} \quad (II.23)$$

y los valores de A y B dependen de la proporción de relleno hidrofóbico e hidrofílico (ver Apéndice 3). Si bien las mediciones fueron realizadas en contracorriente, pueden ser utilizadas para predecir la retención cuando la operación es en cocorriente debido a que éstas se midieron en régimen de baja interacción.

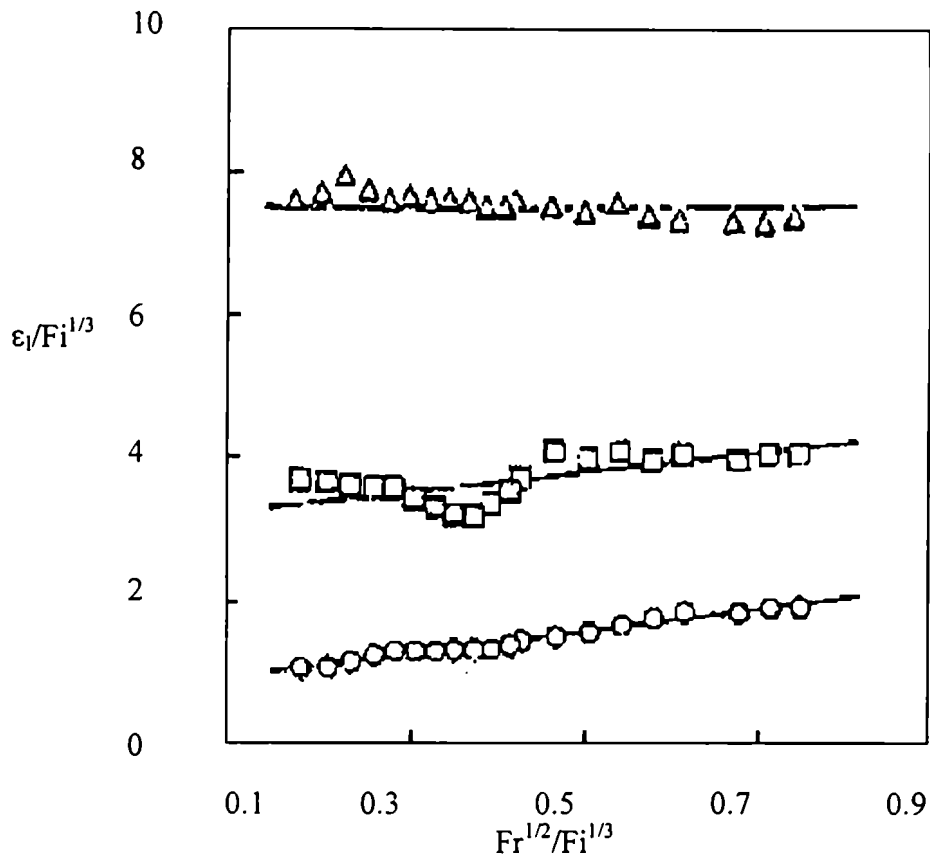


Figura II.6: Resultados de retención de líquido obtenidos por Rangwala y col. (1990). Triángulos: 100% de relleno hidrofílico; cuadrados: 50% de relleno hidrofóbico, círculos: 100% de relleno hidrofóbico.

II.3.3. EFICIENCIA DE MOJADO

El mojado parcial del catalizador es un fenómeno característico de RTBs. El mismo ha sido extensamente tratado en la literatura (Lemcoff y col., 1988; Haure y col., 1992; Martínez y col., 1994; Llano y col., 1997). La eficiencia de mojado externo, F_w , se define como la fracción del área externa del catalizador que está cubierta por líquido:

$$F_w = \frac{a_{ls}}{a_p} \quad (II.24)$$

El mojado externo de las partículas es un tema de gran importancia dentro del estudio de los RTBs debido a la influencia que tiene en el transporte de materia. Este

parámetro determina las áreas de contacto entre los fluidos y el catalizador y, en consecuencia, influye fundamentalmente sobre el acceso de los reactivos al catalizador.

El mojado del catalizador es menos eficiente a bajas presiones y bajas velocidades superficiales de gas, condiciones comunes en equipos escala piloto. Por lo tanto, este parámetro debe tenerse en cuenta en estudios de escala piloto que se lleven a cabo con fines de escalado. Al pasar a escala industrial, donde en general se opera a mayor presión y velocidad superficial de gas, el mojado es más eficiente.

Al-Dahhan y col. (1995) realizaron un análisis fenomenológico y un estudio experimental de la influencia de las condiciones de operación sobre la eficiencia de mojado. Estos autores proponen una correlación que puede aplicarse en condiciones de alta presión:

$$F_w = c \cdot Re_1^\alpha \cdot \left(1 + \frac{\delta / \rho_l \cdot g}{Ga_1} \right)^\beta \quad (11.25)$$

donde δ es la pérdida de carga y Ga , el número de Galileo.

A partir del análisis de los resultados obtenidos y de esta correlación, estos autores propusieron 5 casos límites:

- 1) Gas estanco: en este caso, la eficiencia de mojado es mínima y la retención de líquido es máxima.
- 2) Baja presión y baja velocidad superficial de gas: a presiones de operación cercanas a la atmosférica el término $\delta / \rho_l g$ sigue siendo muy bajo. La retención de líquido es similar a la del caso anterior. El caudal de gas no es suficientemente grande para distribuir el líquido sobre la superficie del catalizador y no se altera la eficiencia de mojado.
- 3) Baja presión y alta velocidad superficial de gas: en este caso, el término $\delta / \rho_l g$ es mayor. El gas distribuye al líquido sobre la superficie del catalizador y disminuye la retención de líquido.
- 4) Alta presión y baja velocidad de gas: el efecto de la presión sobre $\delta / \rho_l g$ es similar al de la velocidad de gas pero menos significativo. El efecto sobre la eficiencia de mojado es, en este caso, de una intensidad intermedia entre los casos 2 y 3.

5) Alta presión y alta velocidad superficial de gas: la combinación de los efectos de la alta presión y velocidad superficial de gas provoca un mayor aumento de la eficiencia de mojado y una disminución más acentuada de la retención de líquido.

Es importante resaltar que, tanto Al-Dahhan y col. (1995) como El-Hisnawi y col. (1982), encontraron que, a presión atmosférica y para bajas velocidades de gas, la eficiencia de mojado sólo depende de la retención de líquido.

Al igual que en el caso de la retención de líquido, el área de contacto líquido-sólido puede dividirse en dos zonas. La zona estanca se origina por la retención estática de líquido y puede estimarse, para un lecho de esferas empacadas en forma aleatoria, a partir de la distancia media entre esferas, el número de contactos entre esferas y el diámetro de las mismas (Llano y col., 1997).

La eficiencia de mojado interno es la fracción de área interna del catalizador que está cubierta por líquido. Colombo y col. (1976) midieron el mojado interno del catalizador en un RTB y encontraron que los poros del catalizador estaban completamente mojados aún a muy bajos caudales de líquido. Sin embargo, en el caso de reacciones altamente exotérmicas donde, además, el mojado externo es muy bajo, el mojado interno puede no ser total (Wang y col., 1994, Lemcoff y col., 1988 y citas allí indicadas).

II.3.3.1. INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE LA EFICIENCIA DE MOJADO

A pesar de los numerosos trabajos dedicados al estudio de Fw en RTBs (Gianetto y Spechia, 1992), los mismos son de escasa utilidad para estimar este parámetro cuando se utilizan rellenos hidrofóbicos. Por un lado, existen correlaciones de eficiencia de mojado para partículas de pocos milímetros de diámetro (tamaño usual para un catalizador) pero que han sido desarrolladas únicamente con rellenos hidrofílicos. Las correlaciones existentes que pueden aplicarse cuando se usan partículas de diferentes características de mojabilidad son válidas para partículas de mayor diámetro (usualmente usadas en torres de absorción).

Alicilar y col. (1994) estudiaron la eficiencia de mojado en lechos de partículas hidrofóbicas de pequeño diámetro y propusieron una correlación que permite predecir este parámetro indirectamente, a partir del valor de la retención de líquido:

$$F_w = 7789.28 \cdot \epsilon_1^{4.36} \quad (\text{II.26})$$

Al utilizar partículas hidrofóbicas encontraron valores de eficiencia de mojado mucho más bajos que los obtenidos para rellenos hidrofílicos.

II.3.4. PERDIDA DE CARGA

La pérdida de carga es un parámetro importante para el diseño de un RTB ya que, tanto el diseño de los sistemas de alimentación como los coeficientes de transferencia de materia dependen de la energía suministrada, que es función de la pérdida de carga. La pérdida de carga se origina en la disipación de energía producida por la fricción de las fases fluidas.

Este parámetro depende de las condiciones de operación como así también de las propiedades del lecho y los fluidos. La pérdida de carga aumenta con el flujo másico de gas y de líquido y con la presión, que equivale a aumentar la densidad del gas. En general, puede utilizarse un gas más denso para simular el efecto de la alta presión sobre la pérdida de carga, la retención de líquido y la eficiencia de mojado (Dudukovic y col., 1999).

Holub y col. (1993) y Al-Dahhan y col. (1997) recopilaron varias correlaciones existentes en la literatura para estimar este parámetro. Recientemente, se han propuesto modelos semiteóricos que toman en cuenta la eficiencia de mojado para predecir la retención de líquido y la pérdida de carga en RTBs (Ilutia y Larachi, 1999).

Las correlaciones existentes en la literatura que se utilizan para estimar la pérdida de carga en un lecho trifásico no contemplan explícitamente la influencia de la mojabilidad del relleno. Sin embargo, algunas lo hacen en forma implícita a través de la retención de líquido, como por ejemplo la propuesta por Specchia y Baldi (1977):

$$\delta = \frac{C_1 (1 - \epsilon_b + \epsilon_l)^2 \mu_g u_g + C_2 (1 - \epsilon_b + \epsilon_l) \rho_g u_g^2}{(\epsilon_b - \epsilon_l)^3} \quad (\text{II.27})$$

donde C_1 y C_2 dependen del relleno y δ es la pérdida de carga. De acuerdo a la ecuación (II.27), la pérdida de carga aumenta con la retención de líquido y, por lo tanto, lo mismo ocurre cuando aumenta la mojabilidad de las partículas.

II.3.5. MODELOS DE FLUJO PARA RTBs

Representar en forma detallada la velocidad de los fluidos en cada punto del reactor es una tarea demasiado difícil con los medios con los que contamos actualmente. Sin embargo, debido a la gran influencia que tiene la fluidodinámica en el comportamiento global del reactor, su efecto debe incluirse aunque sea en forma simplificada.

Los modelos de flujo más simples (flujo pistón ideal o mezclado ideal/total) permiten representar las situaciones extremas. En los casos intermedios, el flujo puede modelarse como una combinación de los casos más simples, agregando cortocircuitos o zonas muertas o incluyendo el efecto del mezclado axial a través del coeficiente de dispersión axial, D_{ax} . Dicho coeficiente se estima a partir de correlaciones que permiten calcular el número adimensional correspondiente, el número de Peclet, $Pe = u \cdot d_p / D_{ax}$. Gran parte de las correlaciones disponibles en la bibliografía para calcular D_{ax} en el gas y en el líquido se encuentran recopiladas en el trabajo de Martínez y col. (1994). Cuando Pe es suficientemente alto, la dispersión axial tiende a cero y su efecto puede despreciarse.

En un RTB, el caudal volumétrico es mucho mayor para la fase gaseosa que para la líquida y, por lo tanto, el flujo de gas puede representarse, en general, como flujo pistón ideal. El líquido, en cambio, puede tener un comportamiento diferente al de flujo pistón ideal.

La determinación del modelo de flujo que se ajusta al comportamiento de los fluidos en un RTB es de gran importancia para comprender los fenómenos que determinan su funcionamiento o para modelar su performance. Cassanello y col. (1996) propusieron un criterio para evaluar el efecto de la dispersión axial sobre el comportamiento de RTBs.

II.3.6. EFECTOS TERMICOS

En los RTB de escala industrial, a diferencia de los reactores con partículas en movimiento, la transferencia de calor puede llegar a ser un problema. Para reacciones muy exotérmicas pueden generarse zonas secas en el catalizador, tanto externas como internas, por evaporación del líquido. Si además el reactivo de la fase líquida es volátil, 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. El trabajo de Watson y col. (1994) presenta un estudio detallado y bibliografía sobre este tema.

En los reactores de escala laboratorio los efectos térmicos no suelen ser pronunciados y la reacción puede considerarse isotérmica. Sin embargo, debido a su menor tamaño la evaporación del líquido necesaria para saturar la fase gaseosa (que en el caso de los reactores industriales ayuda a mantener la temperatura) puede generar gradientes axiales de temperatura. Para evitar este efecto, es necesario colocar un prelecho para que el gas y el líquido lleguen a equilibrio térmico y de presión de vapor antes de entrar al reactor.

El líquido que fluye a través del lecho en un RTB no sólo sirve para transportar reactivos, sino que permite transportar y distribuir el calor generado por la reacción. Por lo tanto, una mala distribución de líquido traería como consecuencia la generación de zonas secas que podrían generar hot spots. Luego, cuando se trabaja con reacciones exotérmicas, un efecto indeseado del mojado parcial de las partículas producido por un cambio en la mojabilidad de las mismas, podría ser la aparición de hot spots.

II.3.7. AREA INTERFASIAL GAS-LIQUIDO

El área interfasial gas-líquido es un parámetro importante en el transporte de materia en RTBs debido a que los reactivos deben pasar de una fase fluida a la otra para que ocurra la reacción. Este parámetro depende de las condiciones fluidodinámicas, de las propiedades del líquido (viscosidad, tensión superficial) y del sólido (porosidad, rugosidad, tensión superficial crítica). Existen diversas correlaciones para predecir el área interfasial gas-líquido en un RTB, varias de las cuales están recopiladas en Larachi y col. (1998).

Para determinar el área interfasial, se utilizan métodos químicos 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.

II.3.7.1. INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE EL AREA INTERFASIAL GAS-LIQUIDO

Rangwala y col. (1990) estudiaron la influencia de la proporción de relleno hidrofóbico sobre el área interfasial gas-líquido, a_{gl} , en un RTB relleno con mezclas de partículas de diferente mojabilidad. Estos autores encontraron una disminución de a_{gl} a medida que aumenta la proporción de relleno hidrofóbico. Este efecto es atribuible a la relación entre este parámetro y la retención de líquido, la cual también disminuye con la proporción de relleno hidrofóbico. Las correlaciones desarrolladas son las siguientes:

Para rellenos 100% y 50% hidrofóbico:

$$a_{gl} = (0.0751 + 0.029 \cdot L) \cdot a_p \quad (II.28)$$

Para relleno 25% hidrofóbico:

$$a_{gl} = 0.35 \cdot a_p \quad (II.29)$$

donde todas las magnitudes se expresan en el sistema internacional de unidades.

En la Figura II.7 se muestran los resultados de área interfasial gas-líquido vs. composición del lecho para diferentes caudales de líquido obtenidos por Rangwala y col. (1990). Puede apreciarse que el área aumenta con el caudal de líquido y disminuye con la proporción de relleno hidrofóbico.

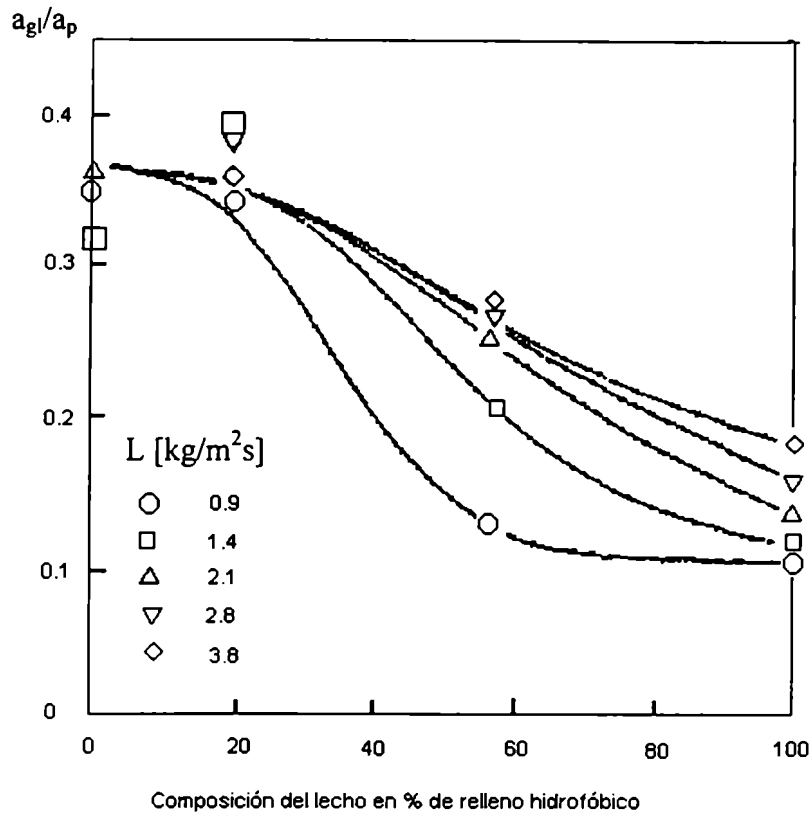


Figura II.7: Efecto de la composición del lecho sobre el área interfaseal gas-líquido para diferentes flujos máxicos de líquido (Rangwala y col., 1990).

II.3.8. COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO-GAS DEL LADO DEL LIQUIDO Y DEL GAS

Los coeficientes de transferencia de materia dependen de los coeficientes de difusión de las especies y de los caudales de líquido y gas, como así también de las propiedades geométricas del lecho que afectan la fluidodinámica del sistema. Experimentalmente, pueden determinarse por distintos métodos; algunas técnicas utilizadas son (Ramachandran y Chaudhari, 1983):

- i) absorción o desorción física en estado estacionario de una sustancia parcialmente soluble en el líquido. Los sistemas que generalmente se usan para estas determinaciones son O_2 o 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 CO₂ en soluciones buffer de carbonato-bicarbonato.

iii) utilizar valores de velocidad de reacción llevadas a cabo en reactores trifásicos de lecho fijo en condiciones para las cuales las mismas estén controladas por la transferencia de materia 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 determinar valores para el producto del coeficiente de transferencia 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.

Martínez y col. (1994) y Larachi y col. (1998) han recopilado gran parte de las correlaciones de bibliografía que se utilizan habitualmente para estimar estos parámetros en RTBs con relleno hidrofílico.

II.3.8.1. INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS SOBRE EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO-GAS

Rangwala y col. (1990) estudiaron el efecto del tipo de relleno sobre el coeficiente de transferencia de materia líquido-gas, del lado del gas. No encontraron influencia de la mojabilidad del relleno sobre este parámetro. Desarrollaron la siguiente correlación sobre la base de sus datos experimentales:

$$k_{gl} = \frac{R \cdot T}{P} \cdot 6 \cdot G \cdot (a_p \cdot d_p)^{-1.7} \cdot Re_g^{-0.3} \cdot Sc_g^{\frac{2}{3}} \quad (II.30)$$

donde todas las magnitudes dimensionales se expresan en el sistema internacional de unidades.

No se ha encontrado información en la literatura referida a la influencia de la mojabilidad del relleno en RTBs sobre el coeficiente de transferencia de materia líquido-gas, del lado del líquido.

II.3.9. COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA LIQUIDO-SOLIDO

Este coeficiente 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 dupla redox a partir de la corriente límite en electrodos polarizados.

Todas las correlaciones existentes en bibliografía para estimar coeficientes de transferencia de materia líquido-sólido han sido desarrolladas utilizando partículas hidrofílicas. Una recopilación de varias de estas correlaciones puede encontrarse en Martínez y col. (1994) que es complementaria a la publicada por Al-Dahhan y col. (1997).

II.3.10. COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-SOLIDO

La transferencia de materia gas-sólido es, en general, la más rápida y por lo tanto su influencia en la velocidad de la reacción en muchas ocasiones puede despreciarse (Huang y Kang, 1995). En el trabajo de Cassanello (1992) pueden encontrarse correlaciones para estimar el coeficiente de transferencia de materia gas-sólido.

En el caso de partículas hidrofóbicas, no se encuentra en la literatura abierta correlaciones aplicables para estimar estos parámetros. En consecuencia, los mismos deben estimarse a partir de correlaciones desarrolladas para rellenos hidrofílicos.

II.3.11. FACTOR DE EFECTIVIDAD EN RTBs

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) 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) Dado que los poros de los catalizadores están generalmente llenos de líquido, se 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 es total.
- iii) En RTBs, la superficie externa de las pastillas de catalizador 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 estanco en puntos de contacto entre las 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.

Ramachandran y Smith (1979) propusieron un modelo para predecir el factor de efectividad, η , de una pastilla parcialmente mojada como el promedio pesado de los η de la parte mojada y seca de la pastilla de catalizador. Este modelo muestra claramente el efecto

de la eficiencia de mojado, y por lo tanto de la mojabilidad del catalizador, sobre la difusión y reacción química dentro del catalizador.

El caso de un catalizador hidrofóbico en el que los sitios activos están en una matriz hidrofóbica debe analizarse por separado. En este caso, el mojado interno puede no ser total y, al efecto del aumento de la superficie de contacto sólido-gas, debe considerarse además el del aumento de la velocidad de difusión en los poros que no estén llenos de líquido.

II.4. MODELADO DE REACTORES

Tanto para la optimización de unidades existentes como para el diseño de nuevas unidades, es esencial la comprensión de las etapas físicas y químicas involucradas en la operación de las mismas. La identificación de la etapa controlante de la velocidad de reacción es un paso muy importante para el diseño u optimización.

Cuando el objetivo es el escalado de un reactor a partir de datos obtenidos en un equipo de escala piloto, el criterio de escalado se basa en mantener constantes las condiciones fluidodinámicas que afectan al paso controlante de la reacción.

Aún teniendo en cuenta este criterio, no existe un procedimiento universal para el escalado y, generalmente, se utilizan varios procedimientos complementarios. Los mismos fueron resumidos por Hofmann (1969):

1. Uso de principios de similitud: se mantienen constantes grupos adimensionales o parámetros.
2. Uso de maquetas: se estudian los fenómenos fluidodinámicos y de transporte fundamentales en sistemas relativamente simples en escala 1:1 y con velocidades de fluido similares.
3. Uso de modelos matemáticos.

El uso de principios de similitud es un método simple. Sin embargo, el uso de modelos matemáticos para el escalado suele ser una herramienta más confiable. Esto se debe a que el comportamiento de un reactor trifásico involucra diversos fenómenos físicos y químicos en los que los parámetros y grupos adimensionales aparecen interrelacionados en forma compleja.

Gianetto y Silveston (1986) recomiendan los siguientes puntos a ser tenidos en cuenta en la confección de un modelo:

1. El modelo deja de ser útil si es demasiado detallado.
2. El modelo debe tener la menor cantidad posible de parámetros, ya que estos son difíciles y caros de evaluar.
3. Los datos usados en el diseño deben ser conservadores y debe tenerse en cuenta su origen.
4. La estabilidad funcional y la seguridad deben tener prioridad aún si esto conduce a diseños demasiado conservadores o caros.

Un modelo de reactor trickle-bed con dispersión axial en el que se tienen en cuenta todas las resistencias a la transferencia de materia involucradas puede consultarse en el libro de Gianetto y Silveston (1986) y, para reactores isotérmicos, en el trabajo de revisión de Martínez y col. (1994).

Debido al gran avance en la capacidad de cálculo que proveen las computadoras, en los últimos años, se ha promovido el desarrollo de modelos más detallados cuyo objetivo es predecir el comportamiento del reactor sin ajustar ningún parámetro. Para sistemas fluidodinámicos simples es posible conseguir programas comerciales que utilizan estos modelos. Sin embargo, la alta complejidad no es siempre necesaria y la simplicidad sigue siendo una característica apreciada en un modelo (Villermaux, 1993).

III. PARTE EXPERIMENTAL

Debido a que se estudiaron los efectos de la hidrofobicidad del catalizador, tanto sobre las transiciones de flujo de régimen pulsante a reptante como sobre la performance del reactor para la oxidación catalítica de un contaminante modelo, fue preciso utilizar equipos y técnicas diferentes en cada caso. Por esta razón, los equipos y técnicas experimentales empleadas se describen separadamente en dos secciones. En la primera sección, se presenta el equipo y la metodología empleados en la determinación de mapas de transiciones de régimen de flujo y en la segunda los correspondientes al estudio de la performance del reactor en la oxidación de etanol como contaminante modelo.

III.1. DETERMINACION DE MAPAS DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO

El objetivo de esta parte del trabajo es determinar transiciones de régimen de flujo pulsante a reptante en un RTB escala banco, a partir de mediciones de series temporales de fluctuaciones de presión (STFP) y la aplicación de métodos de diagnóstico no convencionales. Considerando que algunos de estos métodos no han sido aplicados previamente con este propósito, se llevó a cabo simultáneamente la evaluación de la eficacia de los mismos a partir de la comparación de los resultados con los obtenidos por inspección ocular. En particular, se enfatizó este estudio en la influencia de las propiedades espumantes del líquido y de la mojabilidad del relleno sobre las transiciones de régimen de flujo.

III.1.1. DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO

El equipo consta básicamente de las siguientes partes:

- 1) Columna rellena.
- 2) Sistema de circulación de fluidos.
- 3) Sistema de medición y adquisición de datos.

En la Figura III.1.1 se representa esquemáticamente el diagrama de flujo del equipo utilizado.

Columna rellena

La columna es de acrílico de 2.1 m de longitud y 7 cm de diámetro interno; está conformada por seis tramos unidos entre sí mediante bridas con tornillos pasantes. Un esquema de la misma puede observarse en la Figura III.1.2.

En el tope de la columna, por donde ingresan los fluidos, se instaló un distribuidor de líquido. En la Figura III.1.3 se presenta un esquema del distribuidor empleado; el mismo está construido en acrílico y tiene 8 orificios de 1mm de diámetro cuya distribución puede apreciarse en la Figura III.1.3-(a).

La columna está rellena con esferas de alúmina de 3.1 mm de diámetro medio en un tramo de 1.3 m. Como se explicará posteriormente, parte de las partículas se recubrieron con Teflón para conferirle características hidrofóbicas, a fin de estudiar la influencia de la mojabilidad de las mismas sobre las transiciones de régimen de flujo empleando lechos rellenos con mezclas de partículas hidrofílicas e hidrofóbicas en diferentes proporciones.

El tramo correspondiente a la base de la columna no contiene relleno y tiene la función de separar la corriente gaseosa de la líquida. El gas sale del lecho a través de una campana invertida, para impedir el ingreso de líquido, la cual termina en un tubo lateral. Un esquema del separador gas-líquido se muestra en la Figura III.1.4.

Durante la operación del equipo, se regula el caudal de salida de líquido para mantener permanentemente una columna del mismo en la base del separador gas-líquido. Esto impide que parte del gas se escape con el líquido y permite medir el caudal de gas a la salida del lecho a presión atmosférica.

El tramo inmediatamente superior es el primero que contiene relleno y en el que se llevan a cabo las mediciones; éste se describe en detalle en el ítem donde se describe el sistema de medición y adquisición de datos.

Sistema de circulación de fluidos

Fase líquida: El líquido que circula es impulsado por una bomba centrífuga desde un depósito de 0.1 m³ de capacidad. El caudal se regula mediante válvulas aguja 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

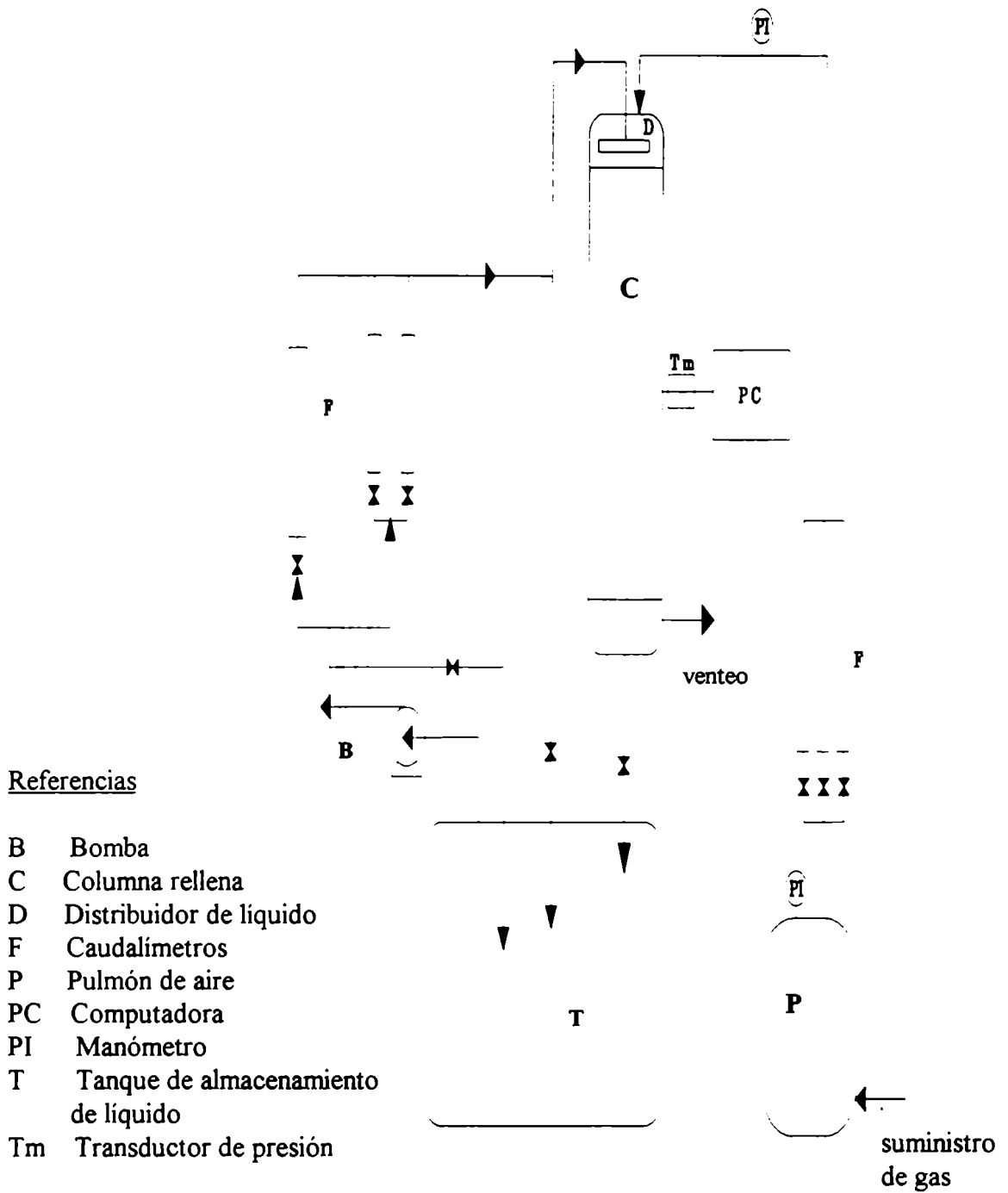


Figura III.1.1: Diagrama del equipo utilizado para la determinación de transiciones de régimen de flujo.

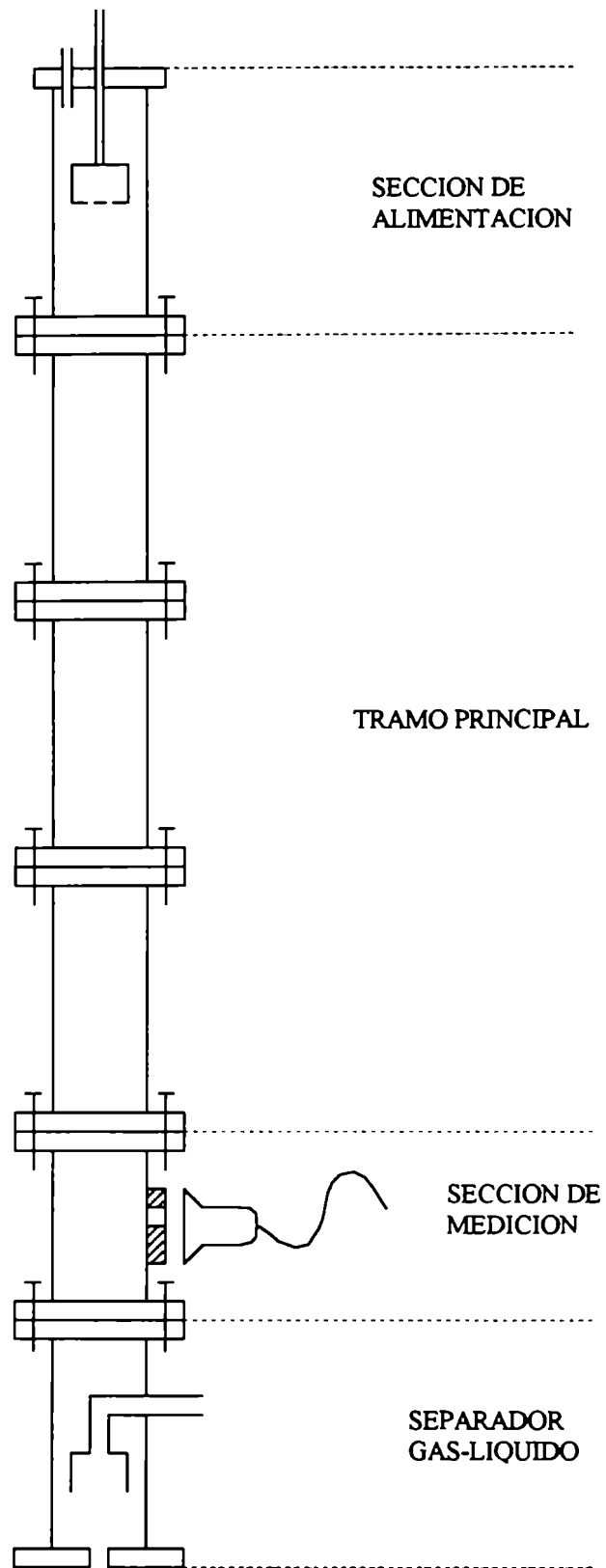
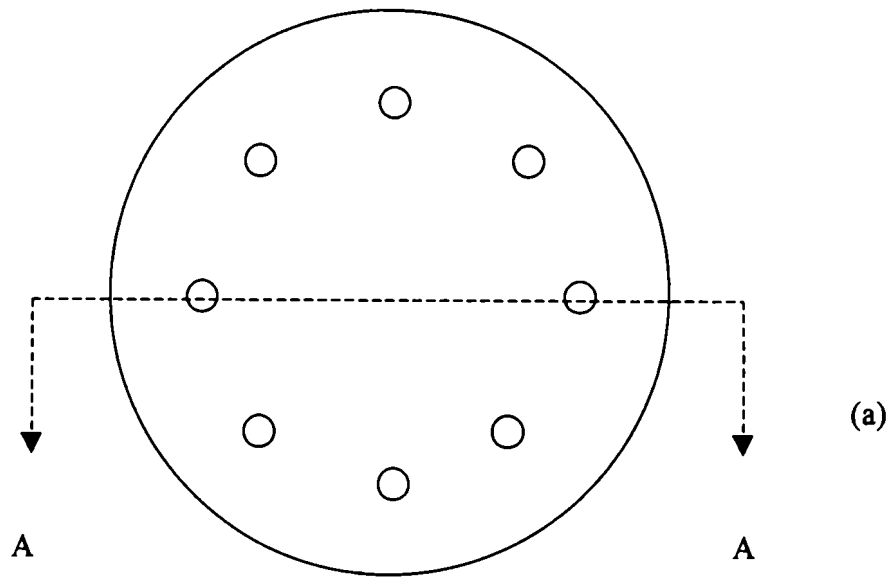


Figura III.1.2: Esquema de la columna utilizada para la determinación de transiciones de régimen de flujo.



CORTE AA

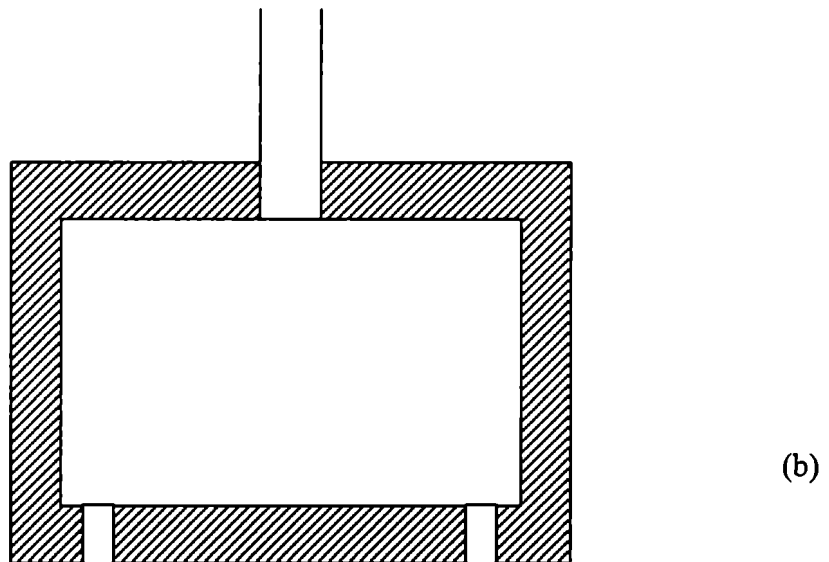


Figura III.1.3: Esquema del distribuidor de líquido. (a) vista inferior, (b) corte.

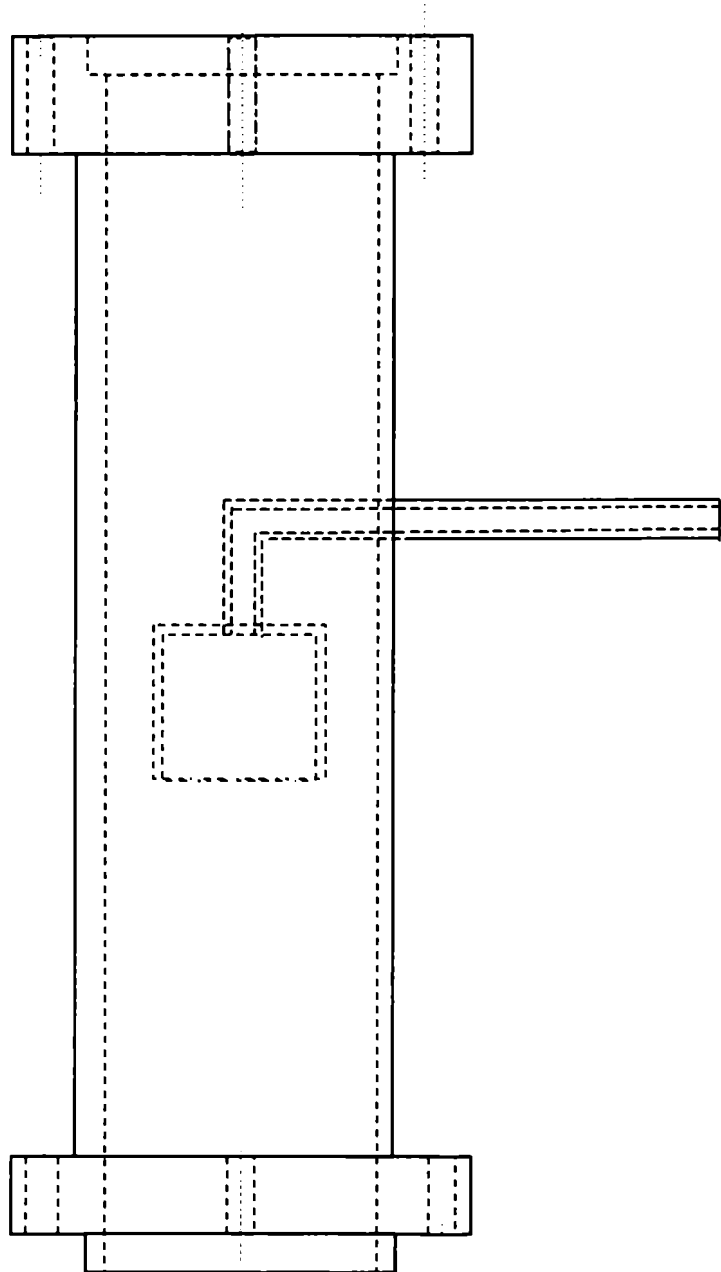


Figura III.1.4: Esquema del separador gas-líquido.

conectarse alternativamente mediante válvulas esféricas y permiten cubrir un rango de caudales entre 0,1 y 5 l/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: El aire se suministra desde un compresor; su caudal se regula con un manorreductor y una válvula caudalostática Moore 63 BUL y se mide con tres flotámetros a la salida del separador gas-líquido, los que permiten determinar adecuadamente los caudales gaseosos empleados dentro del rango de trabajo

Sistema de medición y adquisición de datos

Las series temporales de fluctuaciones de presión se miden con un transductor de presión del tipo capacitivo marca Setra C206, ubicado a 9 cm de la base del lecho, en un tramo de columna especialmente diseñado para este fin. Un esquema de esta sección de la columna se ilustra en la Figura III.1.5.

El lecho está conectado al transductor a través de una pequeña cámara llena de líquido, la cual está en contacto con la membrana del transductor. Se utiliza una cámara llena de líquido porque éste transmite las fluctuaciones de presión sin amortiguarlas. Para evitar tanto el ingreso de relleno a la cámara como el egreso de líquido de la misma, el orificio de conexión está cubierto con una malla metálica. El transductor se fija a la columna por medio de una brida que presiona sobre un o-ring de goma.

El transductor permite determinar fluctuaciones de presión en un rango comprendido entre 0 a 2 psig con una sensibilidad de 0.2 % y entrega una corriente de 4 a 20 mA. Se intercala una resistencia de 680 Ω para convertir la corriente en una diferencia de potencial que se mide a través de un conversor analógico-digital (CAD) y se registra en una PC. Un esquema del circuito se muestra en la Figura III.1.6.

Las medidas de fluctuaciones de presión en las experiencias preliminares y las primeras series de ensayos se llevaron a cabo utilizando el conversor analógico-digital de un registrador XY Hewlet Packard, modelo 7090A, provisto de una plaqueta IEEE para transferir los datos a la PC. Posteriormente, a fin de mejorar la relación señal-ruido y poder aumentar tanto la frecuencia de muestreo como el número de datos adquiridos, se empleó un conversor analógico-digital de 16 bits de resolución, marca National Instruments modelo AT-MIO-16XE-50, instalado en la PC. Además, se redujo el ruido externo utilizando como fuente un set de 16 pilas de 1.5 V dispuestas en serie. Se compararon los resultados obtenidos con ambos dispositivos de adquisición a fin de analizar la robustez de

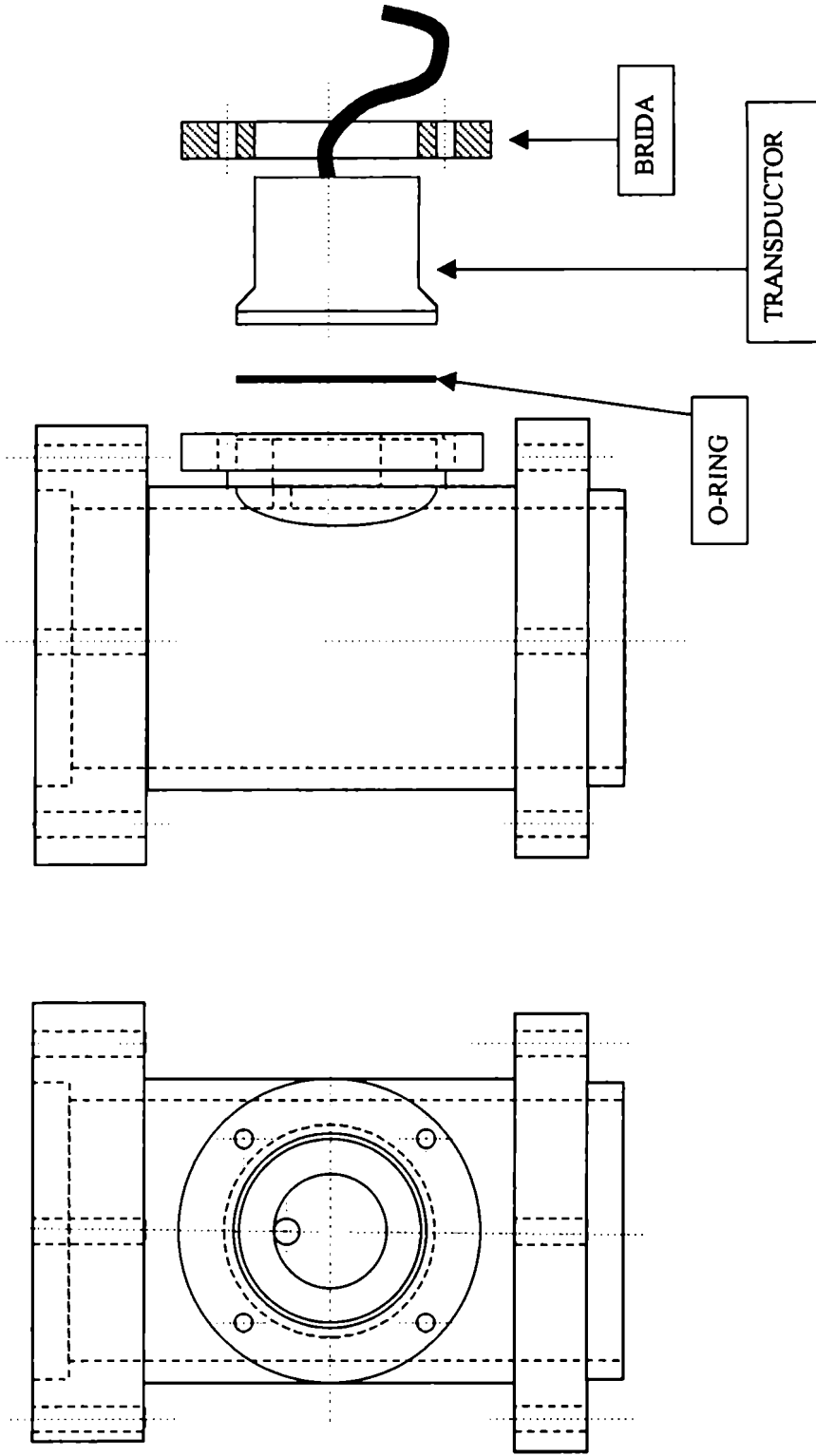


Figura III.1.5: Esquema de la sección de columna adaptada para instalar el transductor y de la brida de ajuste del transductor a la columna. La brida se muestra en una vista de corte.

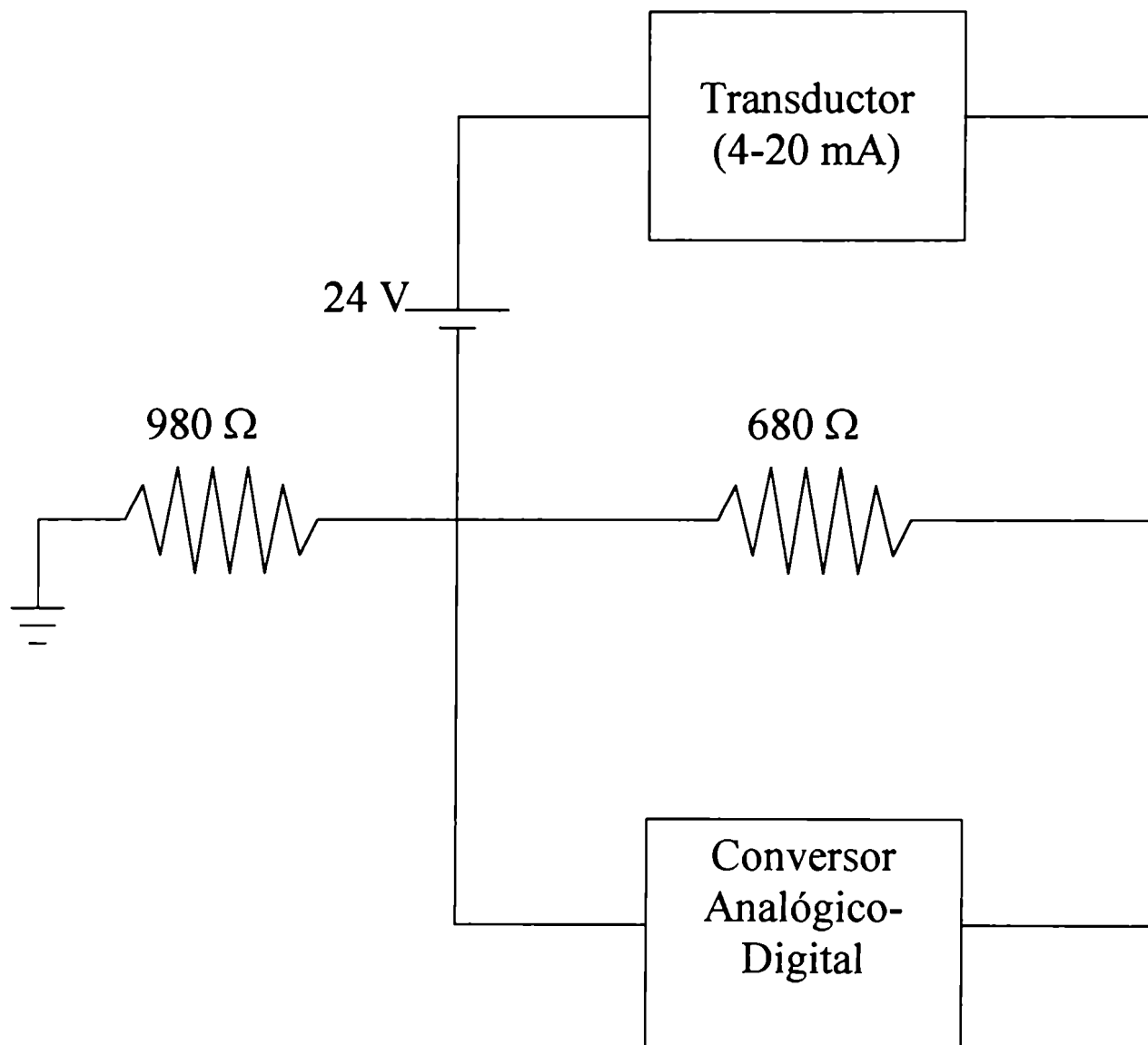


Figura III.1.6: Circuito utilizado en la determinación de las series temporales de fluctuaciones de presión.

los métodos de diagnóstico empleados cuando las señales tienen un alto nivel de ruido. Tal como se analizará posteriormente, se verificó que los resultados de determinación de transiciones de régimen de flujo no se modifican significativamente por efecto del ruido de la señal. Sin embargo, la sensibilidad de algunos de los métodos de diagnóstico aplicados varía apreciablemente.

Se adquirieron STFP de 1000 datos, medidos a intervalos regulares de tiempo con una frecuencia de muestreo de 100 Hz. Los datos adquiridos se almacenaron en archivos para su posterior análisis.

III.1.2. CARACTERISTICAS DE LOS RELLENOS EMPLEADOS

El relleno utilizado en todos los casos fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activada A 2-5 marca Rhone-Poulenc, en forma de esferas. Las principales propiedades de las partículas se detallan en la Tabla III.1.1. El área específica se evaluó a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K utilizando el procedimiento de BET. Las determinaciones se realizaron con un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. Estas mismas partículas fueron utilizadas como soporte del catalizador en la segunda parte del trabajo. A fin de conferirle características hidrofóbicas al relleno, las partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se recubrieron externamente con Teflón, siguiendo una técnica propuesta por Rangwala y col. (1994).

Tabla III.1.1: Características de las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Rango de diámetros de partícula	2-5 mm
Diámetro de partícula promedio	3.1 mm
Densidad aparente	1.4 g/ml
Area específica	250 m ² /g

Técnica de impermeabilización de las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Básicamente, ésta consistió en las siguientes etapas:

- 1) Inmersión de las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en agua durante 1 minuto y escurrido de las mismas. Las partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se humedecen para que los poros de las mismas estén llenos de líquido antes de tomar contacto con la suspensión de Teflón utilizada para

impermeabilizar. Esto disminuye la posibilidad de que el Teflón penetre en los poros del catalizador.

- 2) Inmersión de las partículas húmedas en la suspensión impermeabilizante durante 10 minutos con agitación constante y escurrido de las mismas. Por cada 100 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se utilizan 30 ml de Teflón 30N, 50 ml de agua y 2.5 ml de solución de detergente Tritón X100 5% v/v.
- 3) Secado a temperatura ambiente, secado a 150°C durante 1 hora, tratamiento térmico a 360°C durante 15 minutos, enfriamiento a temperatura ambiente.
- 4) Inmersión de las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en agua durante 1 minuto y escurrido de las mismas.
- 5) Inmersión de las partículas resultantes del paso anterior en la suspensión impermeabilizante durante 10 minutos con agitación constante y escurrido de las mismas. Secado a temperatura ambiente, secado a 150°C por una hora y enfriamiento a temperatura ambiente.
- 6) Repetición de las etapas 4 y 5 dos veces más.
- 7) Tratamiento térmico a 300°C durante 15 minutos y posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

Se verificó que el procedimiento para hidrofobizar las partículas no modificaba el área específica de las mismas. Las determinaciones de área específica se realizaron según la técnica anteriormente descrita.

III.1.3. CONDICIONES DE OPERACION

Se midieron STFP utilizando aire y soluciones acuosas con distinto carácter espumante como fluidos modelos y lechos conformados por mezclas de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas en diferentes proporciones.

La influencia de la composición del lecho sobre las transiciones de régimen de flujo se determinó a partir del empleo de lechos conformados por partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recubiertas con Teflón, por estas mismas partículas sin tratar y por mezclas de ambas en diferentes proporciones. En la Tabla III.1.2 se detallan las diferentes composiciones de lechos estudiadas, así como los rangos de caudales de agua y aire utilizados en cada caso.

Para analizar la influencia de las características espumantes del líquido sobre las

transiciones de régimen de flujo, se emplearon soluciones de un detergente, Tritón X100, en diferentes concentraciones. En la Tabla III.1.3 se detallan los rangos de caudales de aire y de soluciones de Tritón en agua examinados para las diferentes concentraciones de detergente empleadas, utilizando una columna con 50% de relleno hidrofóbico.

Tabla III.1.2: Rangos de caudales de aire y agua examinados al emplear lechos conformados por diferentes mezclas de partículas.

% de relleno hidrofóbico	L (kg/m ² s)	G (kg/m ² s)
0	6.3 - 9.1	0.07 - 0.38
25	6.8 - 10.3	0.07 - 0.38
50	7.3 - 11.8	0.07 - 0.38
75	7.6 - 11.3	0.07 - 0.38

Tabla III.1.3: Rangos de caudales de aire y de líquido examinados para las diferentes soluciones acuosas de detergente empleadas, utilizando una columna con 50% de relleno hidrofóbico.

Concentración de Tritón X100 (ppm)	L (kg/m ² s)	G (kg/m ² s)
0	7.3 - 11.8	0.07 - 0.38
0.1	6.5 - 8.8	0.07 - 0.38
0.5	6.3 - 8.6	0.07 - 0.38
1	5.0 - 8.3	0.07 - 0.38
2	4.3 - 4.8	0.07 - 0.38

III.1.4. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO

Las experiencias realizadas para la determinación de transiciones de flujo se llevaron a cabo manteniendo fijo el caudal de gas y variando el caudal de líquido en sentido descendente, explorando al menos ocho caudales diferentes. Una vez determinadas las condiciones para las cuales se produce la transición de régimen, se examinaron cuatro caudales en régimen pulsante y cuatro en régimen reptante. Esto permitió confirmar las condiciones de la transición y chequear los métodos no convencionales. Cada transición de flujo se diagnosticó mediante el método de inspección ocular y por los métodos no convencionales detallados en la revisión bibliográfica: evaluación de la desviación estándar de la señal, cálculo del espectro de potencias de Fourier, análisis Ra/S y determinación de la dimensión de correlación del atractor que caracteriza la dinámica del sistema.

A fin de aplicar los métodos no convencionales, se midieron STFP por duplicado, como mínimo, para cada condición de operación. En cada caso, se promediaron los resultados del análisis de las mismas.

III.1.5. METODOS UTILIZADOS PARA EL ANALISIS DE LAS SERIES TEMPORALES DE FLUCTUACIONES DE PRESION

Con el propósito de evaluar la eficiencia de los métodos no convencionales para determinar transiciones de régimen de flujo, se compararon los mismos con los resultados que surgen de la inspección ocular. Además, se estandarizaron dichos métodos tendiendo a que puedan ser utilizados por operadores no familiarizados con los fundamentos teóricos que los sustentan. Para la aplicación de cada uno de los métodos de diagnóstico, fue necesario implementar los correspondientes algoritmos de cálculo. En todos los casos, la programación de los mismos se realizó en lenguaje FORTRAN.

III.1.5.1. DESVIACION ESTANDAR

Como se indicó en el Capítulo II, la desviación estándar, S , se expresa según la

siguiente ecuación:

$$S(s) = \left(\frac{1}{s} \sum_{t=1}^s \{ \xi(t) - \langle \xi \rangle_s \}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.1})$$

donde

$$\langle \xi \rangle_s = \frac{1}{s} \sum_{t=1}^s \xi(t) \quad (\text{III.2})$$

ξ es el valor de la presión a tiempo t y $\langle \xi \rangle_s$, la media en el intervalo de tiempo s . El tiempo se expresa en unidades de período de muestreo. Se utilizaron los 1000 datos de la STFP para calcular el valor de S .

III.1.5.2. ESPECTRO DE POTENCIAS DE FOURIER

Para el cálculo del espectro de potencias de Fourier se utilizó un algoritmo de transformada rápida de Fourier (TRF) (Press y col., 1992). Se probó el algoritmo con funciones periódicas de frecuencia conocida antes de ser usado con los datos experimentales.

Para simplificar el algoritmo de cálculo de la TRF, es conveniente que el número total de datos a analizar sea potencia de 2. El número de datos utilizado para la aplicación de este método fue 512. Se encontró que en el límite de transición de régimen de flujo la frecuencia de los pulsos era baja. Por eso, para estandarizar esta herramienta como método de determinación de transiciones de régimen de flujo, se seleccionó la banda de frecuencia más cercana a la de los pulsos en la transición de régimen. Utilizando 512 datos, la banda de menor frecuencia que puede determinarse es la de 0.39 Hz. Por lo tanto, se estudió el comportamiento de la banda de 0.39 Hz en el espectro de potencias de Fourier durante la transición de régimen de flujo.

III.1.5.3. DIMENSION DE CORRELACION DEL ATRACTOR DEL SISTEMA

En primer lugar, se reconstruyó el atractor que caracteriza la dinámica de este sistema a partir de las STFP medidas, utilizando el procedimiento explicado en el Capítulo II.

Los parámetros empleados fueron los siguientes:

- el tiempo de retraso, τ , fue de 0.04 segundos.
- la dimensión del espacio donde se reconstruye el atractor, c' , fue 15.
- el tamaño del entorno, R_d , se varió entre 0.04 y 0.1.

Para elegir este rango se tuvo en cuenta que la mínima distancia no nula entre dos mediciones, que coincide con la resolución del sistema de adquisición, es de 0.005 mV y que, en régimen pulsante, un valor típico del rango de un pulso es 0.5.

Una vez reconstruido el atractor, se calculó la dimensión de correlación del mismo. Los cálculos se realizaron a partir de metodologías propuestas por Grassberger y Procaccia (1983a,b) para determinar la dimensión de correlación y la entropía de Kolmogorov, parámetro que cuantifica el grado de caoticidad de un sistema. Estos autores proponen la siguiente función, que tiene en cuenta la distancia entre varios pares de puntos consecutivos, para determinar este último parámetro:

$$C_d(R_d, np) = \frac{1}{N^2} \left\{ \sum \text{He} \left[\left(\omega_i - \omega_j \right)^2 + \left(\omega_{i+1} - \omega_{j+1} \right)^2 + \dots + \left(\omega_{i+d-1} - \omega_{j+np-1} \right)^2 - R_d \right] \right\} \quad (\text{III.3})$$

donde R_d es el tamaño del entorno y np , el número de puntos consecutivos del espacio reconstruido que se considere. La función $C_d(R_d, np)$ da el número de pares de series de np datos consecutivos que se encuentran a una distancia menor que R_d en el espacio de fases. En el caso particular para el cual $np=1$, esta función permite determinar la dimensión de correlación según se discutió en la introducción teórica.

La función $C_d(R_d, np)$ cumple con la propiedad de escalado: $\ln(C_d(R_d, np)) = \text{cte} + d_c \ln(R_d)$, cuando la cantidad de puntos del atractor tiende a infinito y R_d tiende a cero. En consecuencia, si se representa $\ln(C_d(R_d, np))$ vs. $\ln(R_d)$ para diferentes valores de np , se obtiene un grupo de curvas que, en la zona de escalado, resultan rectas paralelas de pendiente d_c . La utilización de esta función, propuesta originalmente para el cálculo de la

entropía de Kolmogorov, facilita la determinación de la dimensión de correlación pues la zona de escalado se hace más evidente a partir de la comparación de las diferentes rectas. Para obtener la dimensión de correlación, se representó $\ln(C_d(Rd, np))$ vs. $\ln(Rd)$ para valores de np impares, entre 1 y 11, y se promediaron las pendientes.

A fin de corroborar el correcto funcionamiento del algoritmo de cálculo, se evaluó la dimensión de correlación de funciones de dimensión conocida, tales como el atractor de Lorenz y diferentes funciones trigonométricas. Por ejemplo, el valor obtenido para la dimensión de correlación de una función seno fue igual a uno.

III.1.5.4. ANALISIS Ra/S

El coeficiente de Hurst, H_u , de cada STFP se calculó según las ecuaciones y el procedimiento detallado en el Capítulo II. El algoritmo de cálculo se probó con una serie de 1000 números al azar, obteniéndose, como era de esperar para ese caso, un valor de $H_u=0.5$.

Para estandarizar el método como indicador de la transición de régimen de flujo, se consideró la pendiente del gráfico $\log(Ra/S)$ vs. $\log(s)$ en el rango $2 < \log(s) < 3$. Esta elección se hizo teniendo en cuenta que en esa zona el cambio de pendiente debido a la aparición de componentes periódicas es más notorio.

Las series temporales de fluctuaciones de presión medidas están compuestas por 1000 valores de presión determinadas en la pared del reactor. Estas STFP pueden considerarse como series de puntos del registro temporal de presión dentro del reactor tomadas en forma equiespaciada; es decir, la STFP constituiría un “record” según se definió en la introducción teórica. Otra posibilidad es considerar a cada dato de las STFP como incrementos de una función cuyo registro temporal se reconstruiría sumando los puntos de las STFP.

En este trabajo, se aplicaron ambos criterios para analizar las STFP obtenidas mediante el empleo de ambos dispositivos de adquisición, cuyas características respecto a la detección de niveles de ruido de la señal ya han sido detalladas en la sección III.1.1. Esto permitió determinar si la aplicación de uno u otro criterio permite la identificación de la transición de régimen cuando las señales medidas presentan un alto nivel de ruido.

III.2. ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DE UN REACTOR TRICKLE-BED RELLENO CON PARTICULAS DE DIFERENTE MOJABILIDAD: OXIDACION DE ETANOL COMO REACCION MODELO

Con el fin de analizar el efecto de la mojabilidad del catalizador sobre el comportamiento de RTBs para la oxidación catalítica de COVs, se llevó a cabo la oxidación catalítica de etanol como sistema modelo.

Se realizaron ensayos variando los caudales de líquido y gas y la composición del lecho. Se determinó la conversión de etanol alcanzada utilizando un lecho de catalizador hidrofóbico y mezclas de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico y se compararon los resultados con los obtenidos al utilizar un lecho de catalizador hidrofílico.

II.2.1. DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO

En la Figura III.2.1 se representa esquemáticamente el diagrama de flujo del equipo utilizado.

El equipo consta básicamente de las siguientes partes:

1. Reactor, prelecho y poslecho.
2. Sistema de circulación de fluidos.

Columna rellena

La columna consta de tres lechos independientes conectados entre sí por tubos de 9 mm de diámetro interno. Cada lecho cuenta con una camisa externa por donde circula agua. Los dos tramos superiores están termostatizados a 70°C. El tramo inferior se refrigera con agua a temperatura ambiente.

La parte superior es un tubo de acero galvanizado, de 5.3 cm de diámetro interno y 1m de altura, recubierto con Teflón para minimizar la corrosión. El mismo está relleno con esferas de vidrio de 3.5 mm de diámetro; su función es permitir que los fluidos alcancen el equilibrio térmico y de presión de vapor antes de ingresar al reactor. La solución de alimentación se precalienta en un serpentín inmerso en la camisa de calefacción (ver Figura III.2.1) antes de ingresar al tramo superior.

El tramo medio es un tubo de acrílico de 4.1 cm de diámetro interno y 1m de altura

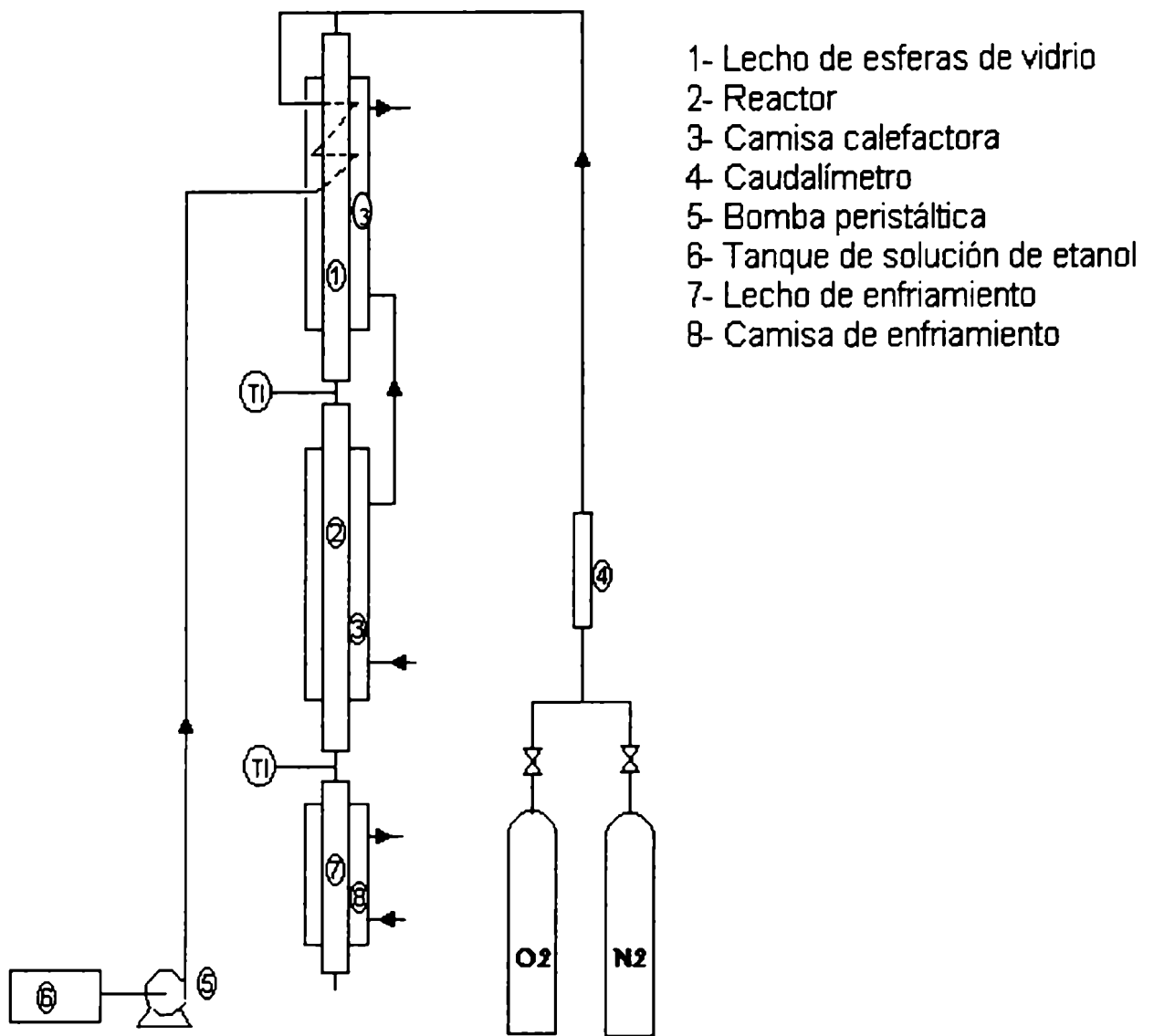


Figura III.2.1: Diagrama del equipo empleado en los ensayos de oxidación catalítica de etanol.

y constituye el reactor propiamente dicho. Está relleno con el catalizador y contiene un prelecho de 15 cm de altura compuesto por esferas de vidrio de 3.5 mm de diámetro, que actúa como distribuidor de los fluidos.

El tramo inferior es un tubo de acero galvanizado de 5.3 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud, relleno con esferas de vidrio de 3.5 mm de diámetro; su función es enfriar los fluidos que salen del reactor para absorber el etanol de la fase gaseosa. De esta forma, es posible determinar la masa total de etanol que sale del reactor midiendo su concentración en el líquido.

Sistema de circulación de fluidos

Fase líquida: El líquido que circula por el reactor es impulsado por una bomba peristáltica desde un depósito de 20 litros de capacidad. El caudal se mide recolectando y pesando el líquido que sale de la columna en un determinado período.

Fase gaseosa: El O₂, 99.9% (v/v) de pureza, se suministra desde un tubo y su caudal se regula con un manorreductor y una válvula caudalostática Moore 63 BUL. El mismo se mide con un flotámetro antes de ingresar al lecho.

III.2.2. PREPARACION DEL CATALIZADOR

El catalizador utilizado, 1% p/p de Pt sobre γ -Al₂O₃, se preparó según la técnica propuesta por Barth y col. (1989) que se describe a continuación. Las esferas de γ -Al₂O₃ utilizadas como soporte del catalizador son las mismas que se emplearon en el estudio fluidodinámico y cuyas principales características se han detallado en la Tabla III.1.1 (ver sección III.1.2).

Técnica de preparación del catalizador

Por cada 10 gramos de soporte a impregnar, se agregaron 150 ml de agua y la cantidad necesaria de una solución de ácido cloroplátinico 5.035% p/p para lograr una carga de Pt de 1% p/p. El soporte y la solución se pusieron en contacto agitando continuamente y manteniendo la temperatura a 80°C hasta evaporar el líquido. El soporte impregnado se dejó secar en estufa a 110°C durante toda la noche. El sólido resultante se

calentó a 200°C en atmósfera de N₂ durante 1 hora y en una corriente de H₂ durante 5 horas. Posteriormente, se procedió a enfriar el mismo en corriente de N₂ y el catalizador obtenido se almacenó para ser utilizado en las experiencias.

En primer término, se preparó en el laboratorio una pequeña cantidad de catalizador (10 g) a fin de verificar su eficiencia para catalizar la oxidación de etanol con O₂ en fase acuosa. Para ésto, se llevaron a cabo algunos ensayos preliminares de oxidación de etanol en un reactor batch con el catalizador soportado en canastas con fuerte agitación para asegurar resistencias despreciables en película externa y en atmósfera de O₂ puro. Se determinó la conversión de etanol obtenida en este reactor, verificándose que es significativa, a fin de llevar a cabo la reacción en el RTB de escala banco con cierto margen de seguridad. Una vez comprobada la eficiencia del catalizador preparado según la técnica de Barth y col. (1989), se encargaron 1000 gramos del mismo a Degusa Argentina, empresa que cuenta con un horno de reducción de la capacidad adecuada.

Parte de las partículas de catalizador preparadas se recubrieron con Teflón 30N siguiendo el procedimiento propuesto por Rangwala y col. (1994) a fin de conferirle características hidrofóbicas. La técnica utilizada para modificar la mojabilidad de las partículas fue descrita en la sección III.1.2. Por inspección ocular, se observó que el Teflón aparentemente sólo recubre la superficie externa del catalizador.

III.2.3. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ETANOL EN SOLUCION ACUOSA

Las concentraciones de etanol en solución acuosa se determinaron en un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem GC. Se utilizó una columna empacada con relleno Porapak Super Q; la temperatura de trabajo fue de 180°C. Con el propósito de minimizar los errores por inyección, se utilizó un patrón interno. Se seleccionó butanol para este fin pues es un compuesto similar al etanol y su volatilidad permite mantener las soluciones preparadas con una adecuada refrigeración. En el cromatógrafo, se inyectó una mezcla de 250 µl de muestra extraída del reactor y 250 µl de solución 0.01 kmol/m³ ó 0.001 kmol/m³ de butanol en agua, dependiendo de la concentración de la muestra.

A partir de las concentraciones de etanol medidas a la entrada y salida del sistema de tres lechos, se calculó la conversión para cada una de las condiciones de operación

estudiadas.

Cálculo de la conversión

La conversión se calculó según la siguiente ecuación:

$$x = \frac{C_f - C_{sal}}{C_f} \quad (III.4)$$

siendo C_f la concentración de etanol en el líquido del tanque de alimentación y C_{sal} , la concentración del líquido a la salida del lecho de enfriamiento. Esta ecuación es válida para calcular la conversión si se desprecia la cantidad de moles de etanol en la fase gaseosa que sale del lecho de enfriamiento. En el primer lecho, parte del etanol de la fase líquida pasa a la fase gaseosa hasta alcanzar el equilibrio líquido-vapor antes de entrar al reactor. En el tercer lecho, ubicado a la salida del reactor, el etanol de la fase gaseosa es reabsorbido en la fase líquida.

Para verificar que la reabsorción del etanol de la corriente gaseosa en la líquida es prácticamente total en el tramo inferior del equipo, se realizaron corridas empleando N_2 como fase gaseosa; no se observaron diferencias entre las concentraciones inicial y final de etanol en el líquido al no haber reacción química.

III.2.4. CONDICIONES DE OPERACION

Las proporciones de las mezclas de catalizador y soporte que conforman el relleno del reactor en los ensayos se muestran en la Tabla III.2.1. Las condiciones de operación estudiadas, que involucran diferentes concentraciones iniciales de etanol y caudales de líquido y gas, se presentan en la Tabla III.2.2.

La temperatura de reacción se fijó en 70°C ; su constancia se verificó midiendo la misma a la entrada y a la salida del reactor. La diferencia entre estas temperaturas fue menor que 2°C para todas las condiciones de operación estudiadas. El equilibrio de presión de vapor a la entrada del reactor se verificó comparando la relación de concentraciones de etanol en la fase líquida y gaseosa a la salida del primer tramo de lecho con datos de relaciones de equilibrio obtenidos de bibliografía (Hong y col., 1981). Para ello, se midió la concentración de etanol en el líquido a la salida del primer lecho y la concentración en el

gas se calculó a partir del balance de materia.

Tabla III.2.1: Mezclas de catalizador y soporte empleados como rellenos en el RTB.

Relleno hidrofóbico [%p/p]	Longitud del relleno [m]	Masa de catalizador hidrofílico [kg]	Masa de catalizador hidrofóbico [kg]	Masa de soporte de Al ₂ O ₃ inerte [kg]
0	0.67	0.42	-	0.42
25	0.67		0.22	0.67
50 A	0.33		0.22	0.22
50 B	0.67		0.45	0.45
100	0.33	-	0.45	-

Las letras indican corridas con lechos de igual composición y diferentes masas de catalizador.

Tabla III.2.2. Condiciones de operación estudiadas.

Composición del lecho [% p/p hidrofóbico]	Concentración de etanol en la alimentación [kmol/m ³]	L [kg/m ² s]	G [kg/m ² s]
0	0.006 , 0.03 , 0.06 , 0.12	0.27-2.2	0.005-0.05
25	0.006, 0.03	0.24-2.0	0.005-0.05
50 A	0.006, 0.03	0.24-2.0	0.005-0.05
50 B	0.03 , 0.12	0.24-0.8	0.005-0.05
100	0.006 , 0.03 , 0.06 , 0.12	0.27-2.2	0.005-0.05

Las letras indican corridas con lechos de igual composición y diferentes masas de catalizador.

III.2.5. MODO DE OPERACION

Las experiencias se inician termostatazando el equipo. Antes comenzar la reacción, se espera que el reactor alcance la temperatura de trabajo. Posteriormente, se inundan los

dos primeros lechos, de a uno a la vez, con una solución de etanol en agua de la concentración que se utilizará en el ensayo. El objetivo de este procedimiento es homogeneizar la concentración y la temperatura dentro de los lechos antes de comenzar la operación del reactor.

El procedimiento es el siguiente: se bombea la solución al lecho superior cerrando la salida de líquido. Una vez que este lecho se inunda completamente, se abre la salida del lecho superior y se cierra la del inferior, dejando pasar la solución del primero al segundo por gravedad. Este procedimiento se repite antes de cada experiencia.

Para iniciar el ensayo, se deja drenar el líquido que inunda el lecho y se hacen circular los caudales deseados de líquido y gas. A fin de verificar que se haya alcanzado el estado estacionario, se toma una muestra de solución a la salida del reactor a los 60 minutos del inicio de la operación y posteriormente cada 20 minutos hasta que las concentraciones de dos muestras sucesivas sean iguales dentro del error experimental. En la mayoría de los casos se alcanza el estado estacionario a los 80 minutos (en la segunda medición). La conversión de etanol se obtiene a partir de la concentración de etanol en la solución de alimentación y la concentración de salida del poslecho, una vez que el reactor ha alcanzado estado estacionario.

IV. RESULTADOS Y ANALISIS

Al igual que en la sección experimental, la presentación y el análisis de resultados se ha dividido en dos partes. En la primera parte se describen y analizan los resultados del estudio fluidodinámico realizado con el fin de determinar mapas de transiciones de régimen de flujo. En la segunda, se presentan y analizan los resultados del estudio de la performance del reactor para la oxidación de soluciones acuosas de etanol.

IV.1. DETERMINACION DE MAPAS DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO

A partir del análisis de las STFP determinadas en el RTB relleno con partículas de diferente mojabilidad y empleando líquidos espumantes para diferentes caudales de líquido y gas, se identificaron las condiciones de operación que conducen a un cambio en el régimen de flujo pulsante a reptante. Las transiciones de régimen de flujo diagnosticadas a partir de variaciones de diferentes parámetros que caracterizan las STFP se compararon con las determinadas por inspección ocular. Los métodos utilizados se estandarizaron para permitir su uso en tiempo real y por operadores no familiarizados con estas técnicas.

Como se explicó en la sección experimental (III.1.1), las series temporales de fluctuaciones de presión se adquirieron con dos dispositivos, cuya diferencia fundamental es su sensibilidad a la interferencia de ruido externo. Se llevó a cabo el análisis de las STFP adquiridas mediante ambos a fin de evaluar la robustez de los métodos empleados frente a la aparición de ruido en la señal; éste puede ser de utilidad considerando que, en las condiciones normales de operación en una planta química, las señales pueden tener un elevado nivel de ruido.

IV.1.1. ANALISIS DE LAS SERIES TEMPORALES DE FLUCTUACIONES DE PRESION

En las Figuras IV.1.1 a IV.1.3 se presentan, a modo de ejemplo, algunas STFP adquiridas con el conversor analógico digital (CAD) HP 7090A, el cual presenta el mayor

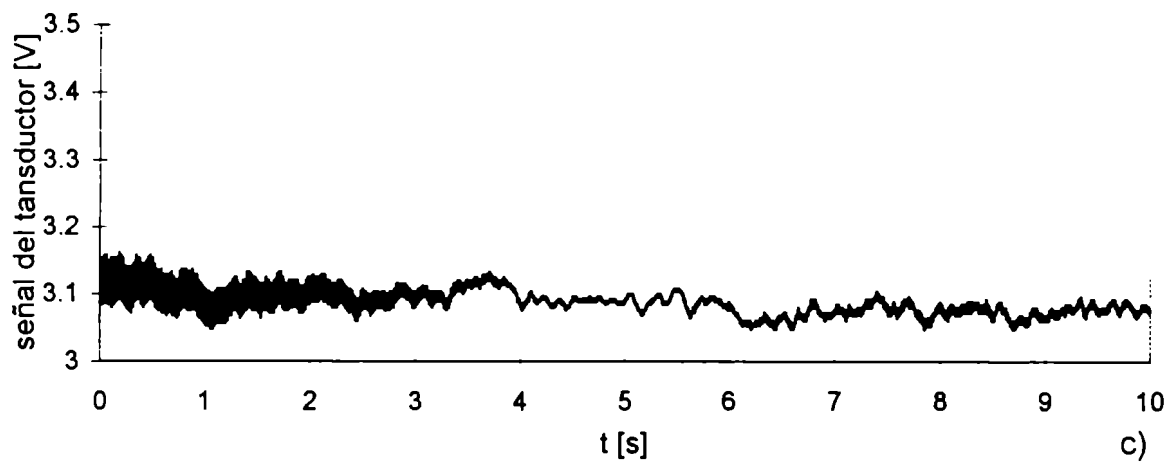
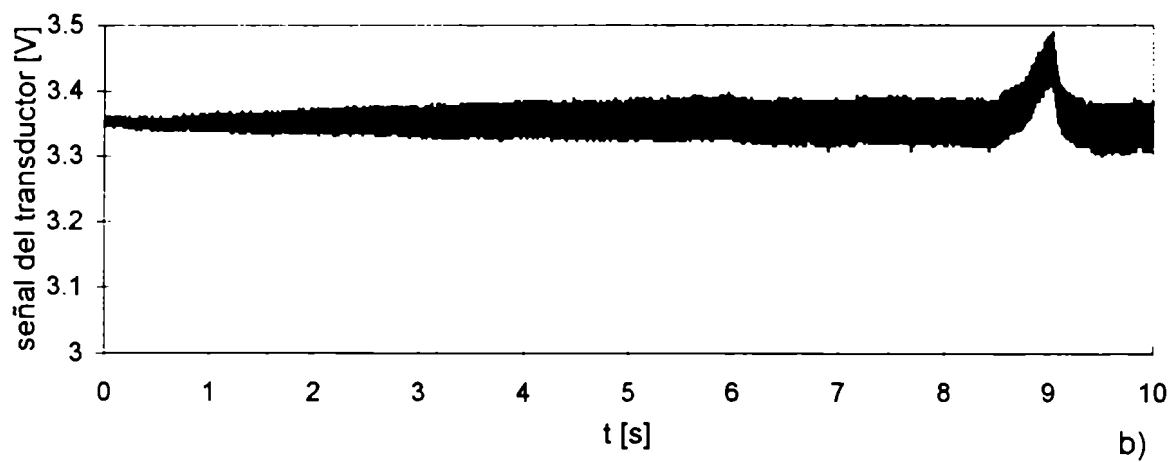
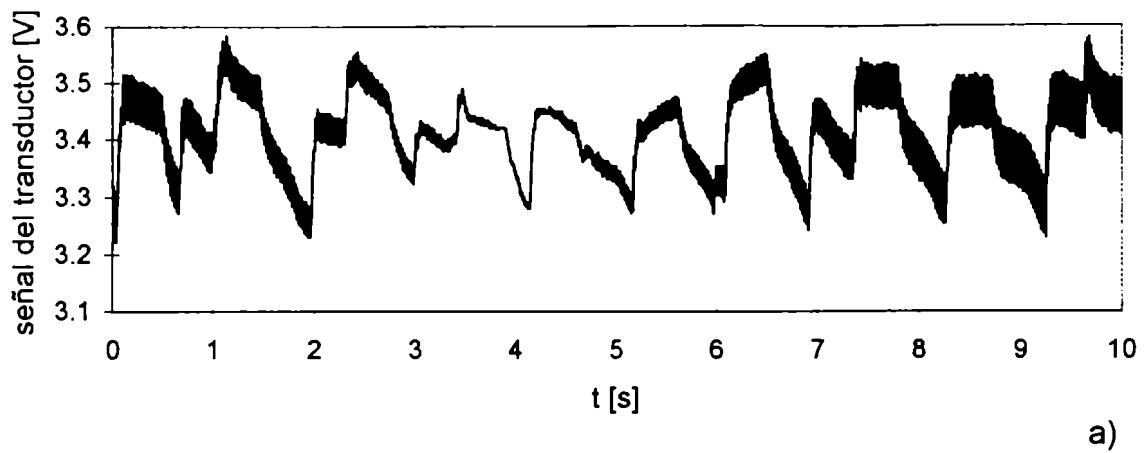


Figura IV.1.1: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD HP 7090A en un lecho 50% hidrofóbico. Fase líquida: agua, fase gaseosa: aire. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$. a) Régimen pulsante, $L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$; b) Transición de régimen, $L=7.8 \text{ kg/m}^2\text{s}$; c) Régimen reptante, $L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

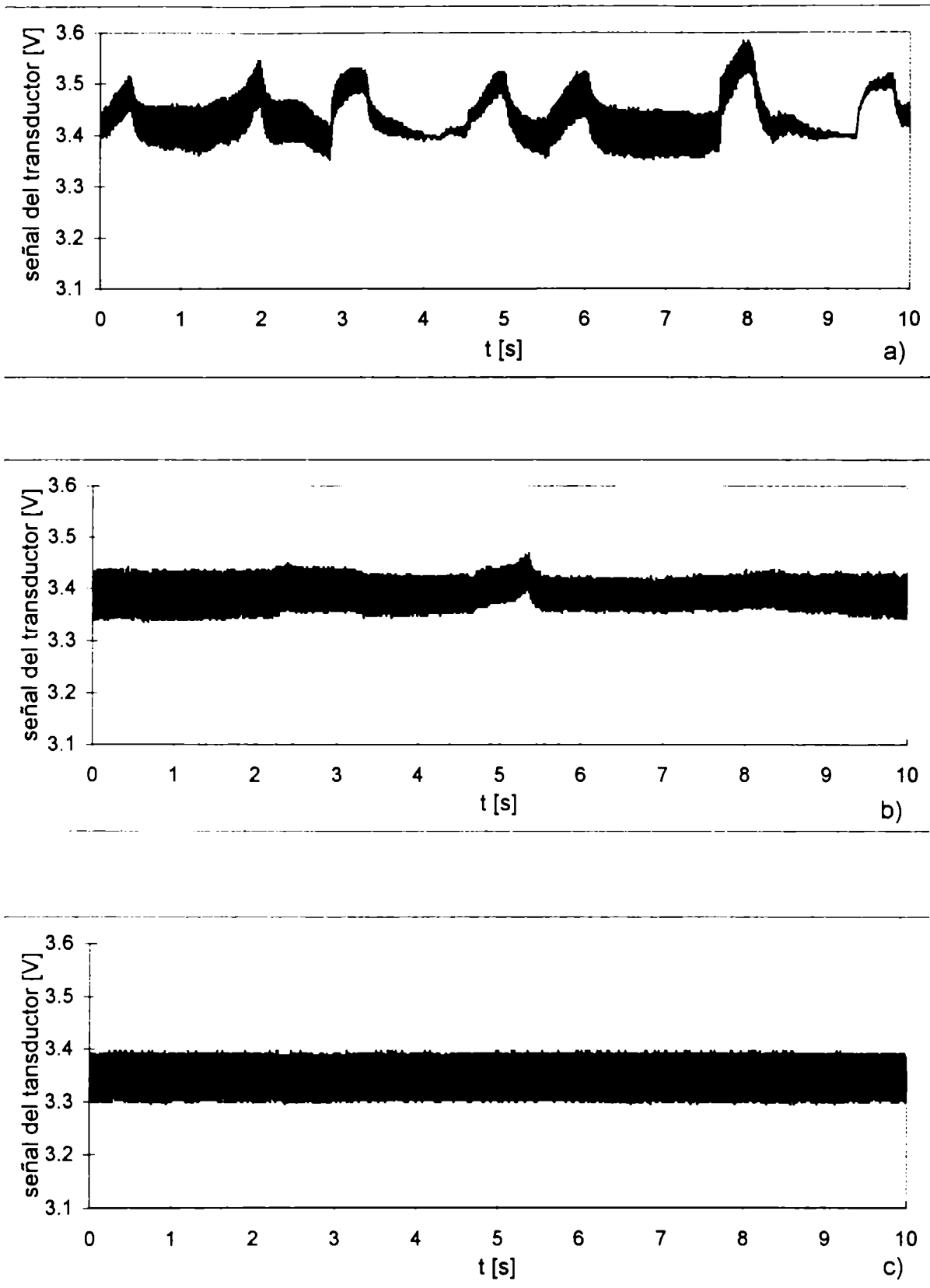


Figura IV.1.2: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas en un lecho 25% hidrofóbico con el CAD HP 7090A. Fase líquida: agua, fase gaseosa: aire. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$. a) Régimen pulsante, $L=7.9 \text{ kg/m}^2\text{s}$; b) Transición de régimen, $L=7.0 \text{ kg/m}^2\text{s}$. ; c) Régimen reptante, $L=6.1 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

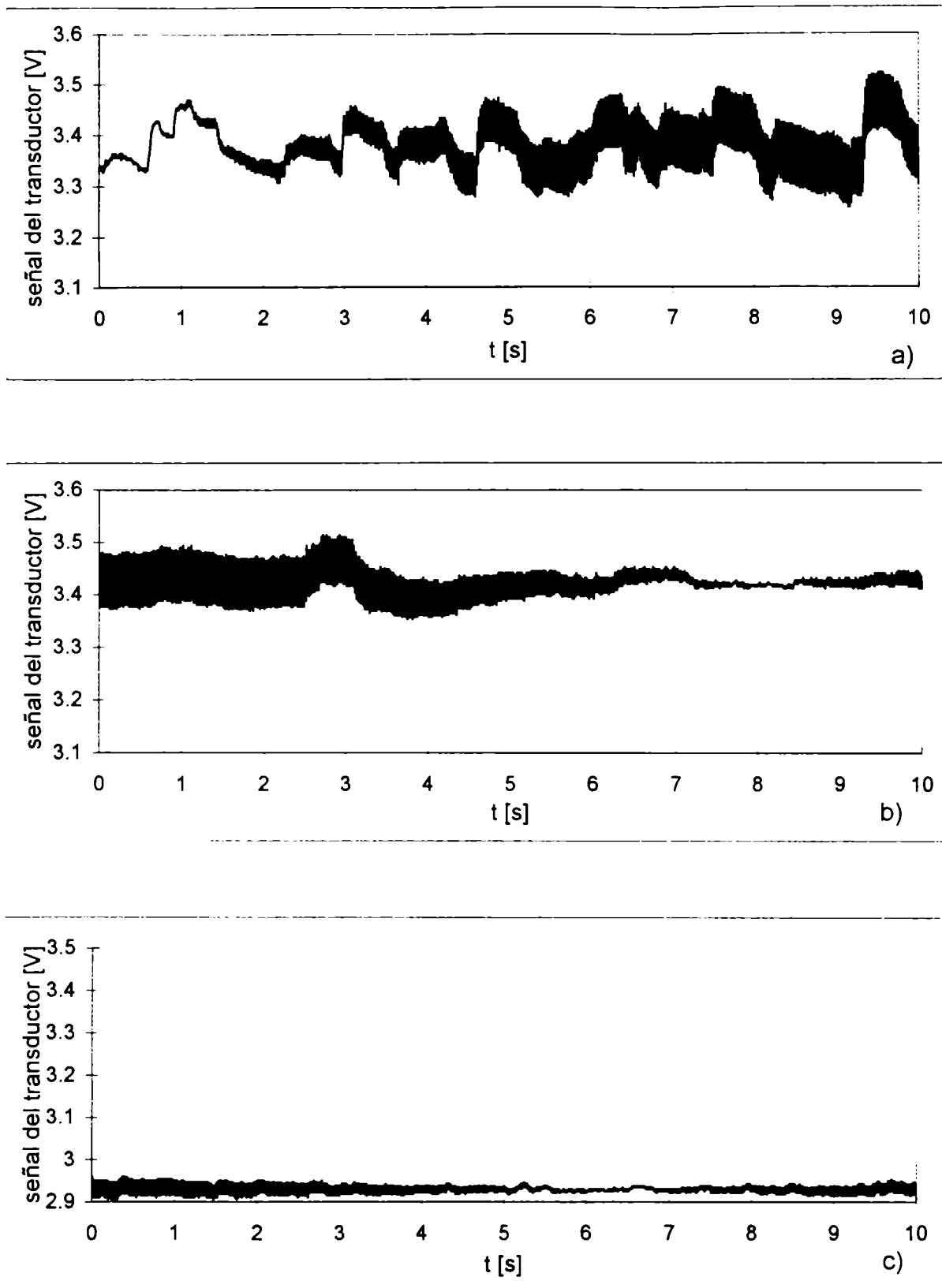


Figura IV.1.3: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas en un lecho 50% hidrofóbico con el CAD HP 7090A. Fase líquida: solución 2ppm de Tritón en agua, fase gaseosa: aire. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$. a) Régimen pulsante, $L=6.1 \text{ kg/m}^2\text{s}$; b) Transición de régimen, $L=4.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$; c) Régimen reptante, $L=1.6 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

nivel de ruido. La Figura IV.1.1(a-c) representa la señal del transductor de presión en función del tiempo obtenida en un lecho constituido por 50% de relleno hidrofóbico y 50% de relleno hidrofílico empleando el mismo flujo másico de gas ($G = 0.27 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$) y diferentes flujos de líquido. La Figura IV.1.1.a corresponde a una STFP obtenida para $L = 9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$. En la misma, se observa la presencia de incrementos abruptos de la señal que pueden asimilarse a pulsos característicos del régimen pulsante. En la Figura IV.1.1.b se puede apreciar la aparición de un pulso dentro de los 10 segundos en los cuales se midieron las fluctuaciones de presión. Esto indica que, para caudales de líquido más altos, el reactor opera en régimen pulsante y podría considerarse que la transición de régimen de flujo ocurre en condiciones próximas a las utilizadas en esta determinación.

De la comparación de las Figuras IV.1.1.a y IV.1.1.b, se infiere que la frecuencia de los pulsos en la zona de régimen pulsante aumenta a medida que se incrementa el flujo másico de líquido, L . La Figura IV.1.1.c representa la STFP adquirida para un caudal de líquido bajo, característico de régimen reptante. En la misma, se observa que la señal oscila alrededor de un valor medio sin que se produzcan incrementos significativos de presión.

En la Figura IV.1.2 se presentan STFP obtenidas en un lecho 25% hidrofóbico. Comparando estas STFP y las obtenidas para un lecho 50% hidrofóbico (Figura IV.1.1), se concluye que no existen diferencias significativas en la evolución de las STFP con el transcurso de la transición de flujo para diferentes tipos de rellenos a pesar que el nivel de ruido en régimen reptante enmascara el pattern de la señal. La Figura IV.1.3 ilustra STFP obtenidas para el lecho con 50% de relleno hidrofóbico, G constante y diferentes flujos másicos de líquido, utilizando una fase líquida con propiedades espumantes. A partir de la comparación de esta figura con la Figura IV.1.1, puede inferirse que las propiedades espumantes del líquido no influyen significativamente en la evolución de las STFP frente a la transición de flujo.

Es importante destacar que, si bien la evolución de las STFP en la transición es similar en todos los casos, las condiciones de operación en las que se produce la transición de régimen de flujo dependen de la composición del lecho y de las características espumantes del líquido, como se analizará más adelante.

En la Figura IV.1.4 se ejemplifican STFP adquiridas con el CAD National Instruments AT-MIO-16XE-50 (CAD NI) en las mismas condiciones de operación detalladas para las STFP de la Figura IV.1.1. A partir de la comparación de ambas figuras, se evidencia que el uso del CAD NI reduce marcadamente el ruido de la señal. Sin

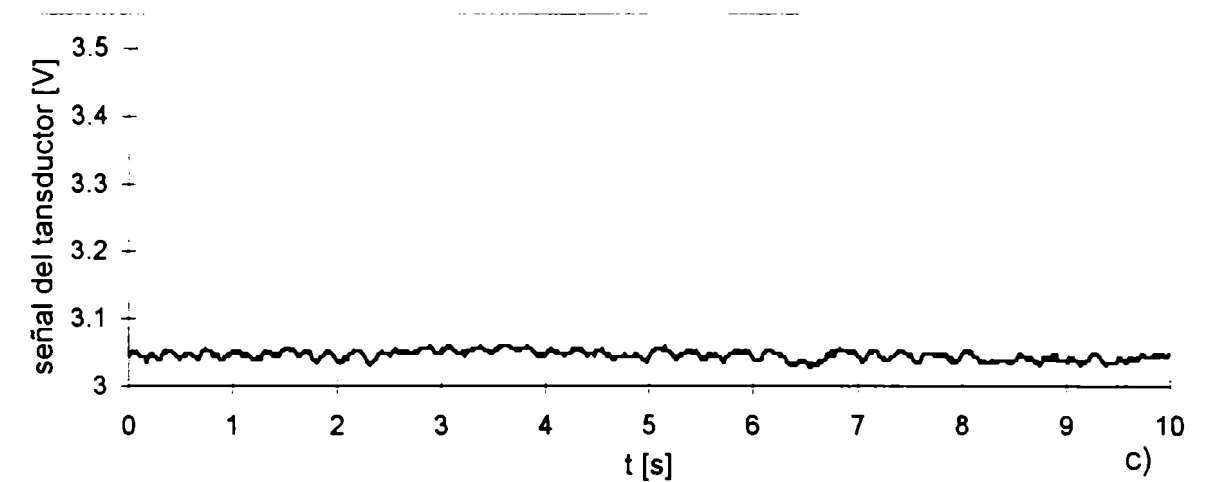
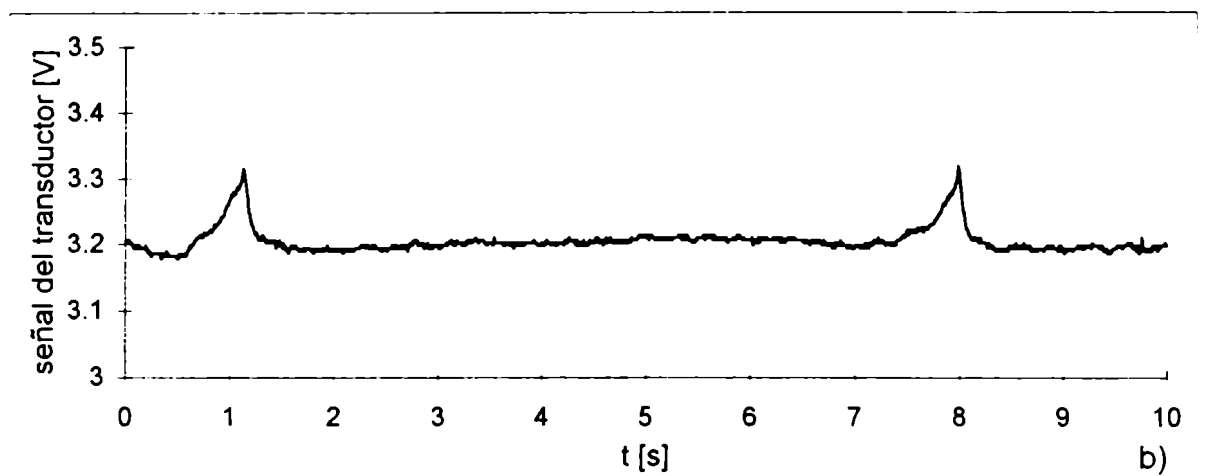
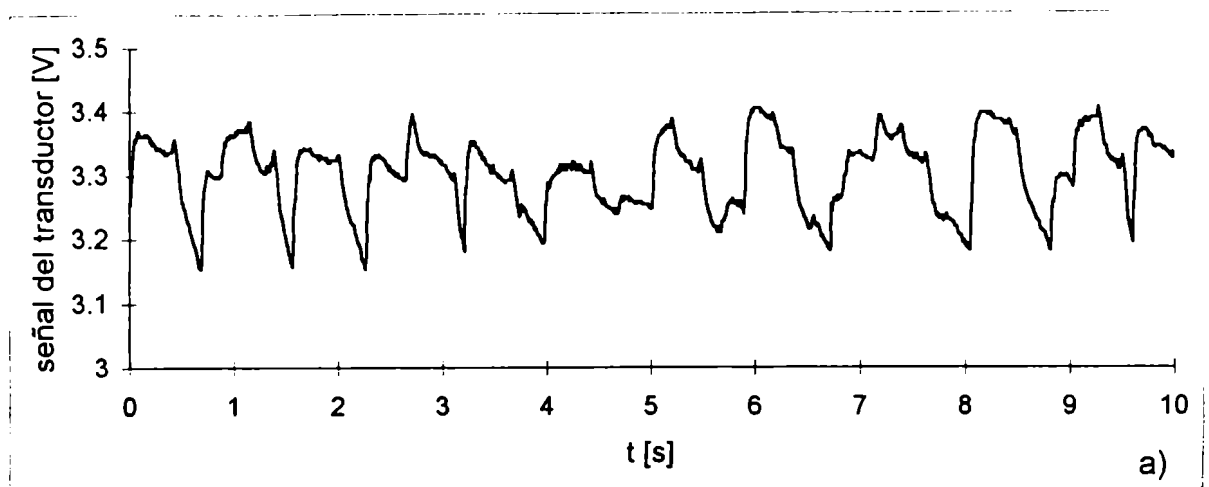


Figura IV.1.4: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD National Instruments en un lecho 50% hidrofóbico. Fase líquida: agua, fase gaseosa: aire. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$. a) Régimen pulsante, $L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$; b) Transición de régimen, $L=7.8 \text{ kg/m}^2\text{s}$; c) Régimen reptante, $L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

embargo, las diferencias entre las STFP obtenidas en los distintos regímenes de flujo son notorias independientemente de la presencia de ruido. Los pulsos se ven, en ambos casos, como zonas donde la presión sufre un aumento abrupto.

En la Figura IV.1.5 se muestran las modificaciones en las STFP frente a un cambio en el régimen de flujo para un lecho 50% hidrofóbico, usando agua y aire, cuando se varía el flujo másico de gas manteniendo el de líquido constante ($L=7.6 \text{ kg/m}^2\text{s}$). De forma análoga a lo que ocurre al variar L , se observa que la frecuencia de los pulsos en régimen pulsante aumenta con el flujo másico de gas. En general, se observa que la aparición de pulsos es un fenómeno que aumenta su frecuencia a medida que el sistema se aleja de la zona de transición de régimen reptante a pulsante por un aumento de los caudales de gas o líquido. Además, como se aprecia a partir de la comparación de las Figuras IV.1.4 y IV.1.5, tanto un aumento de G a L constante como un aumento de L a G constante pueden provocar un cambio en el régimen de flujo.

El valor promedio de la señal del transductor aumenta con los flujos másicos de gas y líquido (Figuras IV.1.1 a IV.1.5). Esto se debe a que la pérdida de carga en un RTB aumenta con dichos flujos (Ramachandran y Chaudhari, 1983).

El efecto de G sobre la frecuencia de los pulsos ha sido estudiado por Helwick y col. (1992). En la Figura IV.1.6, se muestran STFP obtenidas por estos autores para $L=7.9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ y diferentes flujos másicos de gas. También se observa en este caso que el valor promedio de la señal del transductor aumenta con los flujos másicos de gas debido a que el mismo es proporcional a la pérdida de carga en el lecho y que la frecuencia de los pulsos es significativamente dependiente del aumento de caudal.

IV.1.2. CARACTERIZACION DE LAS SERIES TEMPORALES DE FLUCTUACIONES DE PRESION PARA DETERMINAR TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al analizar las STFP utilizando cuatro herramientas de diagnóstico diferentes. Con cada herramienta, se determina el valor de un parámetro que caracteriza a la STFP y se estudia la variación del mismo cuando se produce la transición de régimen de flujo. El objetivo es utilizar el valor de estos parámetros para identificar dichas transiciones.

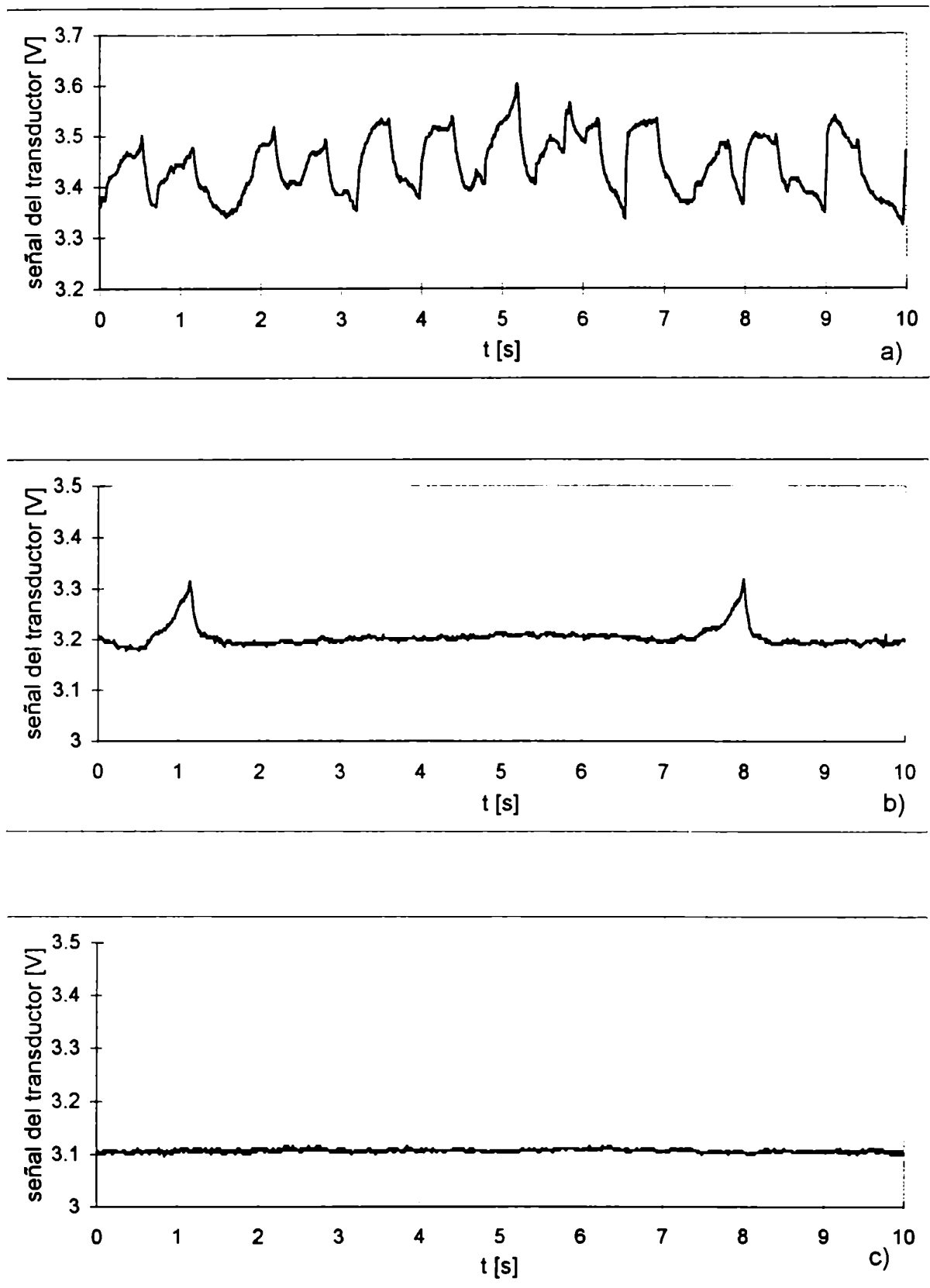


Figura IV.1.5: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD National Instruments en un lecho 50% hidrofóbico. Fase líquida: agua, fase gaseosa: aire. $L=7.8 \text{ kg/m}^2\text{s}$. a) Régimen pulsante, $G=0.38 \text{ kg/m}^2\text{s}$; b) Transición de régimen, $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$; c) Régimen reptante, $G=0.21 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

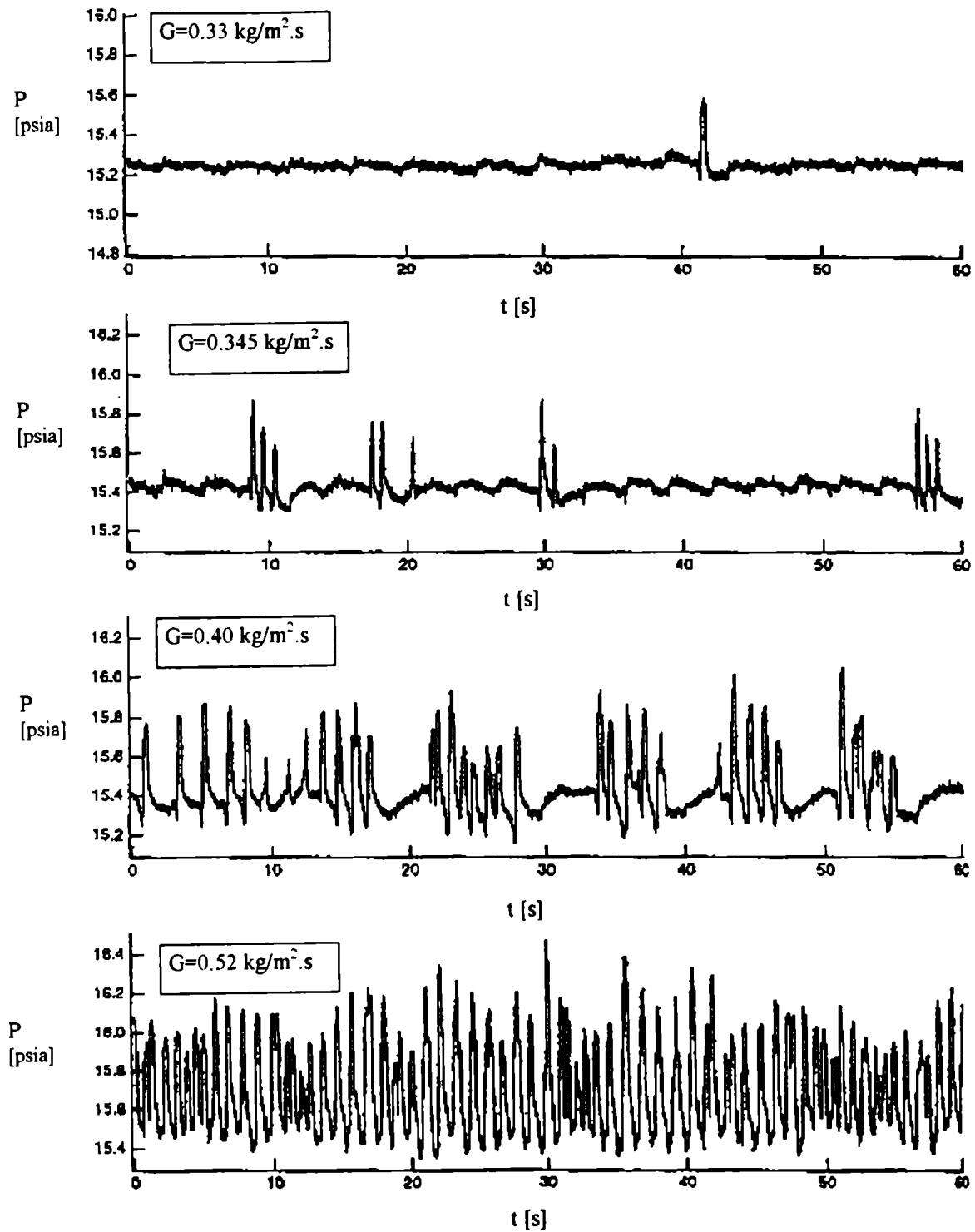


Figura IV.1.6: Series temporales de fluctuaciones de presión en un RTB obtenidas por Helwick y col. (1992). $L=7.9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$. Relleno empleado: esferas de acrílico de 3.18 mm de diámetro.

IV.1.2.1. DESVIACION ESTANDAR

La desviación estándar es un parámetro que crece con la dispersión de las fluctuaciones de presión. Las Figuras IV.1.7 y IV.1.8 muestran los valores de la desviación estándar, S , de las STFP en función del flujo másico de líquido, para diferentes flujos másicos de gas medidos con el CAD HP 7090A y el CAD NI, respectivamente. En los dos casos, los datos corresponden a experiencias realizadas con un lecho compuesto por 50% de relleno hidrofóbico.

En las figuras, se indica además, la zona de transición de régimen de flujo determinada por inspección ocular. Puede observarse, principalmente para las STFP medidas con el CAD NI, que la transición está acompañada por un incremento de la desviación estándar. Este incremento puede enmascarse en el caso de señales con ruido. El cambio en el valor de S es el resultado del aumento en la dispersión de las medidas de fluctuaciones de presión que ocurre durante los pulsos.

Es importante señalar que, en el caso de las STFP adquiridas con el CAD National Instruments, la sensibilidad de este método fue mayor. Esto se debe a que el ruido presente en las mediciones con el CAD HP 7090A eleva el valor de base de la desviación estándar en régimen reptante, haciendo menos evidente el cambio en la transición de régimen de flujo. Este efecto es particularmente notorio en el caso de las corridas realizadas a menor flujo másico de gas, donde las fluctuaciones de presión son de menor amplitud y la relación señal/ruido es menor.

Teniendo en cuenta estos resultados, se determinó la transición de flujo como la condición en la cual un aumento del flujo másico de líquido, para un dado flujo másico de gas, induce un aumento abrupto en el valor de S .

IV.1.2.2. ESPECTRO DE FOURIER

La determinación de transiciones de flujo a partir del análisis de STFP se basa, en este caso, en la capacidad del espectro de potencias de Fourier para detectar la aparición de componentes periódicas ocasionadas por la presencia de pulsos.

En las Figuras IV.1.9 y IV.1.10 se presentan resultados típicos de los espectros de potencias de las STFP en régimen pulsante, en la transición y en régimen reptante

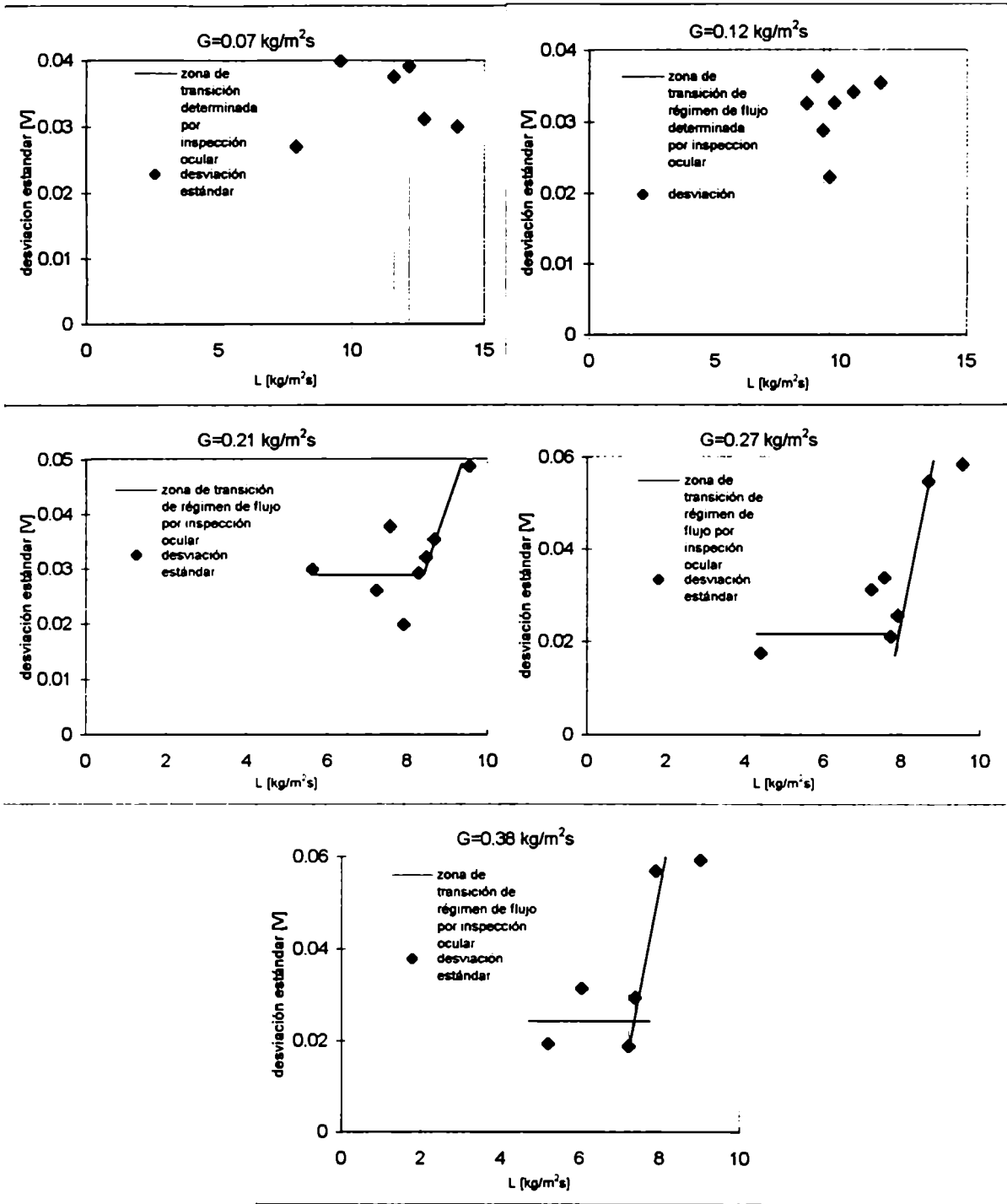


Figura IV.1.7: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre la desviación estándar de las STFP medidas con el CAD HP 7090A. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

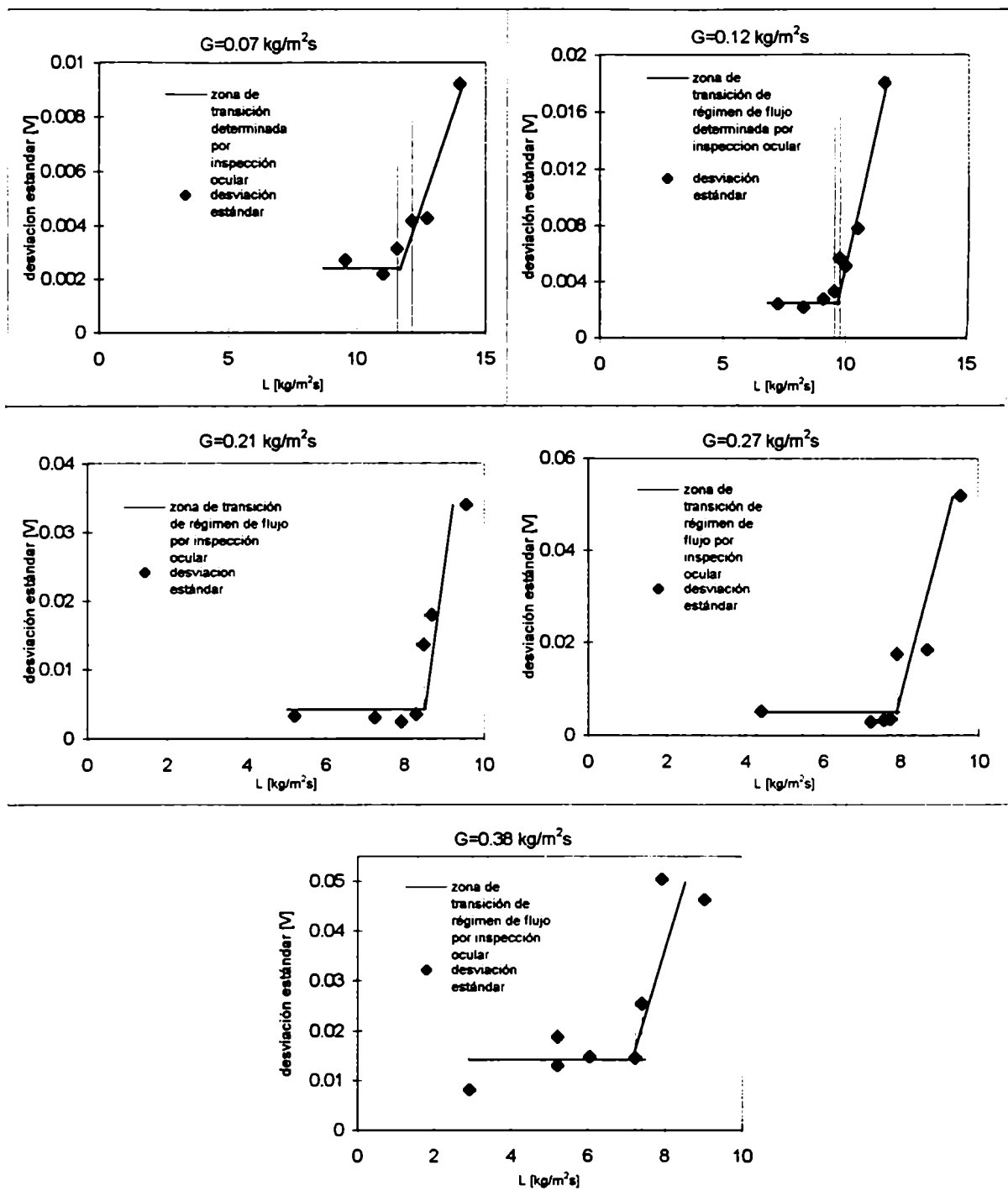
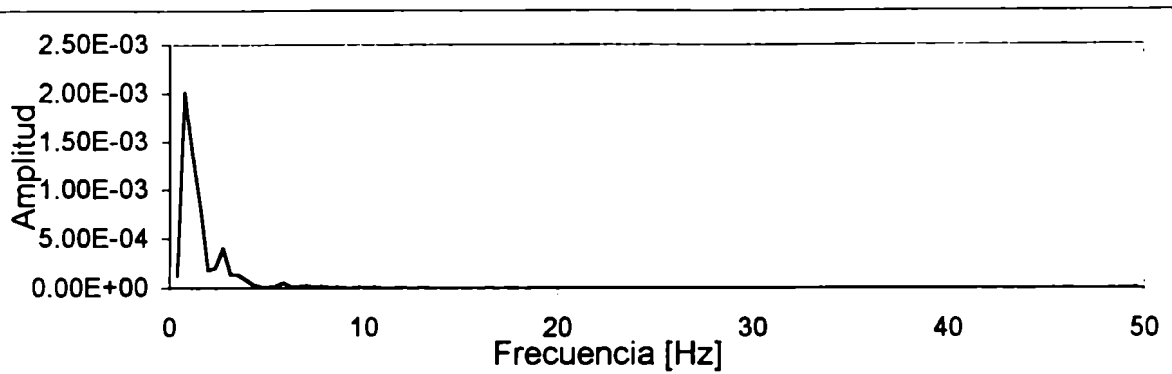
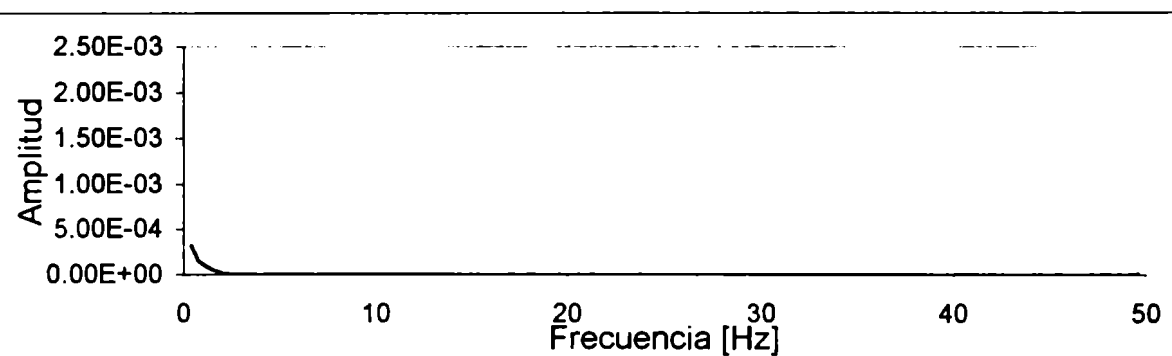


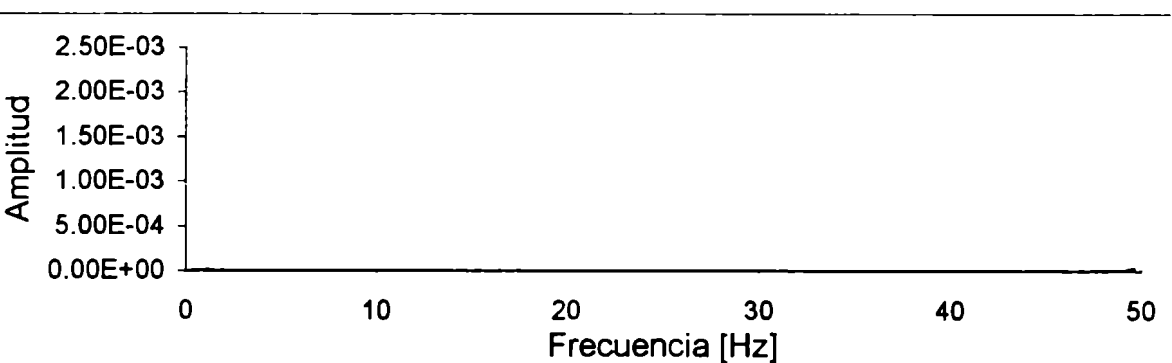
Figura IV.1.8: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre la desviación estándar de las STFP medidas con el CAD NI. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.



a) Régimen pulsante. $L=9.0 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

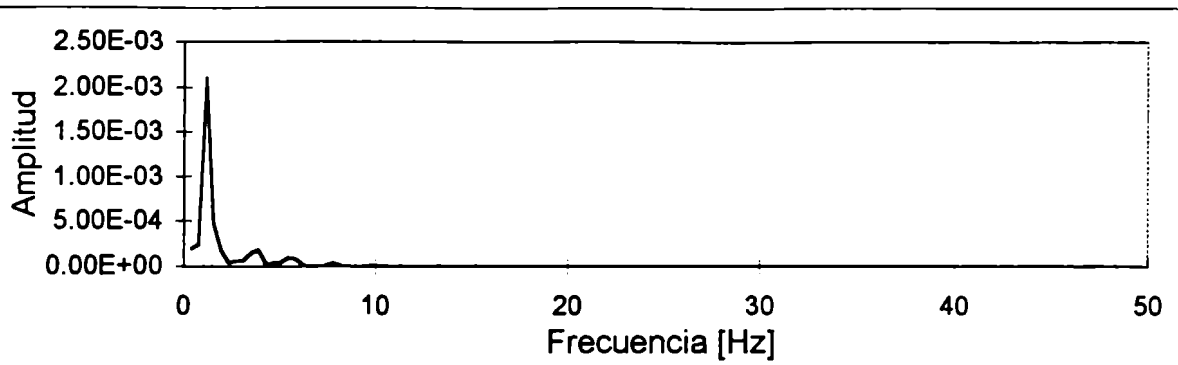


b) Transición pulsante-reptante. $L=7.3 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

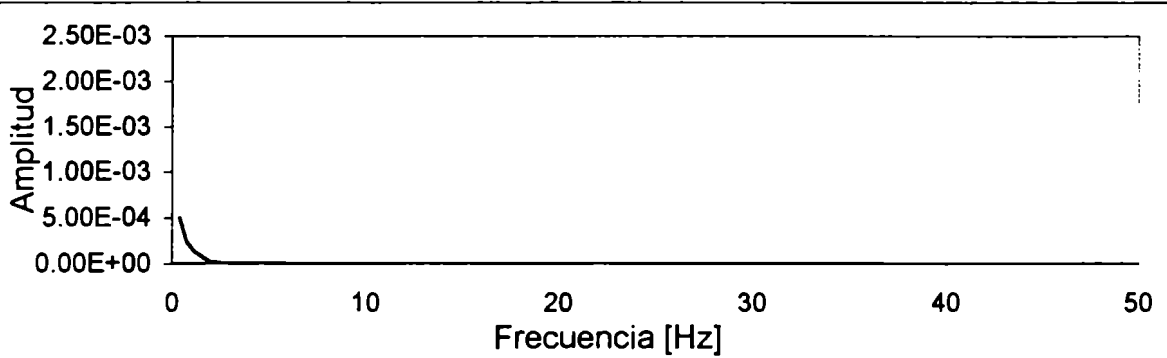


c) Régimen reptante. $L=2.9 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

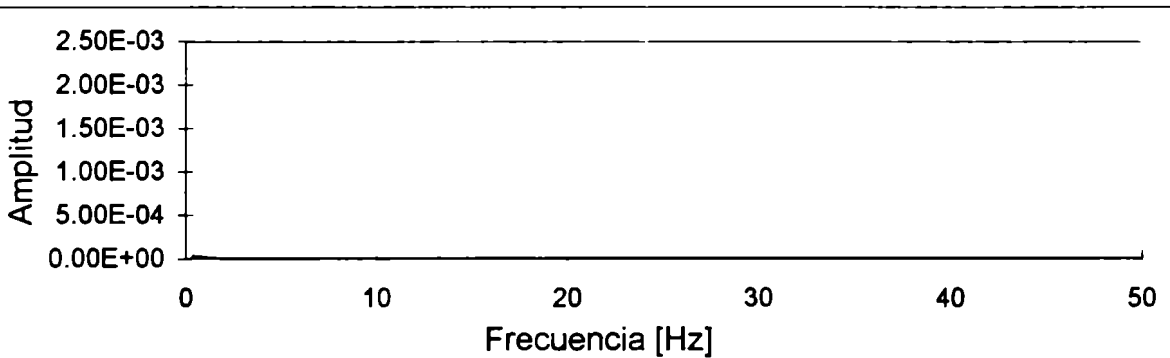
Figura IV.1.9: Espectros de potencias de Fourier de las STFP obtenidas con el CAD HP 7090A en un lecho con relleno 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.38 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



a) Régimen pulsante. $L=9.0 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



b) Transición pulsante-reptante. $L=7.3 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



c) Régimen reptante. $L=2.9 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Figura IV.1.10: Espectros de potencias de Fourier de las STFP obtenidas con el CAD NI en un lecho con relleno 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.38 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

obtenidas con el CAD HP 7090A y con el CAD National Instruments, respectivamente. En ambos casos se nota el aumento de amplitud en la zona de bajas frecuencias para los caudales donde se produce la transición a régimen pulsante y la aparición de un pico cuando el régimen pulsante está desarrollado. Como el valor de frecuencia más bajo que se puede resolver con el tiempo de muestreo utilizado y el número de datos es de 0.39 Hz, se eligió como indicador de cambio de régimen de flujo, un aumento en la amplitud de esta banda, $P(0.39)$.

En la Figuras IV.1.11 y IV.1.12 se muestran gráficos que representan resultados típicos de $P(0.39)$ vs. L , para diferentes flujos máscicos de gas, en el entorno de la transición de régimen de flujo. En los mismos, se indica la zona de transición determinada por inspección ocular. También con esta herramienta, se encuentra coincidencia en las condiciones que llevan a un cambio de régimen de flujo inferidas por el método de inspección ocular o a partir de un aumento del valor del indicador de transición de régimen de flujo elegido.

A diferencia de lo que ocurre con la desviación estándar, el ruido no afecta la sensibilidad de este método para la determinación de transiciones de régimen de flujo. Por lo tanto, la utilización de uno u otro CAD no influye sobre la eficacia del procedimiento. Esto se debe a que, al elegir una única banda del espectro de potencias como indicador de la transición de régimen de flujo, se filtra el efecto de ruido de frecuencias lejanas a 0.39Hz.

Otra particularidad de esta herramienta es su sensibilidad a la frecuencia de los pulsos. En la zona de transición de régimen de flujo, la frecuencia de los pulsos es baja. Sin embargo, a medida que se incrementan los flujos máscicos, la frecuencia de los pulsos aumenta. Esto induce un corrimiento del pico característico del régimen pulsante hacia frecuencias más altas. Dicho corrimiento se refleja en el gráfico de $P(0.39)$ vs. L como una disminución del valor de $P(0.39)$ para altos valores de L . Este fenómeno es más notorio para altos flujos máscicos de gas, ya que el flujo máscico de ambos fluidos influye sobre la frecuencia de los pulsos. En las Figuras IV.1.13 y IV.1.14 se muestran ampliaciones de la zona de bajas frecuencias correspondientes a los espectros de potencias de Fourier de las Figuras IV.1.9 a-b y IV.1.10 a-b. En las mismas, puede observarse el aumento de la frecuencia de los pulsos a medida que aumenta el caudal de líquido.

La desviación estándar de las STFP permite determinar la transición de régimen de flujo como la condición que induce un incremento abrupto de este parámetro al aumentar

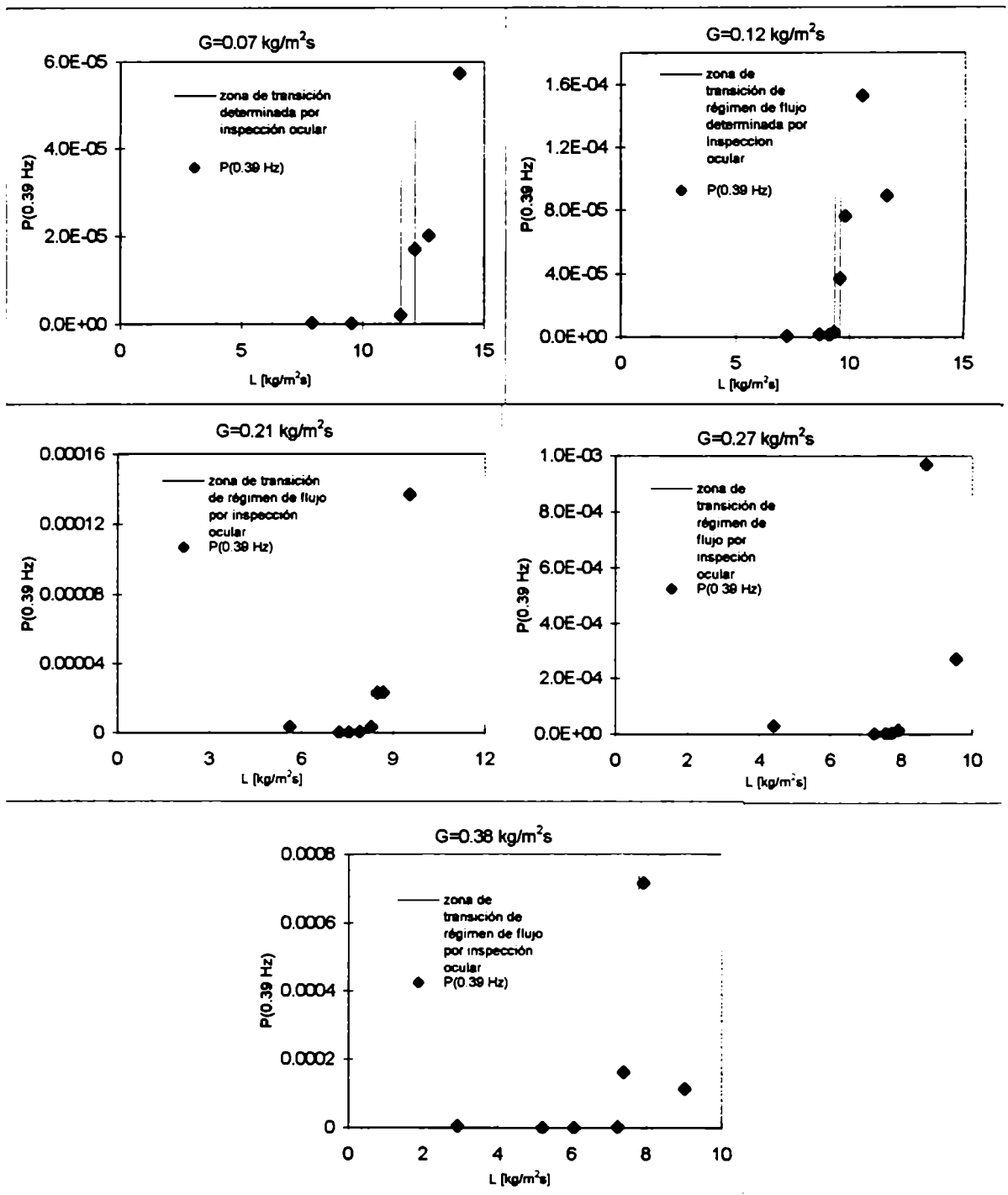


Figura IV.1.11: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre la amplitud de la banda de 0.39 Hz en el espectro de potencias de Fourier calculado a partir de las STFP medidas con el CAD HP 7090A. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

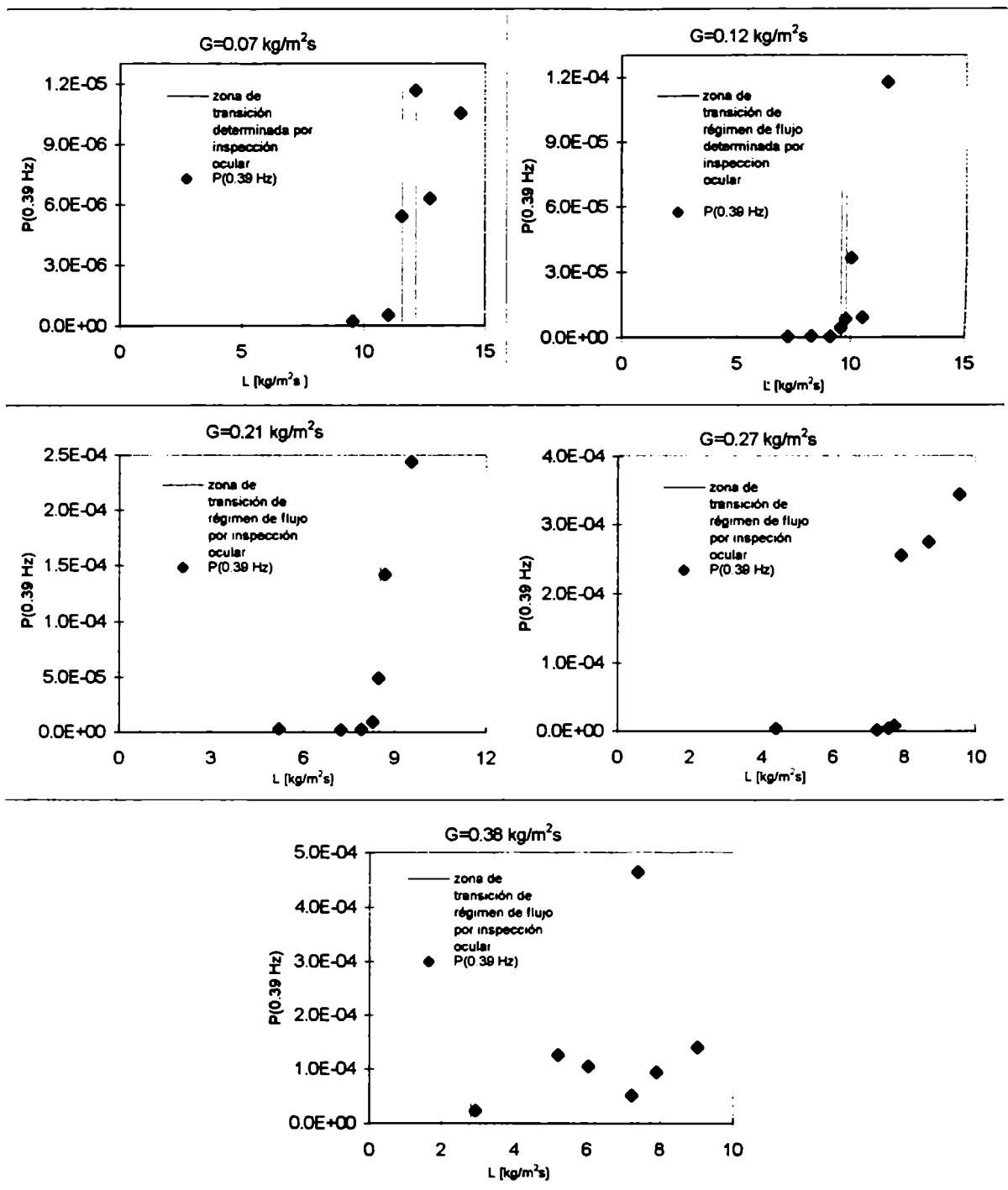
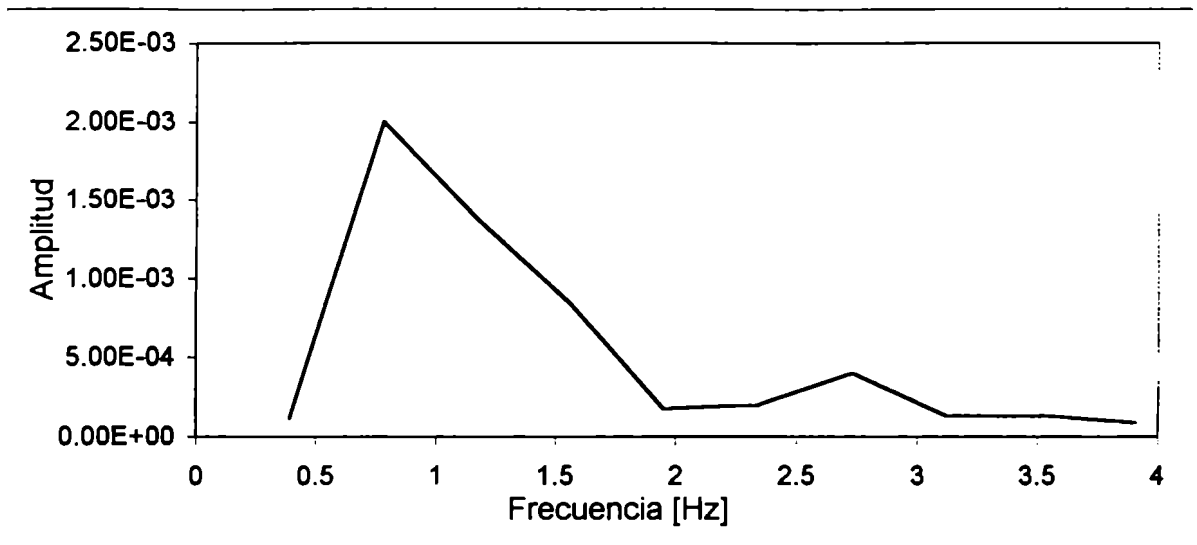
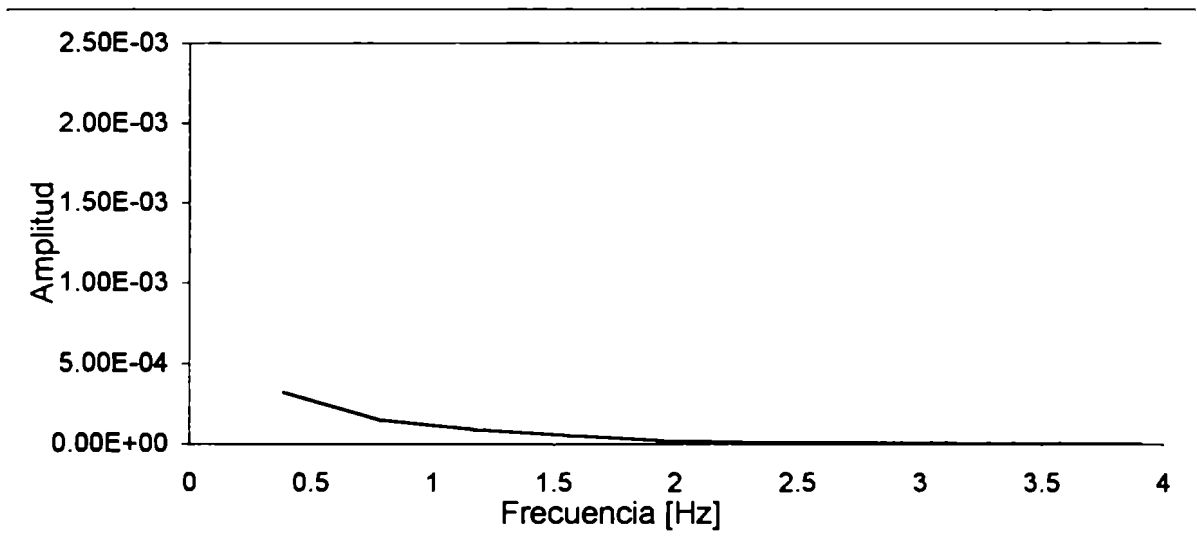


Figura IV.1.12: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre la amplitud de la banda de 0.39 Hz en el espectro de potencias de Fourier calculado a partir de las STFP medidas con el CAD NI. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

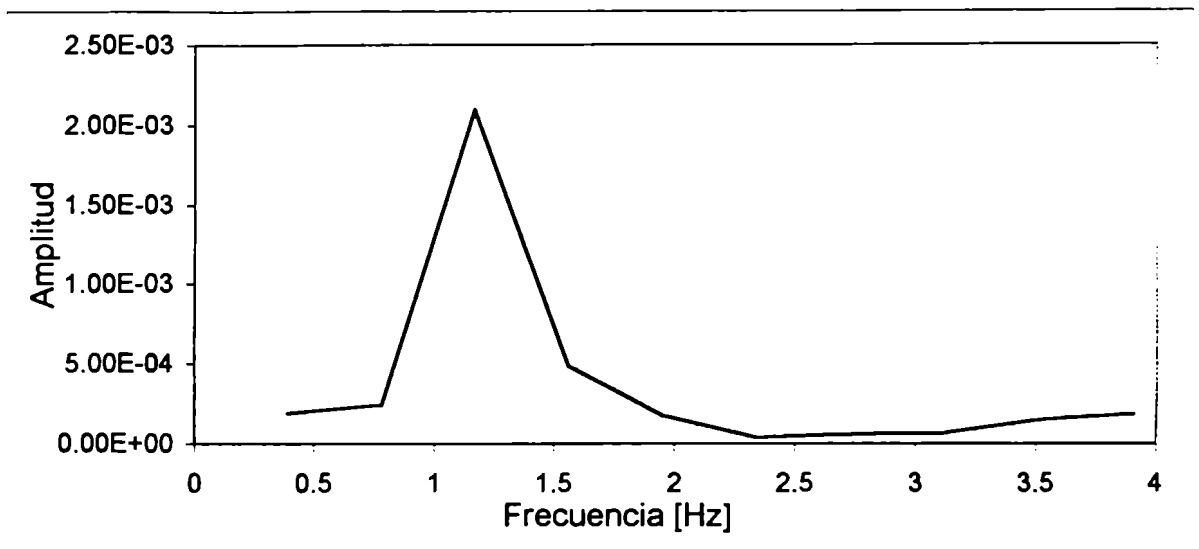


a) Régimen pulsante. $L=9.0 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

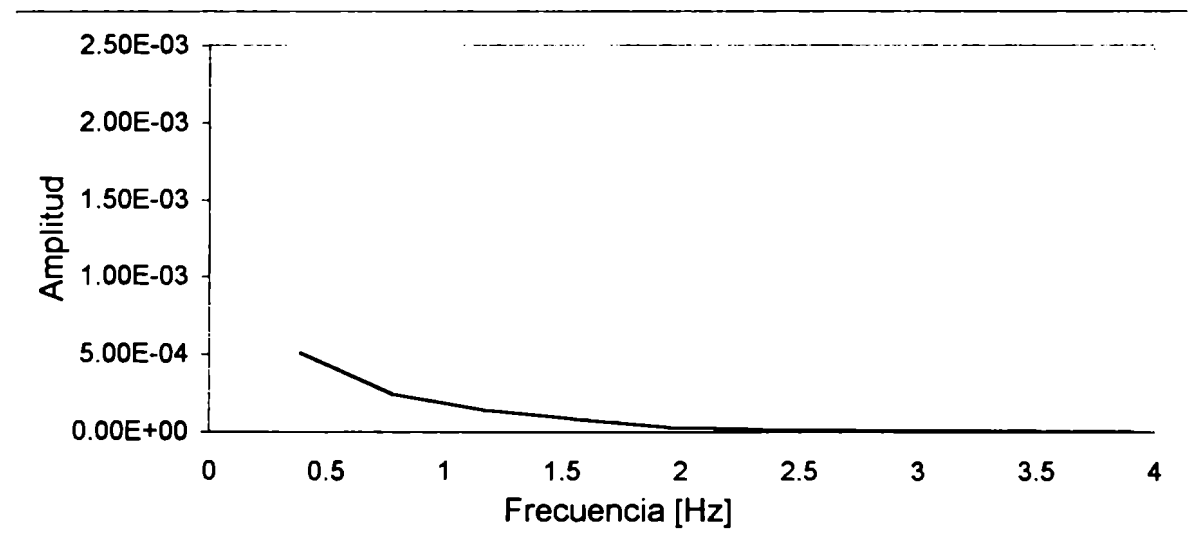


b) Transición pulsante-reptante. $L=7.3 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Figura IV.1.13: Espectros de potencias de Fourier de las STFP obtenidas con el CAD HP 7090A en un lecho con relleno 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.38 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



a) Régimen pulsante. $L=9.0 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



b) Transición pulsante-reptante. $L=7.3 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Figura IV.1.14: Espectros de potencias de Fourier de las STFP obtenidas con el CAD NI en un lecho con relleno 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.38 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

el flujo másico de líquido o gas. Además, si se conocen los valores típicos de S para cada régimen, puede determinarse el régimen imperante en una dada condición de operación.

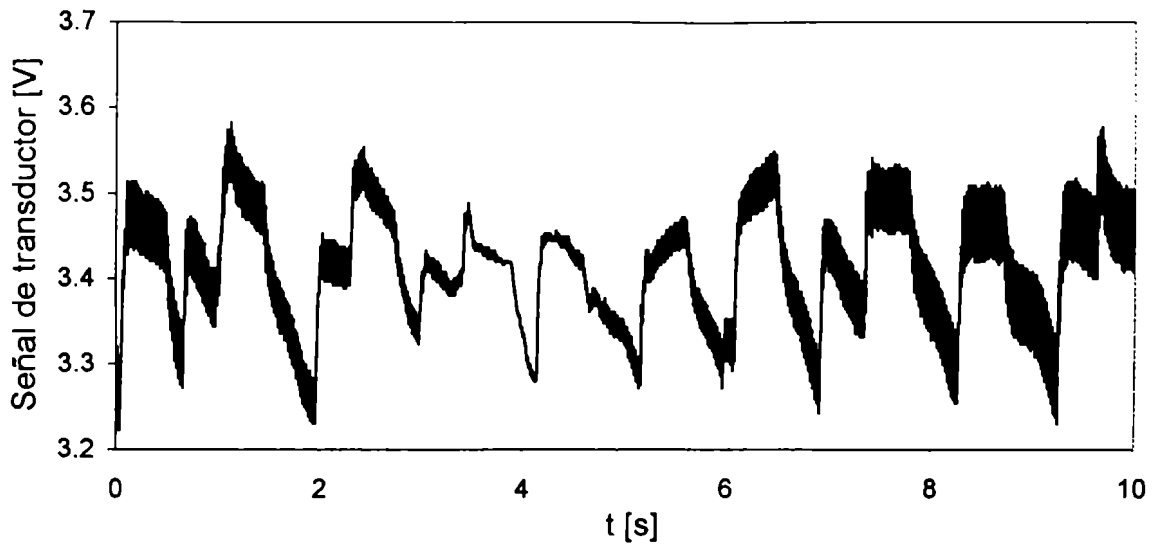
En el caso de $P(0.39)$, es posible determinar la transición de régimen de flujo con el procedimiento utilizado para S . Sin embargo, la determinación del régimen de flujo para una condición de operación en particular se dificulta debido al aumento de la frecuencia de los pulsos. En este caso, un valor bajo de $P(0.39)$ puede indicar que el sistema opera en régimen reptante o pulsante, con pulsos de alta frecuencia. En consecuencia, a fin de utilizar este método como indicador de régimen debe observarse una banda de frecuencias más amplia o el espectro completo.

IV.1.2.3. ANALISIS Ra/S

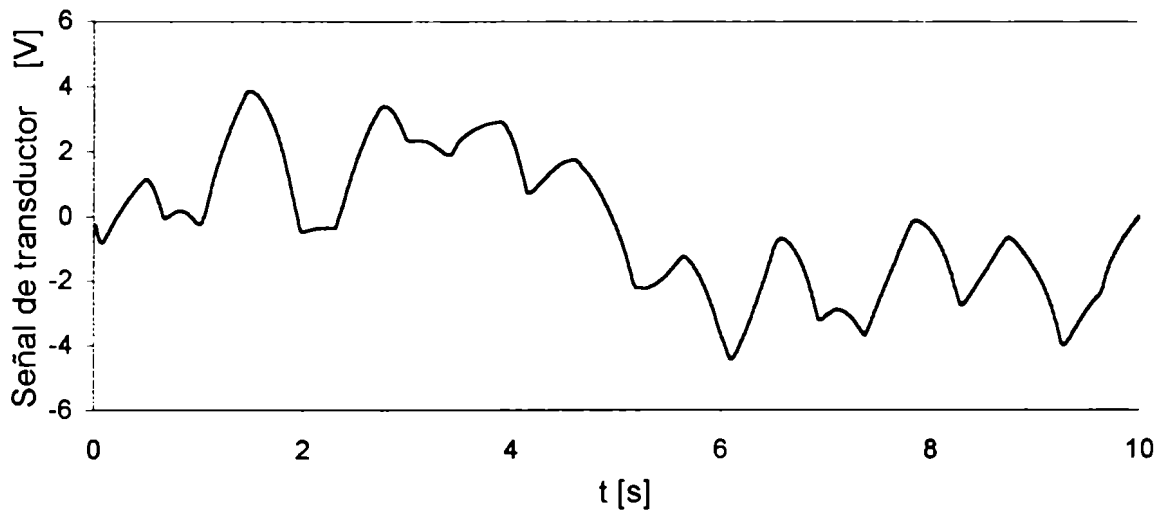
Como se mencionó en la sección III.1.5.4, las STFP pueden analizarse como una serie de puntos tomados de una trayectoria continua o como una serie de incrementos de una función. En este trabajo se consideraron ambas alternativas para las STFP medidas empleando cada uno de los dispositivos de adquisición. Se seleccionó analizar dichas series con la alternativa que conduce a los resultados más sensibles a un cambio en el régimen de flujo.

En las Figuras IV.1.15 a IV.1.17, se muestran las STFP adquiridas con el CAD HP 7090A en un lecho 50% hidrofóbico en régimen pulsante, en la transición de régimen y en régimen reptante. En cada figura se muestra la señal adquirida y la reconstrucción de la trayectoria correspondiente a dicha señal si la misma se interpreta como una serie de incrementos. En las Figuras IV.1.18 a IV.1.20 se presentan las STFP obtenidas en las mismas condiciones y adquiridas con el CAD NI para el mismo lecho. En este caso, se presenta la señal adquirida y la serie de incrementos correspondiente, que se obtiene diferenciando la señal cuando se la interpreta como una trayectoria.

En la Figura IV.1.21 (a-c) se muestran resultados típicos de los gráficos de $\log(Ra/S)$ vs. $\log(s)$ calculados a partir de las STFP interpretadas como series de incrementos, obtenidas en régimen pulsante, en la transición de régimen y en régimen reptante con el CAD HP 7090A. Similarmente, en la Figura IV.1.22 (a-c) se presentan gráficos que corresponden a las STFP obtenidas con el CAD National Instruments e interpretadas como trayectorias.

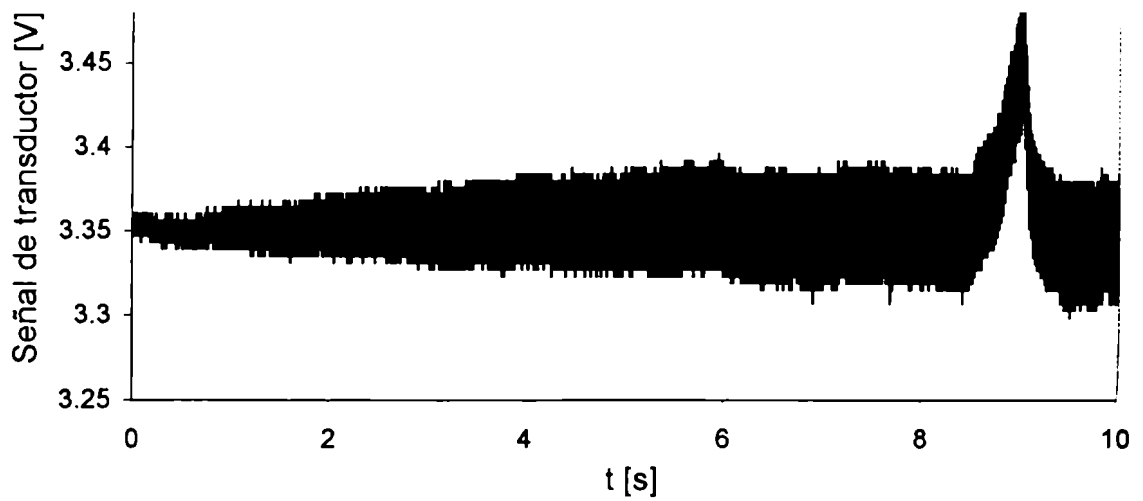


a) Señal adquirida con el CAD HP 7090A.

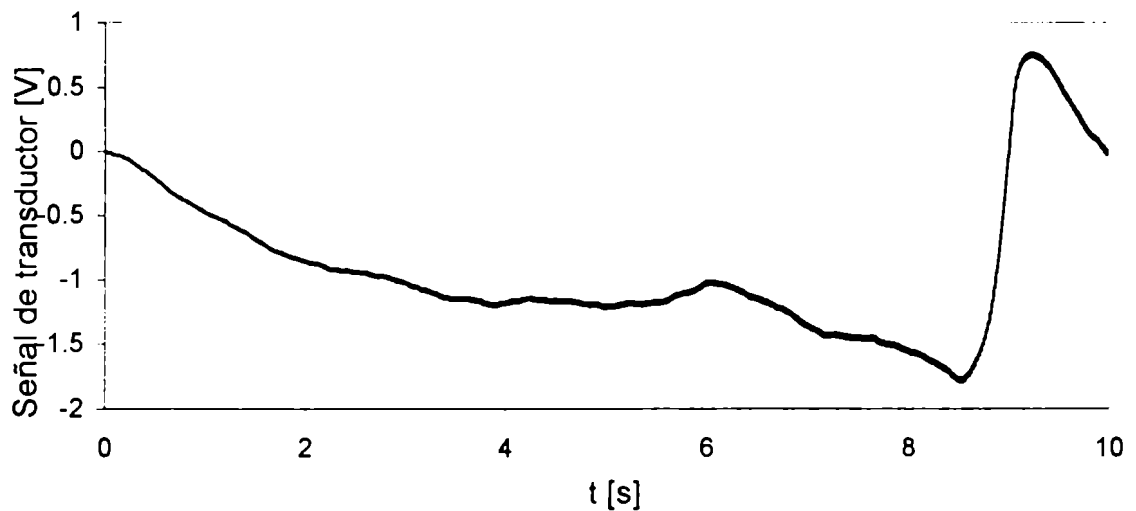


b) Reconstrucción de la trayectoria. La señal adquirida se interpretó como una serie de incrementos.

Figura IV.1.15: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD HP 7090A en un lecho con relleno 50% hidrofóbico en régimen pulsante. Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

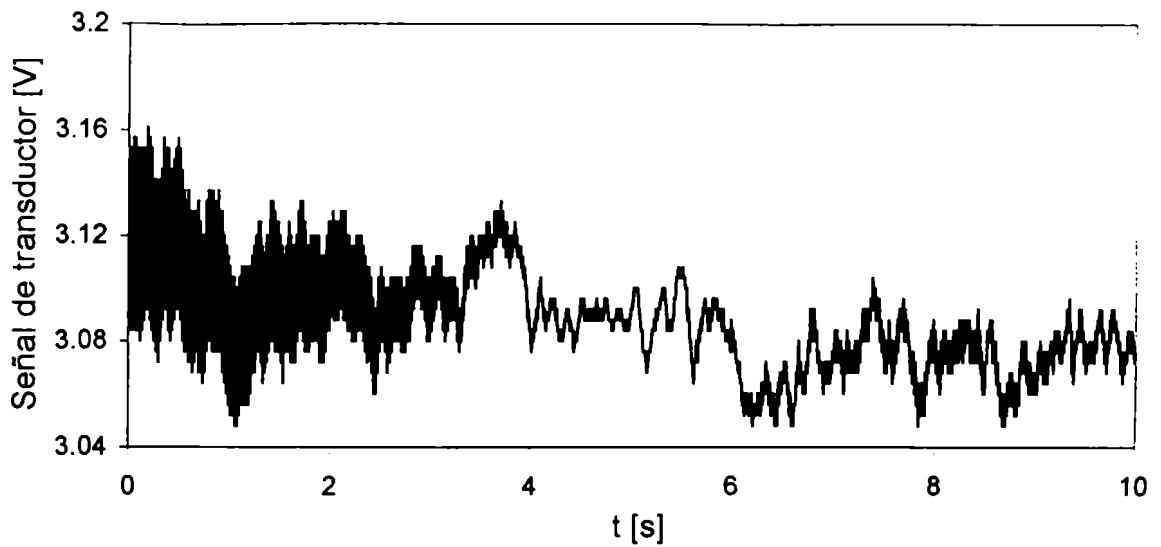


a) Señal adquirida con el CAD HP 7090A.

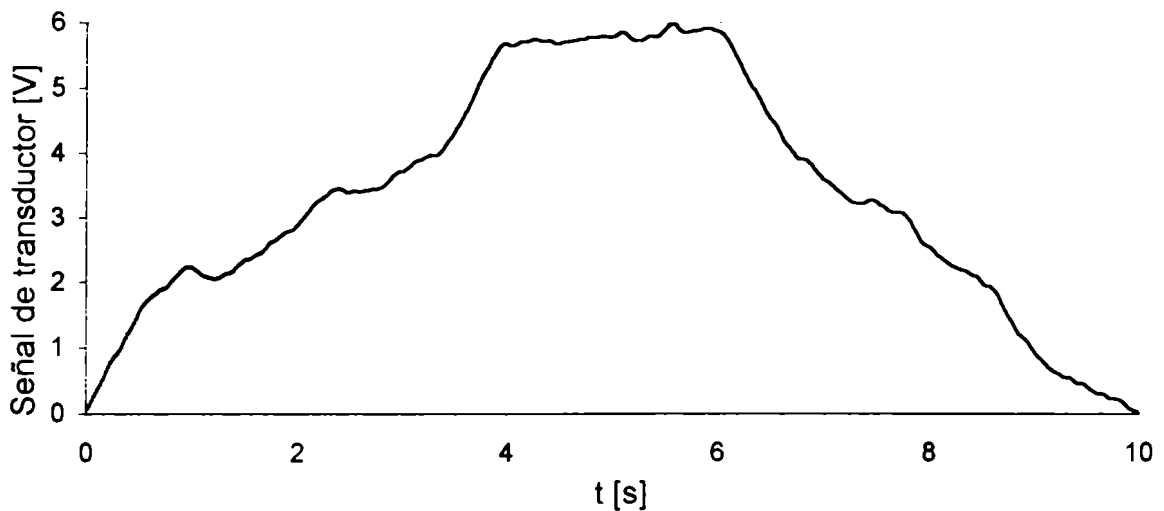


b) Reconstrucción de la trayectoria. La señal adquirida se interpretó como una serie de incrementos.

Figura IV.1.16: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD HP 7090A en un lecho con relleno 50% hidrofóbico en la transición de régimen. Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $L=7.8 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

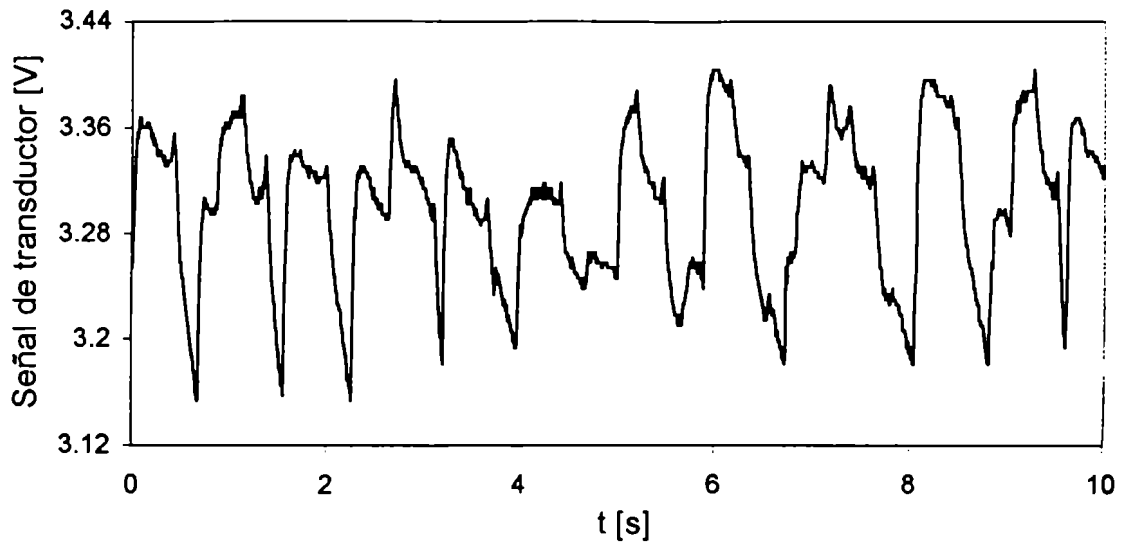


a) Señal adquirida con el CAD HP 7090A.

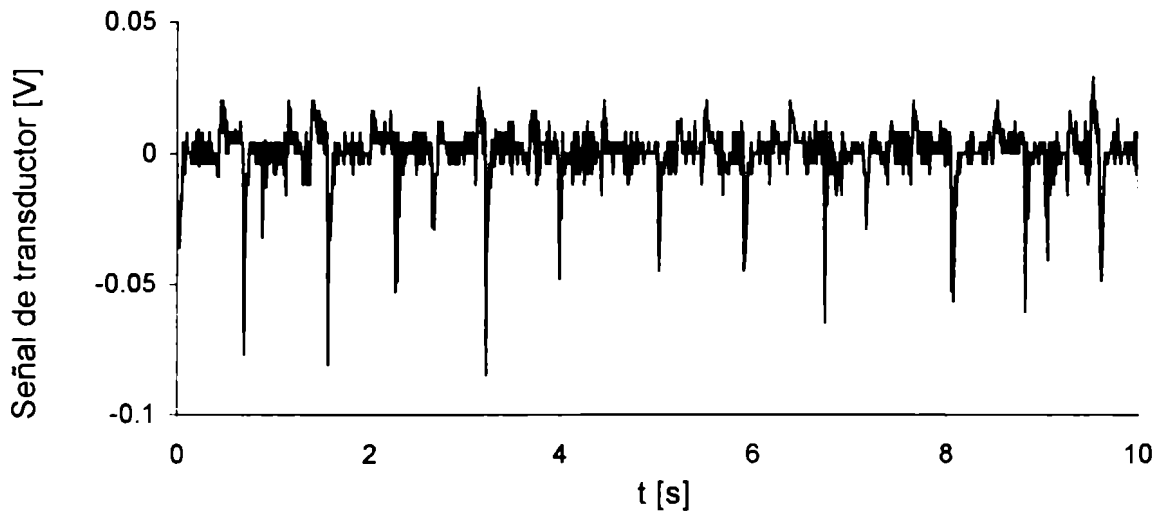


b) Reconstrucción de la trayectoria. La señal adquirida se interpretó como una serie de incrementos.

Figura IV.1.17: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD HP 7090A en un lecho con relleno 50% hidrofóbico en régimen reptante. Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



a) Señal adquirida con el CAD NI.

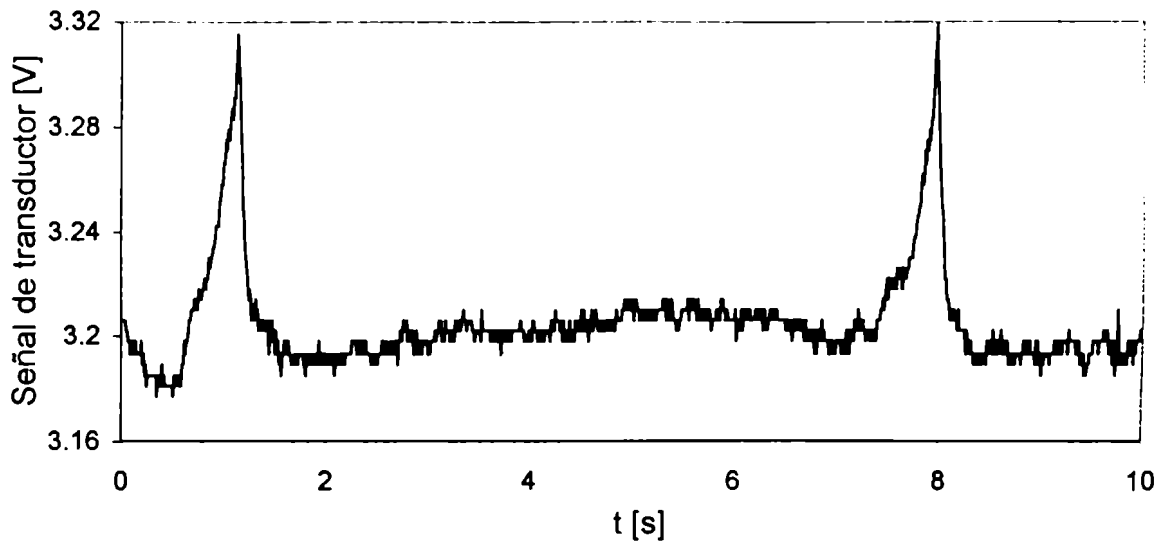


b) Serie de incrementos correspondiente a la señal tomada como una trayectoria.

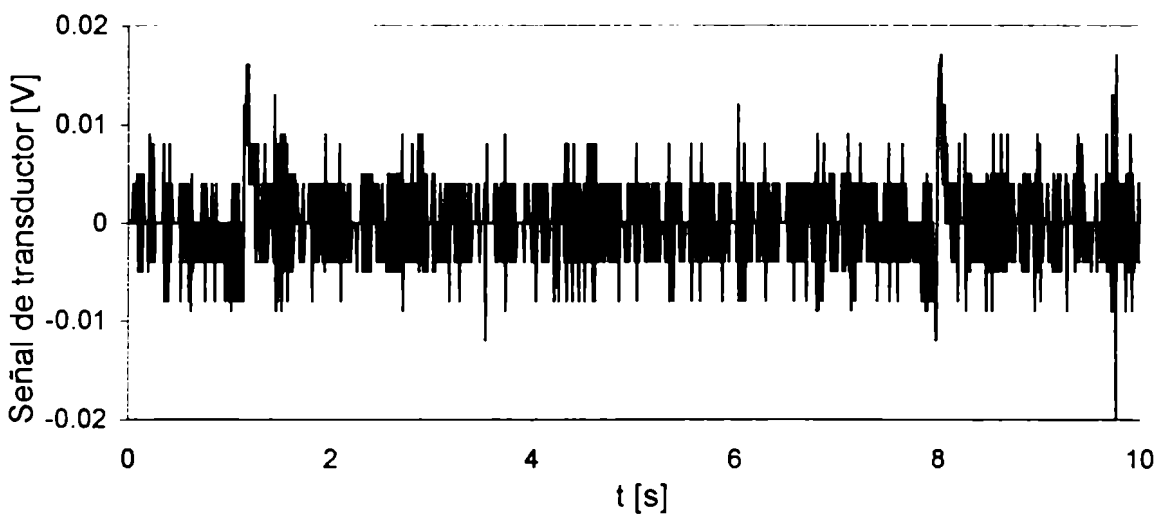
Figura IV.1.18: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD NI en un lecho con relleno 50% hidrofóbico en régimen pulsante.

Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$,

$L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

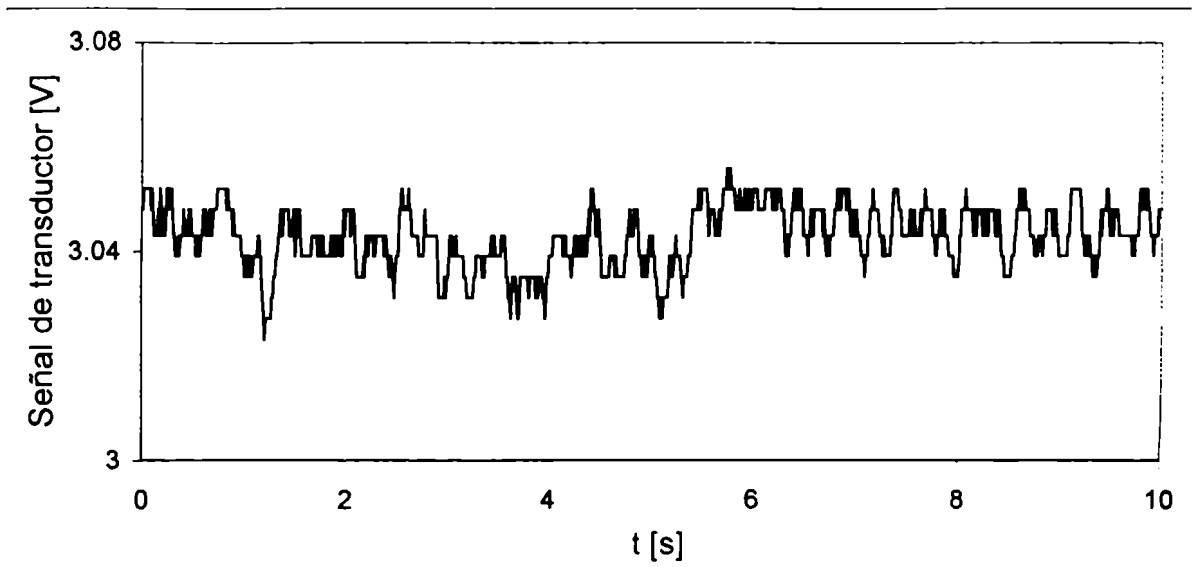


a) Señal adquirida con el CAD NI.

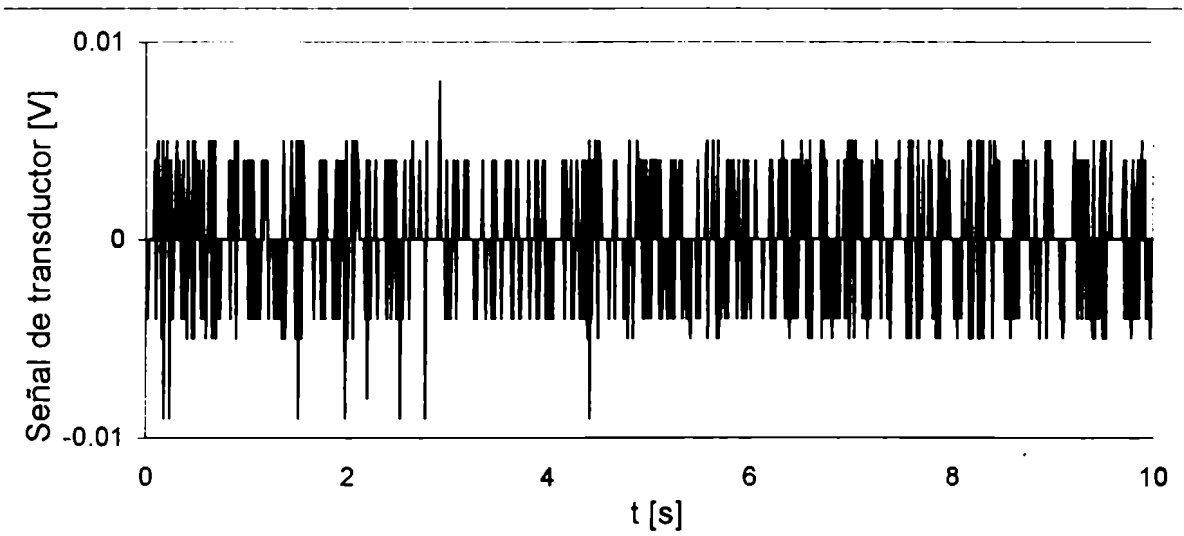


b) Serie de incrementos correspondiente a la señal tomada como una trayectoria.

Figura IV.1.19: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD NI en un lecho con relleno 50% hidrofóbico en la transición de régimen. Fluidos empleados: aire y agua.
 $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $L=7.8 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



a) Señal adquirida con el CAD NI.

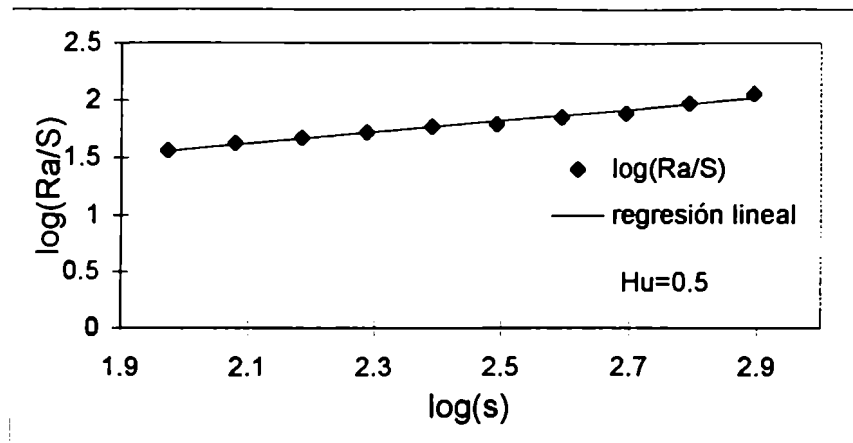


b) Serie de incrementos correspondiente a la señal tomada como una trayectoria.

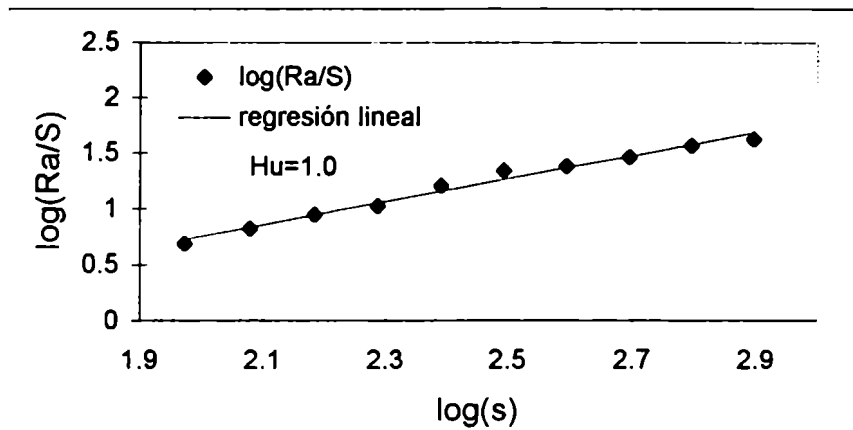
Figura IV.1.20: Series temporales de fluctuaciones de presión obtenidas con el CAD NI en un lecho con relleno 50% hidrofóbico en régimen reptante.

Fluidos empleados: aire y agua. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$,

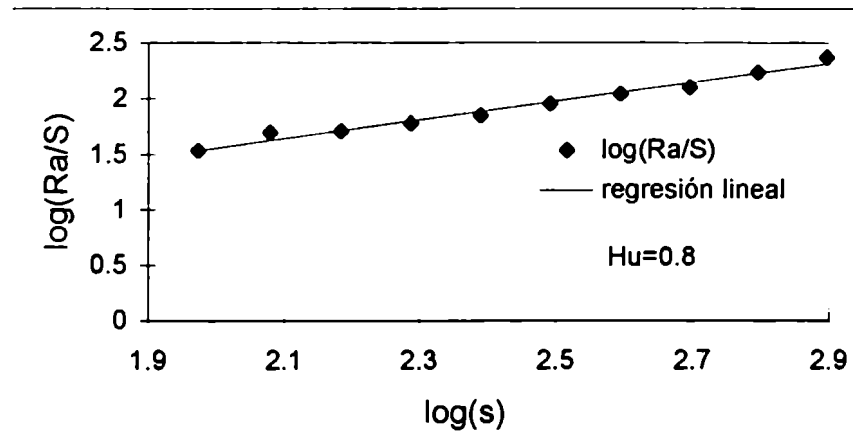
$L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



a) Régimen pulsante. $L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

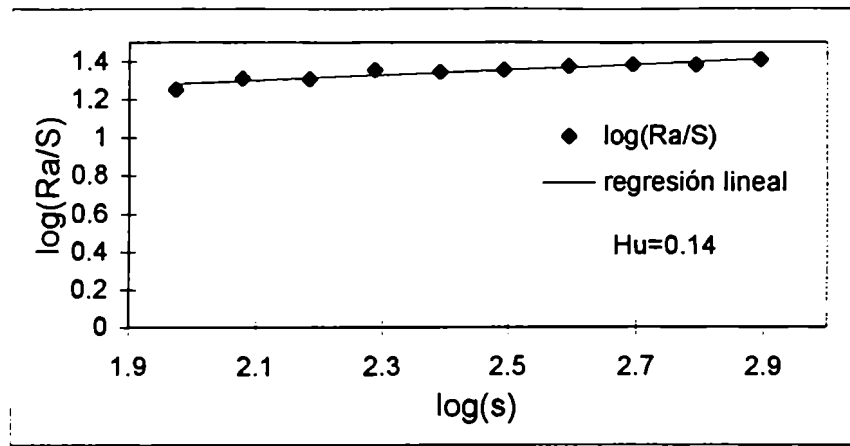


b) Transición reptante-pulsante. $L=7.8 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

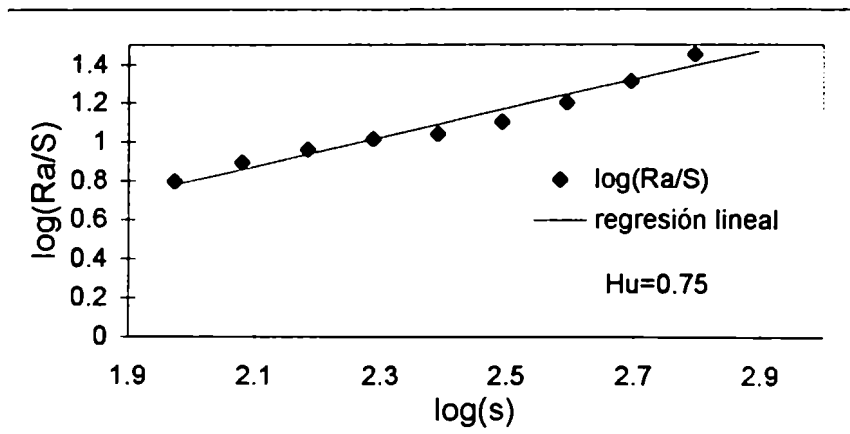


c) Régimen reptante. $L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

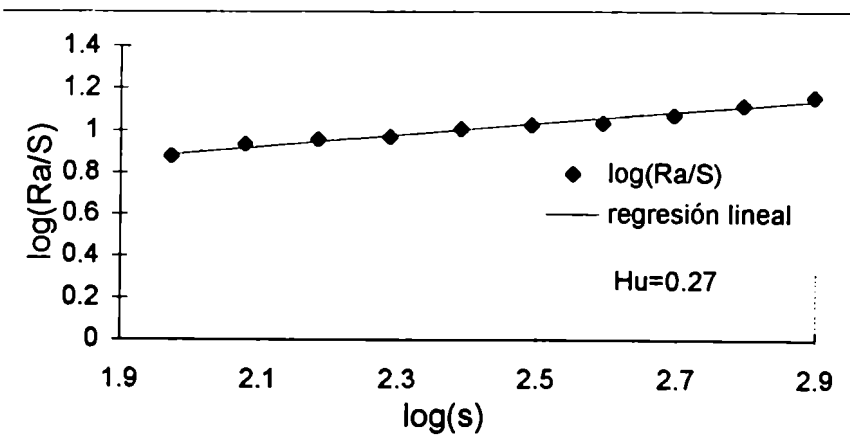
Figura IV.1.21: $\log(Ra/S)$ vs. $\log(s)$ de STFP adquiridas con el CAD HP 7090A, interpretadas como una serie de incrementos. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: agua y aire.
 $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



a) Régimen pulsante. $L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



b) Transición reptante-pulsante. $L=7.8 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



c) Régimen reptante. $L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Figura IV.1.22: $\log(Ra/S)$ vs. $\log(s)$ de STFP adquiridas con el CAD NI, interpretadas como una trayectoria. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: agua y aire. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

En ambas figuras, se observa que el exponente H_u calculado a partir de las STFP medidas en las condiciones donde ocurre la transición de flujo tiene un valor superior a los calculados cuando las condiciones corresponden a los regímenes establecidos. Por esta razón, la presencia de un máximo de este parámetro permite determinar la transición de régimen de flujo.

La obtención de un valor máximo del exponente H_u se debe a la sensibilidad de este método para detectar la existencia de componentes periódicas en la señal. Las componentes periódicas inducen un aumento de la pendiente del gráfico $\log(Ra/S)$ vs. $\log(s)$ en la zona donde s es cercano al período de dichas componentes. Dicho efecto se desvanece para valores de s mucho mayores que dicho período (Feder, 1988). En consecuencia, sólo en los casos donde el período entre pulsos es del orden del tiempo total de muestreo (cerca de la transición de flujo) el efecto de la componente periódica produce un aumento en el valor de H_u .

En las Figuras IV.1.23 y IV.1.24 se muestran resultados típicos de la variación del exponente H_u en función del flujo másico de líquido, para diferentes flujos másicos de gas, en un entorno de la transición de régimen de flujo para datos adquiridos con el CAD HP 7090A y el CAD NI, respectivamente. Asimismo, se indica en cada caso la zona de transición determinada por inspección ocular; se observa que los valores del exponente H_u alcanzan un máximo en la zona de transición de régimen de flujo inferida por inspección ocular.

A diferencia de los resultados obtenidos con $P(0.39)$, se encuentra que H_u vs. L presenta un máximo en la zona de transición de régimen de flujo, para todas las condiciones experimentales estudiadas. En consecuencia, si bien este método permite determinar adecuadamente transiciones de flujo, no es apto para caracterizar el régimen de flujo imperante lejos de la zona de transición.

Por otra parte, los dos primeros métodos sólo dan información sobre el régimen de flujo, sin indicar la cercanía a la transición de régimen de flujo (sería posible obtenerla a partir de un análisis del espectro de potencias de Fourier completo, pero no de $P(0.39)$). En consecuencia, esta herramienta complementa la información suministrada por las anteriores.

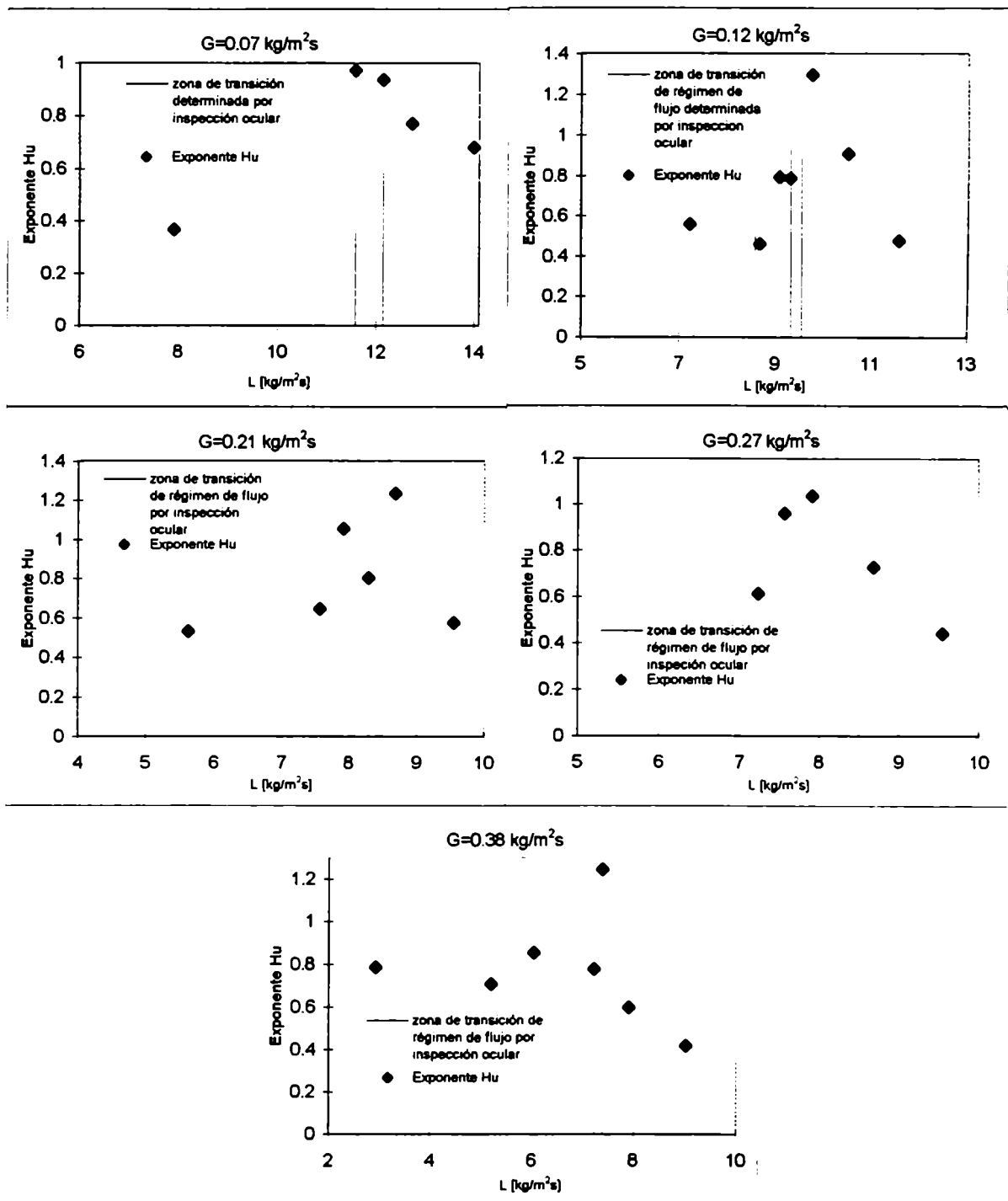


Figura IV.1.23: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre el exponente H_u calculado a partir de las STFP medidas con el CAD HP 7090A e interpretadas como incrementos. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

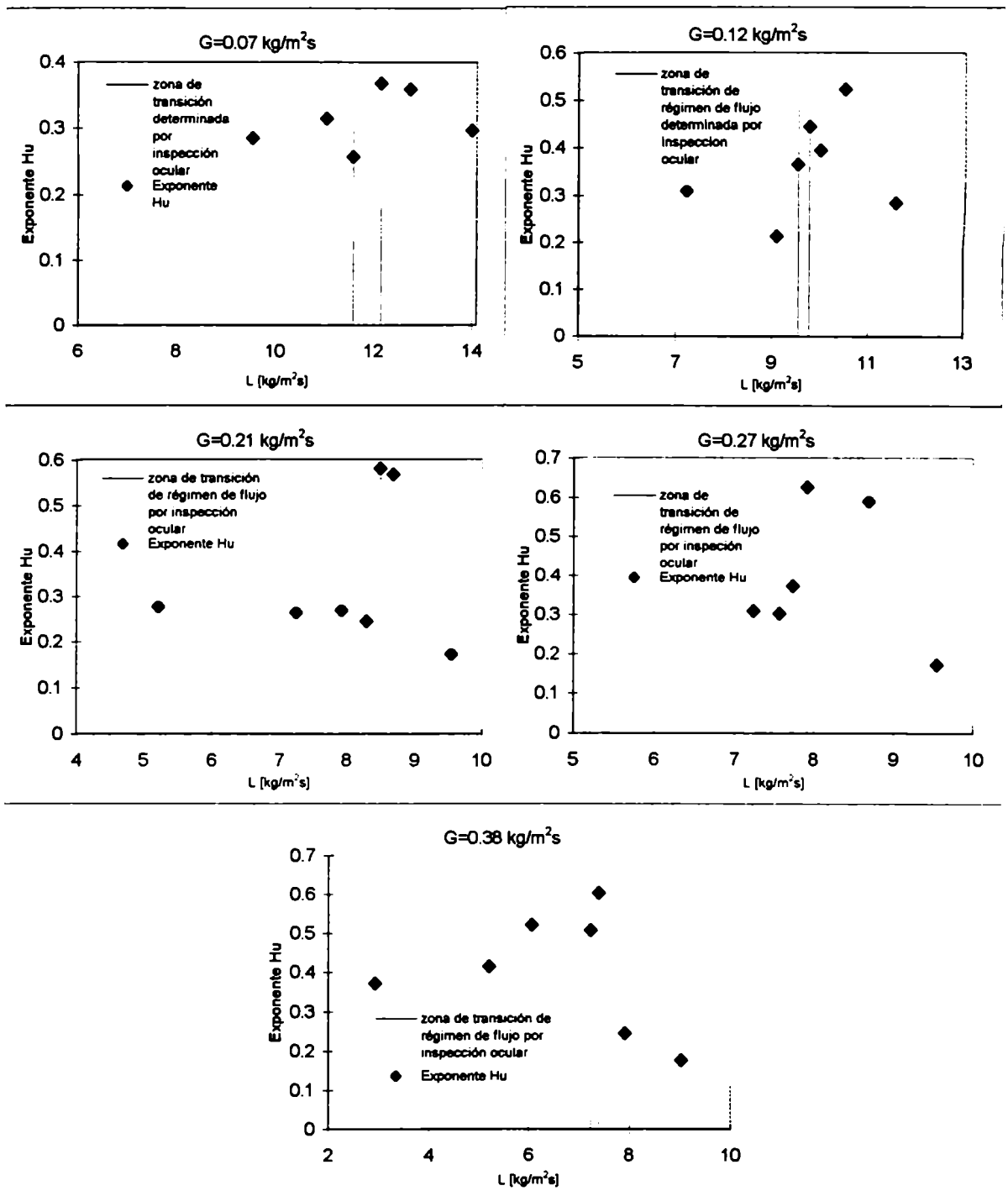


Figura IV.1.24: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre el exponente Hu calculado a partir de las STFP medidas con el CAD NI e interpretadas como una trayectoria. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

IV.1.2.4. DIMENSION DE CORRELACION DEL ATRACTOR DEL SISTEMA

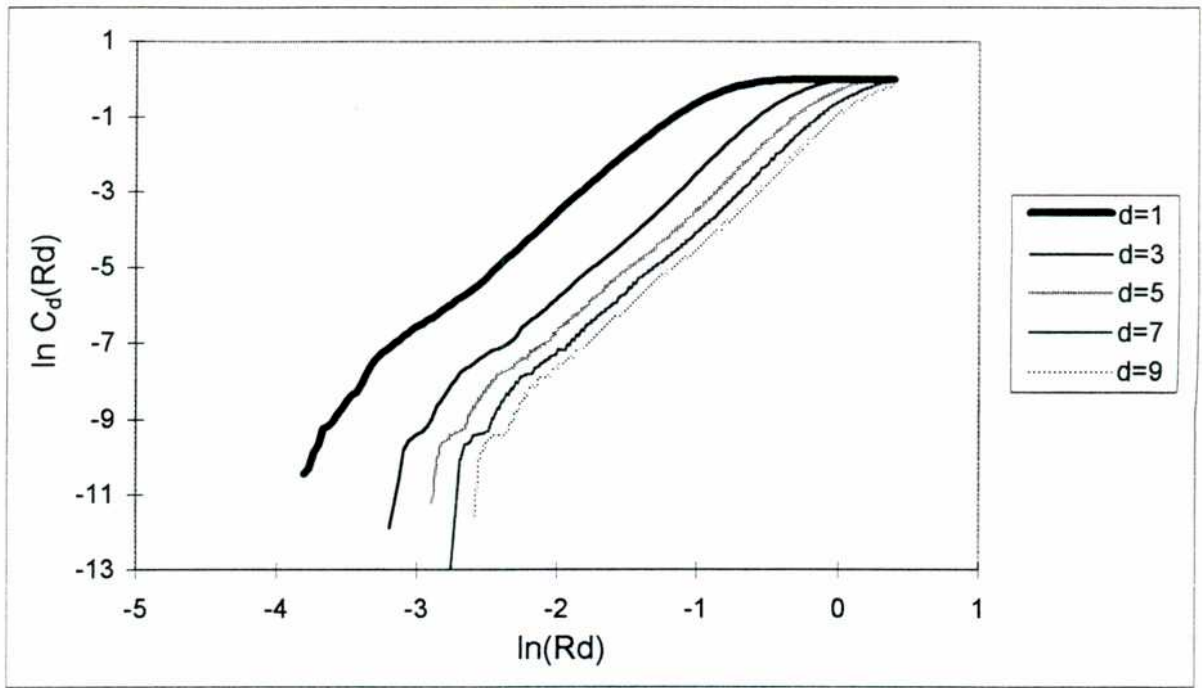
El cálculo de este parámetro insume varias horas de cómputo; en consecuencia, esta herramienta no permite evaluar el régimen de flujo en tiempo real, y la estandarización del método carece de sentido. En las Figuras IV.1.25 y IV.1.26 se presentan gráficos típicos de $\ln(C_d(Rd))$ vs. $\ln(Rd)$ para regímenes de flujo pulsante y reptante calculados a partir de las STFP adquiridas con el CAD HP 7090A y el CAD NI, respectivamente.

Como puede apreciarse en las figuras, para régimen pulsante, la zona de escalado (zona donde la pendiente es constante) se detecta fácilmente permitiendo calcular la dimensión de correlación. En cambio, para régimen reptante, sólo es posible encontrar una zona de escalado para la señal adquirida con el CAD HP 7090A. Cuando se adquieren las STFP con el CAD NI, no se aprecia una zona de escalado (Figura IV.1.26.b). Este fenómeno puede atribuirse a que, en este último régimen, la señal medida es muy baja y la resolución finita de los CAD utilizados altera el valor de la dimensión de correlación calculada. En ese caso, la dimensión de correlación obtenida con el CAD HP 7090A podría ser la correspondiente al ruido en lugar de la señal.

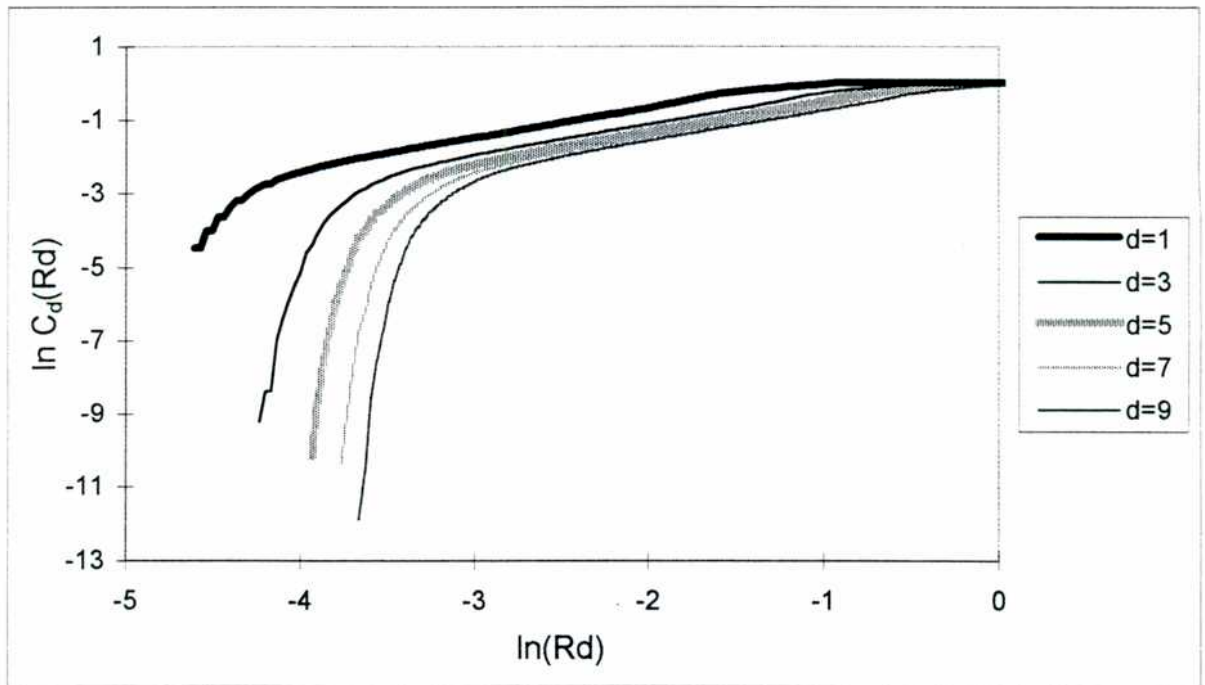
Dado que la resolución del CAD es de 0.005 V, si se mide una señal que es sólo unas pocas veces mayor que la resolución del equipo (como es el caso de las STFP adquiridas en régimen reptante), aunque la trayectoria medida sea continua, la señal obtenida representa un sistema dinámico discreto con muy pocos valores posibles. Esto ocasiona que la dimensión de correlación calculada tienda al valor de la dimensión de un conjunto finito de puntos ($d_c=0$).

Para verificar esta suposición, se calculó la dimensión de correlación de una función de dimensión conocida, $\text{seno}(x)$ (cuya dimensión es igual a 1), de amplitud pocas veces mayor que la mínima diferencia entre puntos. Los valores de esta función fueron generados con un programa preparado al efecto. Estos valores de dimensión se graficaron en función de la relación R_p , entre la amplitud de la función, A_m , y la distancia mínima entre puntos, D_{ps} :

$$R_p = \frac{A_m}{D_{ps}} \quad (IV.1)$$

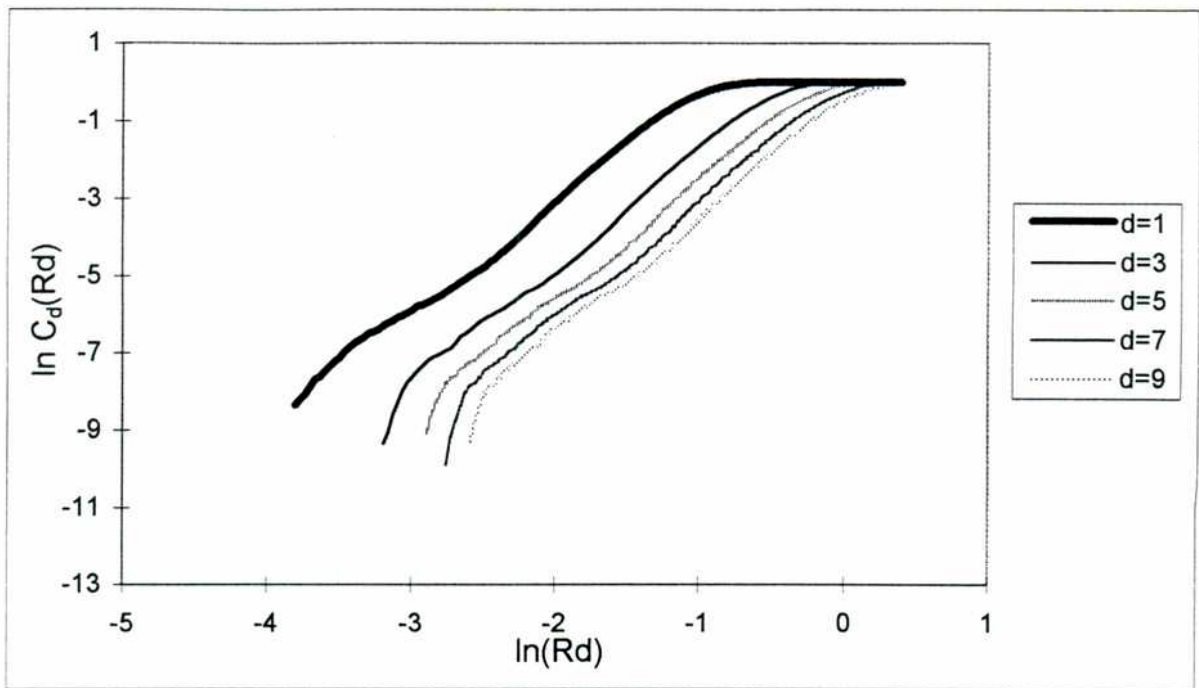


a) Régimen pulsante. $L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

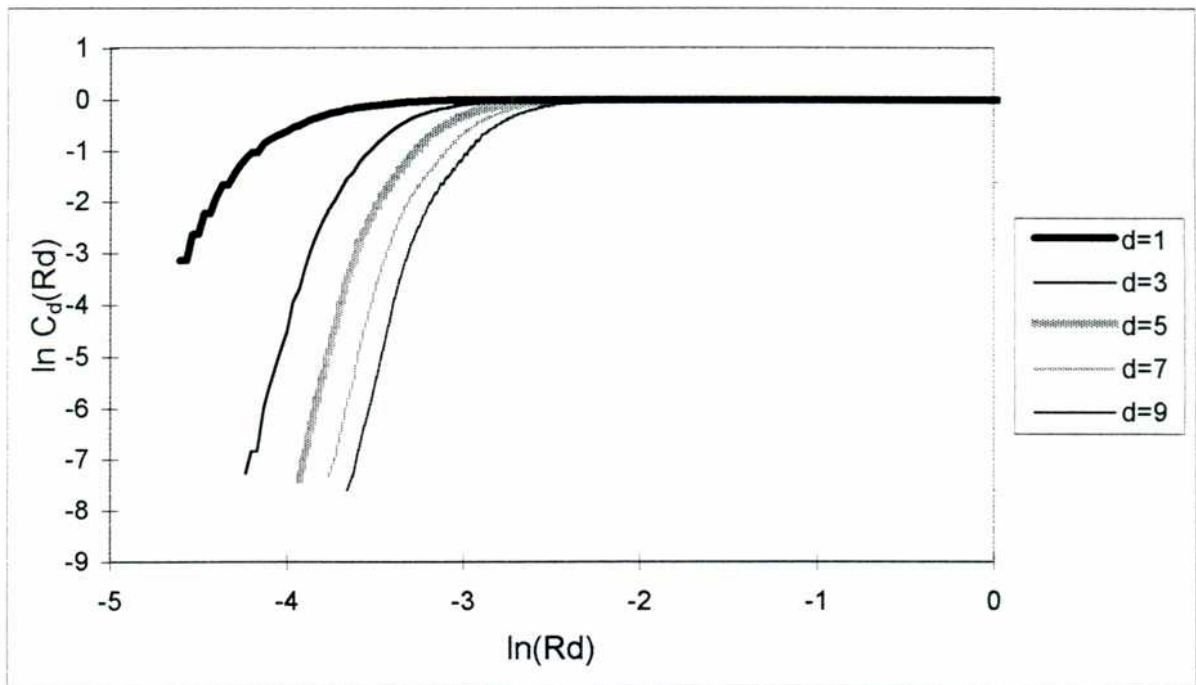


b) Régimen reptante. $L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Figura IV.1.25: $\ln(C_d(Rd))$ vs. $\ln(Rd)$ de STFP adquiridas con el CAD HP 7090A para diferentes caudales de líquido. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: agua y aire. $G=0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



a) Régimen pulsante. $L=9.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$.



b) Régimen reptante. $L=4.4 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Figura IV.1.26: $\ln(C_d(Rd))$ vs. $\ln(Rd)$ de STFP adquiridas con el CAD NI para diferentes caudales de líquido. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: agua y aire. $G=0.27\text{kg/m}^2\text{s}$.

En la Figura IV.1.27, puede observarse que se obtuvieron valores anómalos de d_c para $R_p < 20$. Esto indicaría que con los dispositivos utilizados no puede determinarse correctamente la dimensión de correlación para el sistema en régimen reptante ya que la resolución de los mismos no es suficiente.

Como en el caso de las otras herramientas estudiadas, se calculó la dimensión de correlación del sistema a partir de las STFP medidas para diferentes condiciones de operación en la zona de transición de régimen de flujo. Los resultados obtenidos se graficaron junto con la zona de transición determinada por inspección ocular (Figuras IV.1.28 y IV.1.29). Se puede apreciar que las condiciones que llevan a una transición de régimen de flujo determinadas por inspección ocular coinciden con las que llevan a un aumento del valor de d_c (Figuras IV.1.28), para los datos obtenidos con el CAD HP 7090A. Asimismo, para STFP adquiridas en régimen pulsante, se encuentra una zona de escalado en el gráfico $\ln(C_d(R_d))$ vs. $\ln(R_d)$ que permite calcular d_c , para los datos obtenidos con el CAD NI (Figura IV.1.29).

Los resultados que se muestran en las dos figuras corresponden a corridas realizadas con un lecho compuesto por 50% de relleno hidrofóbico. En cada gráfico, se muestra el valor de d_c vs. L para un dado G .

Es importante destacar que la dimensión de correlación obtenida en régimen reptante con el CAD HP 7090A no es una característica del sistema, ya que cuando se elimina el ruido no se observa una zona de escalado. De todas formas, el valor de d_c es significativamente menor que el calculado en régimen pulsante; en consecuencia, el método permite diagnosticar una transición de flujo aún cuando la señal tiene ruido.

La máxima dimensión de correlación obtenida es menor que 7. Dado que se tomó 15 como la dimensión del espacio de inclusión se cumple el criterio de Takens (1981) que requiere la condición $2\text{Dim} + 1 \leq c'$, donde Dim es la dimensión del mínimo subespacio que contiene al atractor y c' es la dimensión del espacio de inclusión.

En la Figura IV.1.29, se aprecia el aumento de la dimensión de correlación con el flujo másico de líquido. Este fenómeno no puede atribuirse a una medición espuria provocada por la cercanía del rango de la STFP y el valor de la resolución ya que, para régimen pulsante, el rango es 80 veces superior a la resolución. El crecimiento debe atribuirse, entonces, a un cambio en las STFP, posiblemente relacionado con el aumento en la frecuencia de los pulsos.

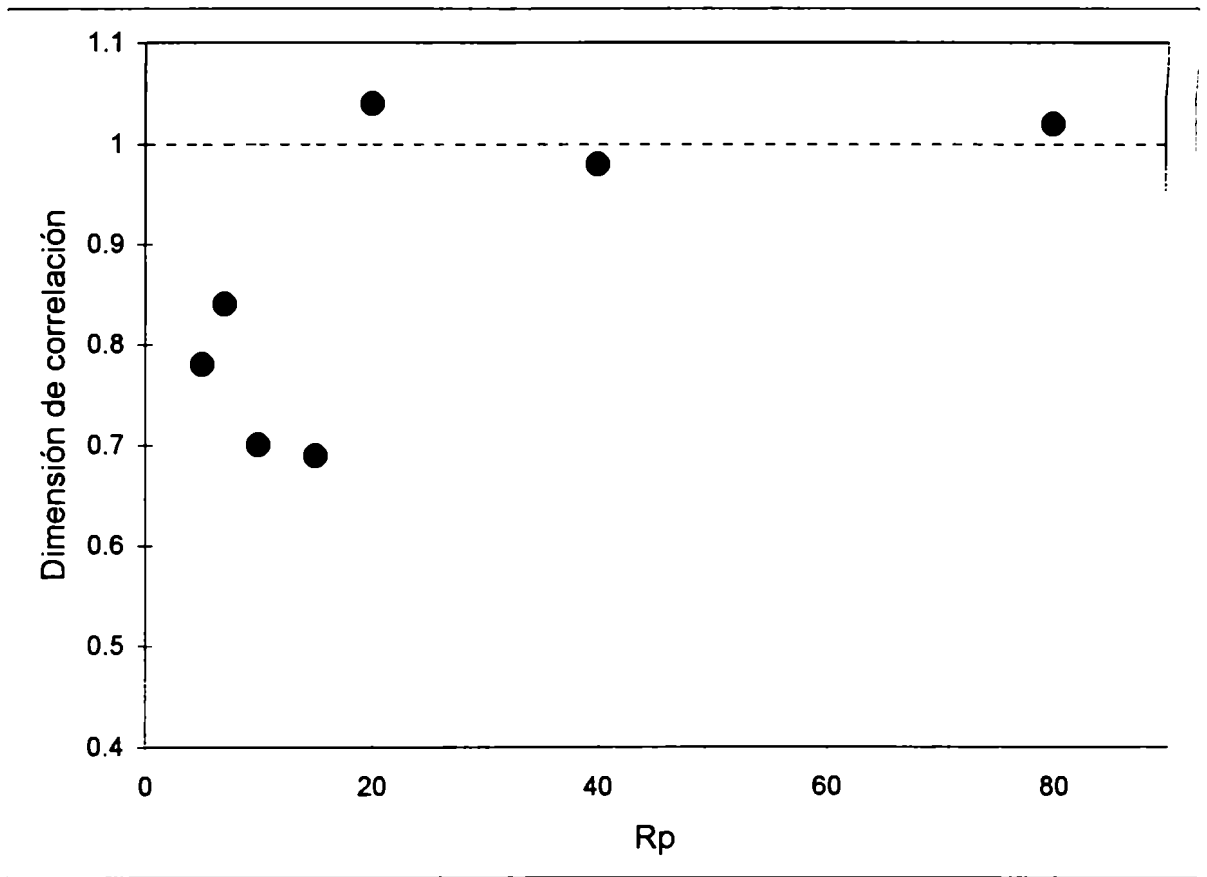


Figura IV.1.27: Dimensión de correlación de la función seno(x) en función de Rp.

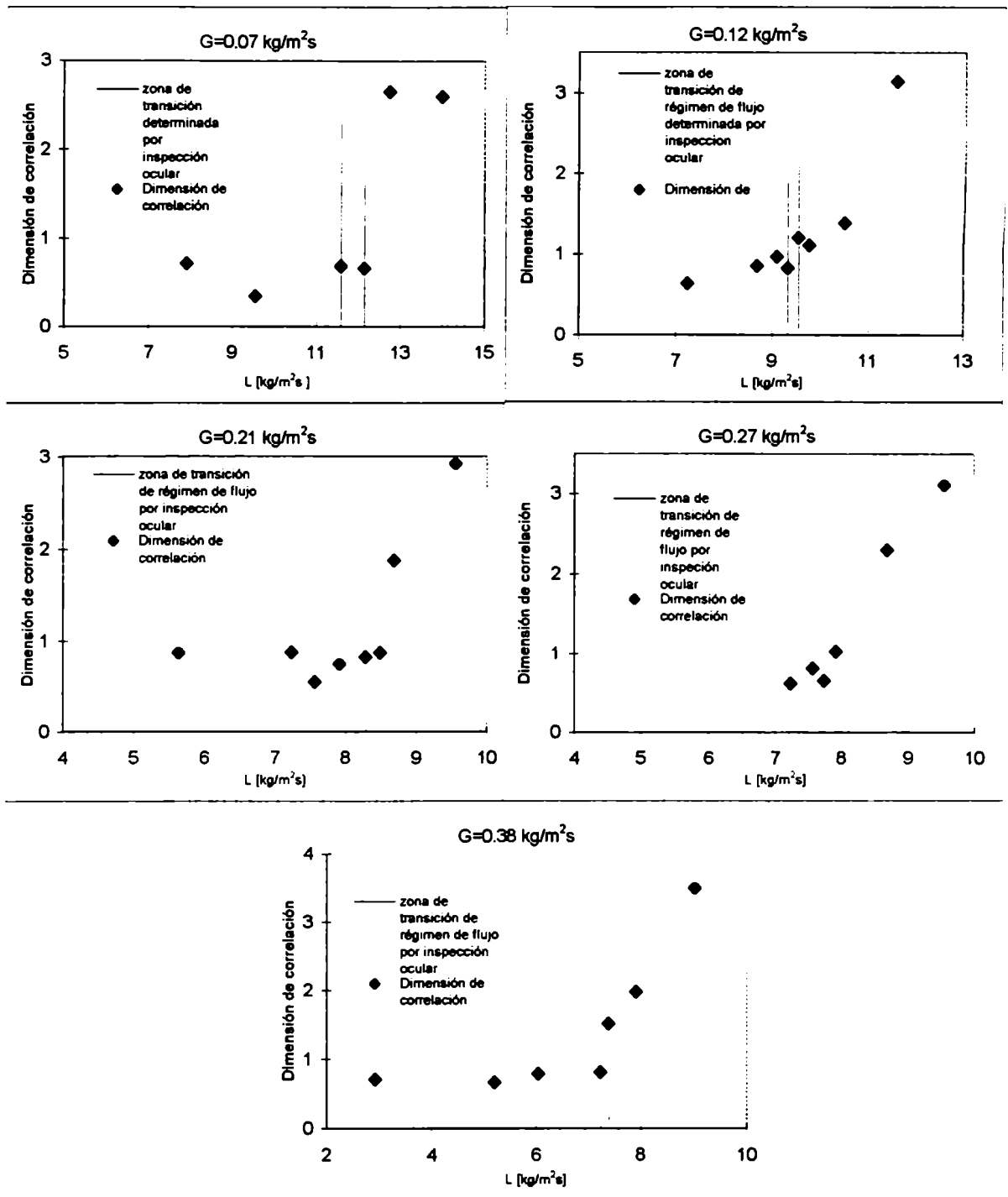


Figura IV.1.28: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre la dimensión de correlación del sistema calculada a partir de las STFP medidas con el CAD HP 7090A. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

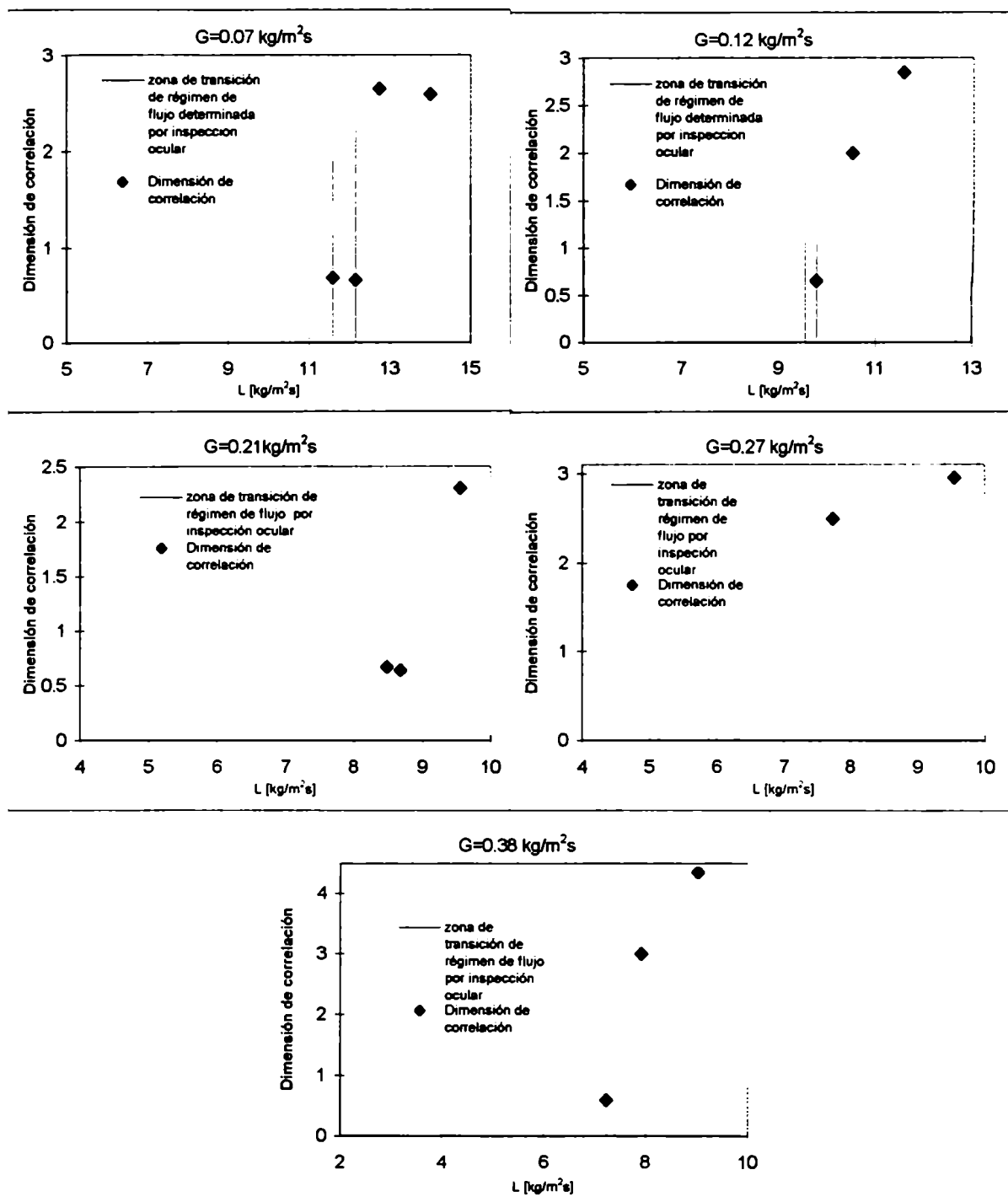


Figura IV.1.29: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre la dimensión de correlación del sistema calculada a partir de las STFP medidas con el CAD NI. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

IV.1.3. COMPARACION DE LA CAPACIDAD DE LOS METODOS UTILIZADOS PARA DIAGNOSTICAR LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO

El estudio sistemático llevado a cabo en diferentes condiciones experimentales permitió evaluar la eficacia de los métodos no convencionales aplicados para determinar transiciones de flujo. Se evaluó además, la robustez de los métodos estudiados a partir del análisis de STFP con un alto nivel de ruido.

En las Figuras IV.1.30 a IV.1.32 se muestra la evolución de cada uno de los parámetros utilizados como indicadores de régimen de flujo calculados a partir de STFP adquiridas con el CAD HP7090A frente a la transición de régimen reptante a pulsante para un lecho 25% hidrofóbico y para un lecho 50 % hidrofóbico, utilizando aire/agua y aire/solución acuosa de 1 ppm de Tritón como fluidos modelos. La Figura IV.1.33 ejemplifica los resultados obtenidos con los diferentes métodos de diagnóstico aplicados a las STFP adquiridas con el CAD NI para el sistema aire/agua y un lecho 50% hidrofóbico. Se observa que los métodos de análisis empleados, principalmente la determinación de la potencia de frecuencia 0.39Hz en el espectro de Fourier y el análisis de rangos reescalados, son apropiados para determinar transiciones de flujo tanto en lechos conformados por mezclas de rellenos hidrofílicos e hidrofóbicos como empleando soluciones espumantes. La sensibilidad de los métodos no se alteró significativamente por la presencia de surfactante o la modificación de la composición del lecho.

El empleo de un dispositivo de adquisición que no permite eliminar eficientemente el ruido de línea influye fundamentalmente sobre los valores de desviación estándar de las STFP y en particular, a bajos flujos máxicos de gas y líquido. Esto se debe a que la amplitud de los incrementos de presión que se generan por la aparición de pulsos es menor en estas condiciones; en consecuencia, se requiere una mayor sensibilidad del método de detección de la transición de régimen de flujo. En el caso del CAD NI, al tener una mejor relación señal/ruido, se logró una mayor sensibilidad, lo que permitió determinar las transiciones de flujo incluso a bajos flujos máxicos de gas.

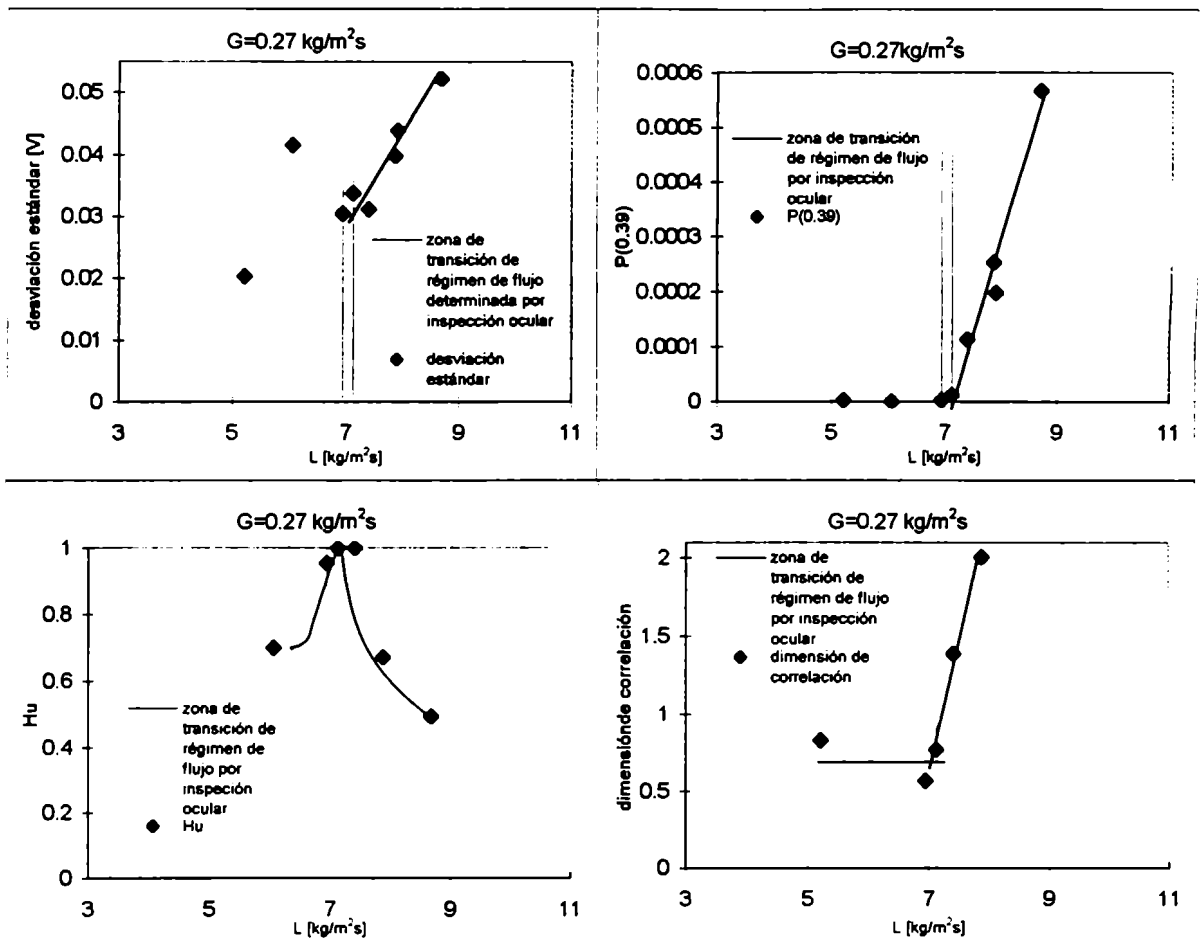


Figura IV.1.30: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre S, $P(0.39)$, H_u y d_c calculados a partir de las STFP medidas con el CAD HP 7090A. Lecho 25% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

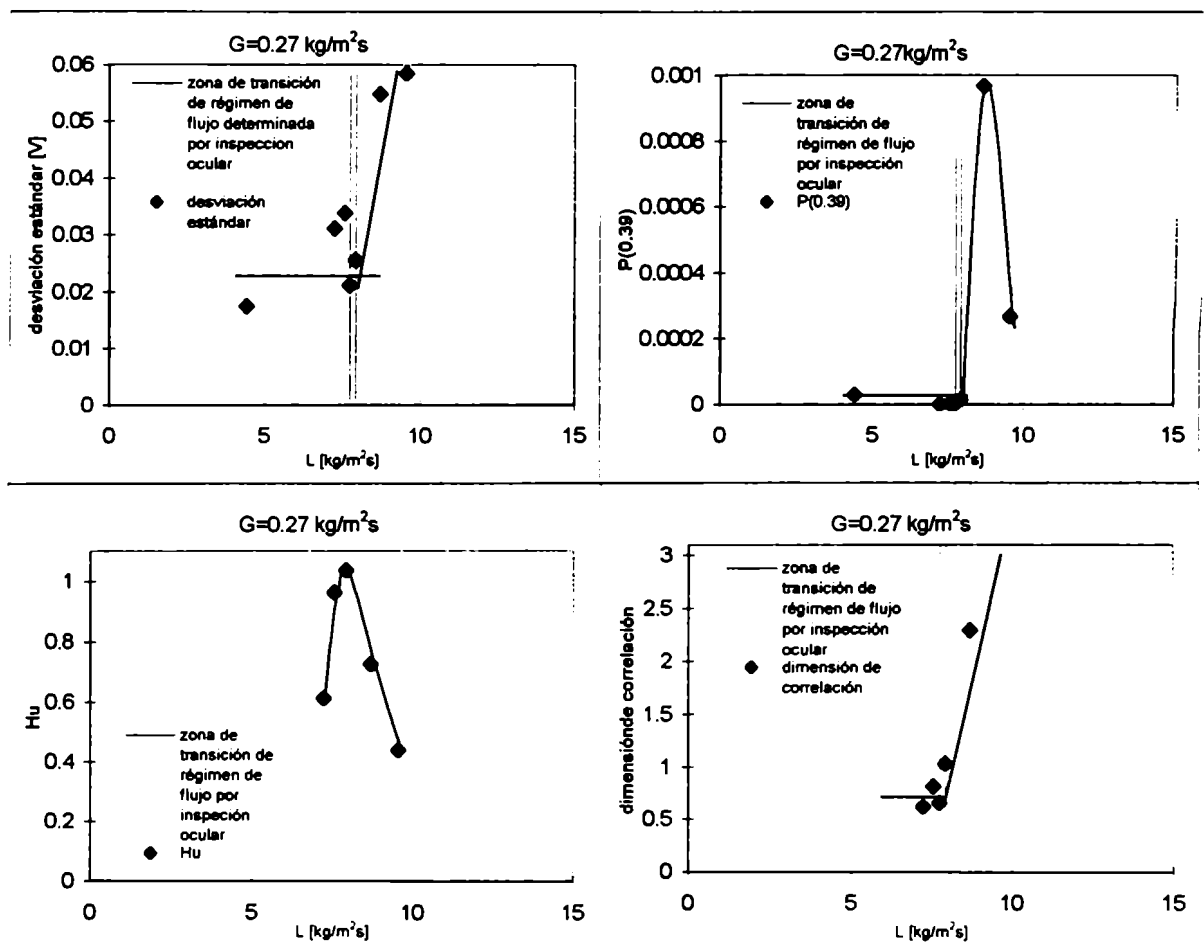


Figura IV.1.31: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre S , $P(0.39)$, H_u y d_c calculadas a partir de las STFP medidas con el CAD HP 7090A. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

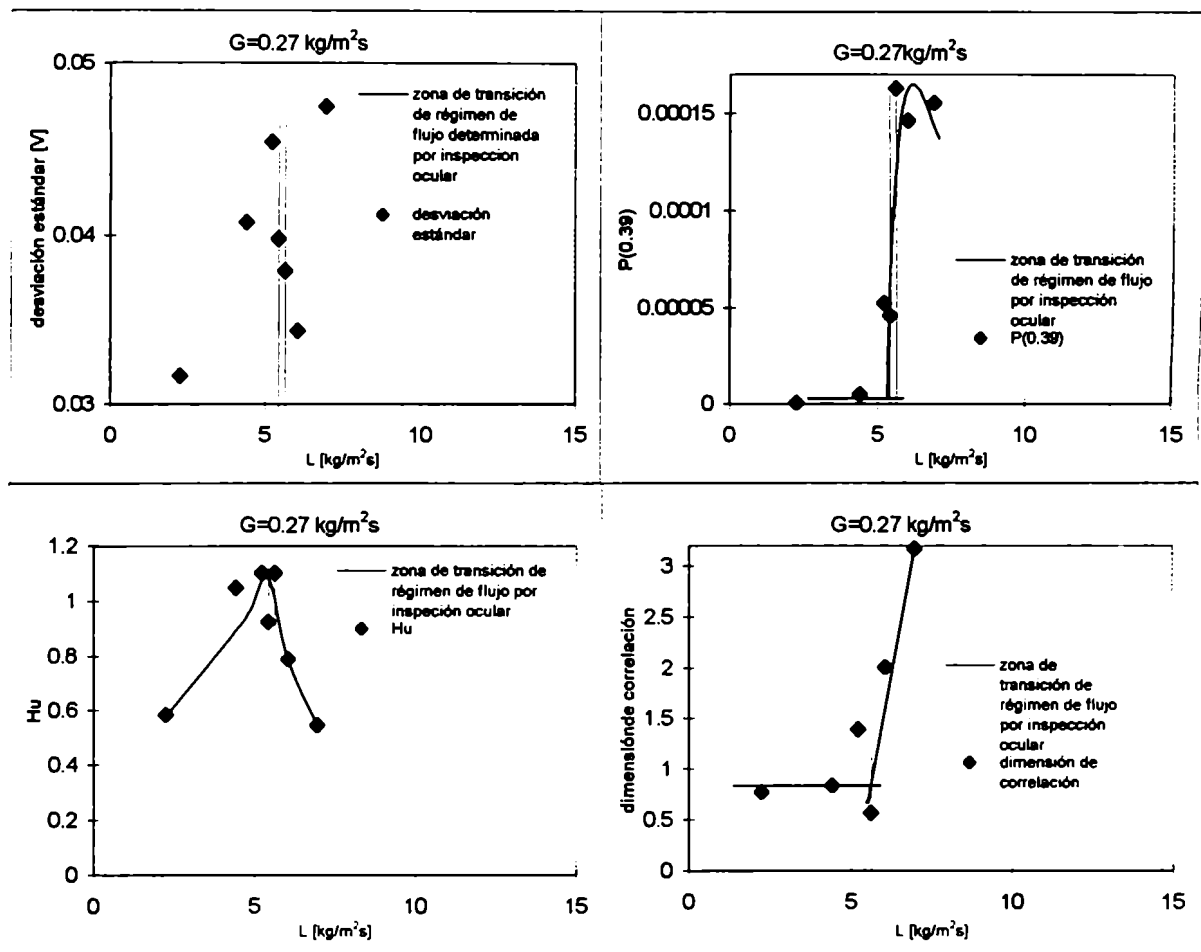


Figura IV.1.32: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre S , $P(0.39)$, H_u y d_c calculados a partir de las STFP medidas con el CAD HP 7090A. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y solución 1ppm de Tritón en agua.

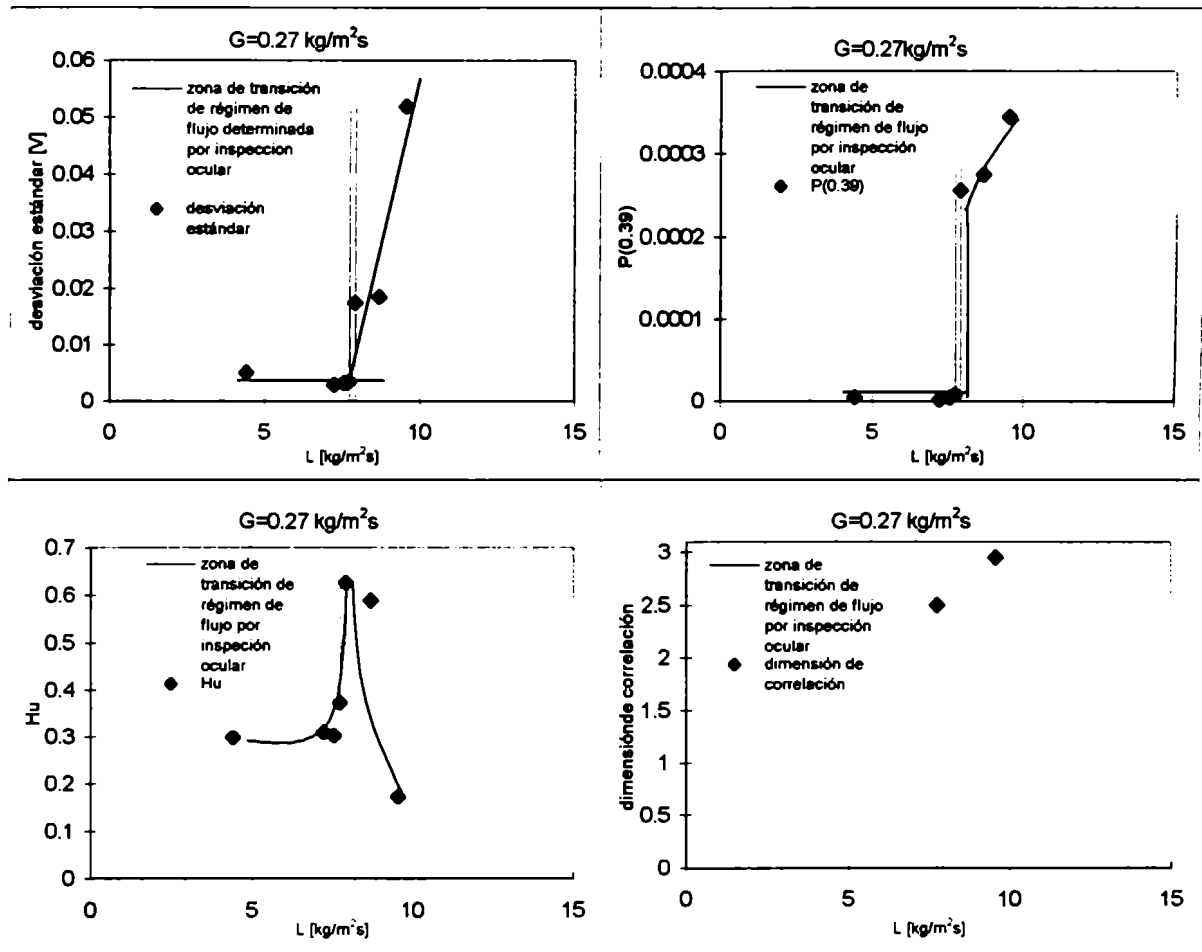


Figura IV.1.33: Efecto de la transición de régimen de flujo sobre S , $P(0.39)$, H_u y d_c calculadas a partir de las STFP medidas con el CAD National Instruments. Lecho 50% hidrofóbico. Fluidos empleados: aire y agua.

IV.1.4. CONFECCION Y ANALISIS DE MAPAS DE FLUJO

Las herramientas anteriormente analizadas se utilizaron para determinar transiciones de régimen de flujo en diversas condiciones experimentales. En particular, se examinó la influencia de la mojabilidad del relleno y de las propiedades espumantes del líquido sobre la transición de régimen de flujo.

Para determinar las transiciones de régimen de flujo se consideraron, para cada G, los dos L más próximos entre los examinados que corresponden a regímenes de flujo diferentes. De este modo, la transición de régimen de flujo se acotó en un pequeño rango de L. Para la confección de los mapas de flujo, se eligió el L promedio como el correspondiente a la transición.

Con los valores de L y G de cada transición determinada experimentalmente, se construyeron los mapas de flujo para las diferentes condiciones de operación, composiciones de lecho y concentraciones de Tritón en el líquido.

IV.1.4.1. INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS DEL RELLENO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO

En la Figura IV.1.34 se presentan las transiciones de régimen de flujo pulsante-reptante determinadas a partir de las experiencias realizadas en lechos con diferente proporción de relleno hidrofóbico. En la misma, puede apreciarse que la transición de régimen ocurre a mayores flujos máxicos de gas y líquido cuando aumenta la proporción de relleno hidrofóbico.

La tendencia encontrada coincide con la informada por Chou y col. (1977), quienes obtuvieron mapas de flujo empleando esferas de vidrio y esferas de vidrio siliconadas, como relleno hidrofóbico. En la Figura IV.1.35 se representan los resultados de Chou y col. (1977) y la comparación con los obtenidos en este trabajo. Si bien las condiciones de la transición no resultan concordantes, la disminución de la mojabilidad del relleno afecta la transición en el mismo sentido. Debe tenerse en cuenta que las partículas utilizadas en el presente trabajo son porosas a diferencia de las empleadas por Chou y col. (1977); ésto puede influir sobre el desplazamiento de las condiciones que llevan a una transición de flujo. Además, en este trabajo se emplearon mezclas de partículas hidrofóbicas e

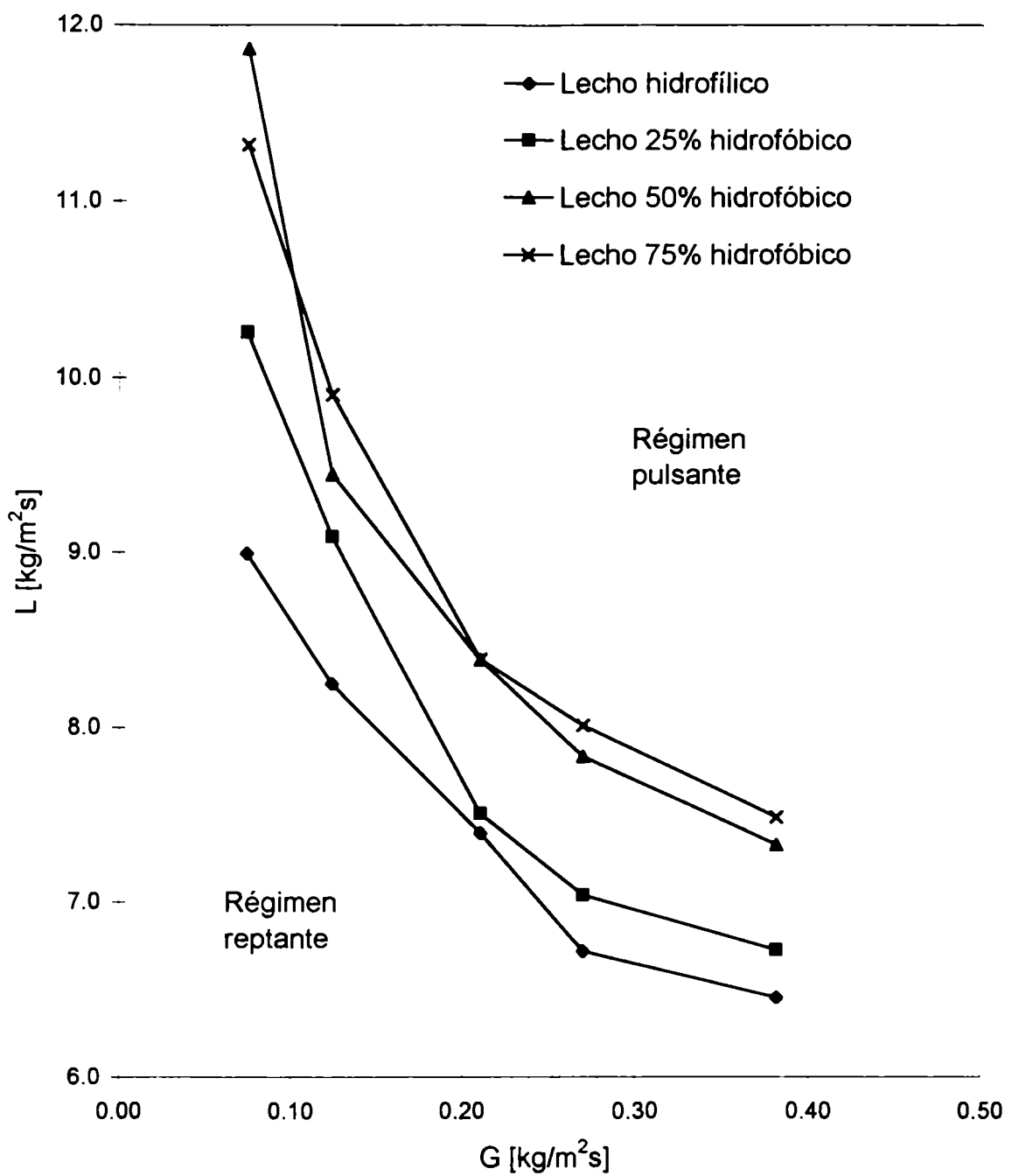


Figura IV.1.34: Influencia de la composición del lecho sobre la transición de régimen de flujo. Fluidos empleados: aire y agua.

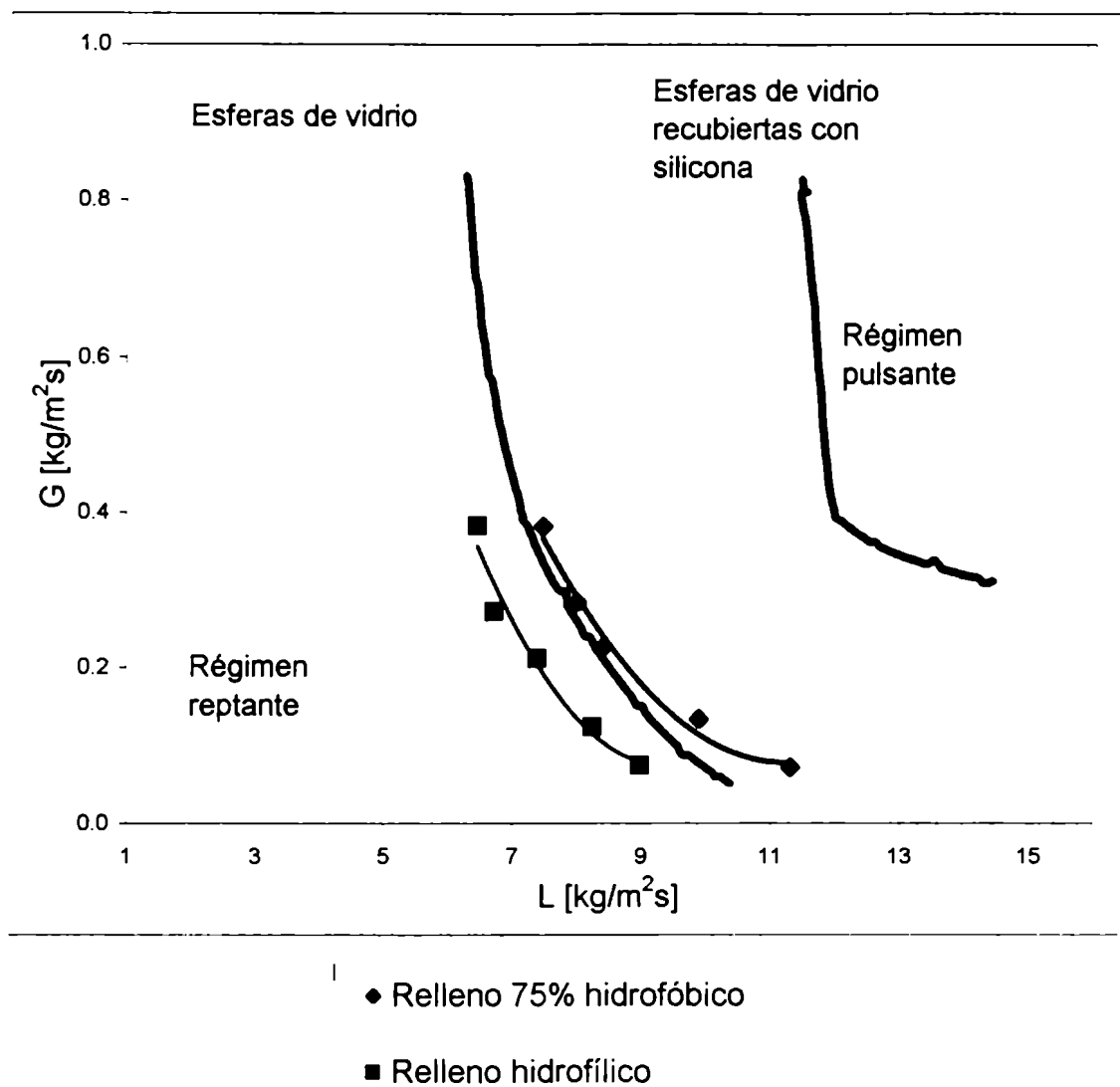


Figura IV.1.35: Efecto de la hidrofobicidad del relleno sobre la transición de régimen de flujo. Comparación de los resultados obtenidos con los mapas de flujo informados por Chou y col. (1977). Fluidos empleados: aire y agua.

hidrofílicas mientras que, en el estudio llevado a cabo por Chou y col. (1977), el lecho estaba conformado, en todos los casos, por un único tipo de relleno.

El aumento en los valores de flujos máxicos de gas y líquido para los cuales se produce la transición de régimen de flujo está relacionado con la disminución en la retención de líquido asociada al uso de relleno hidrofóbico. Dado que los pulsos ocurren cuando el líquido obtura los espacios libres del lecho, es esperable que una menor retención de líquido disminuya la tendencia a la formación de pulsos.

Rangwala y col. (1990) midieron la retención de líquido para lechos rellenos con diferentes proporciones de esferas de alúmina y esferas de alúmina cubiertas con Teflón. Estos autores encontraron que la retención de líquido disminuye al aumentar la proporción de relleno hidrofóbico; esta tendencia podría explicar el desplazamiento de la transición de flujo reptante a pulsante a mayores caudales de líquido y gas. Asimismo, la disminución en la retención de líquido es menos pronunciada a medida que aumenta la proporción de relleno hidrofóbico, en concordancia con la escasa diferencia que se encuentra en este trabajo entre los mapas obtenidos para rellenos 50% y 75% hidrofóbico.

IV.1.4.2. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS ESPUMANTES DEL LIQUIDO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO

Con el fin de analizar la influencia de las características espumantes del líquido sobre las transiciones de flujo, se realizaron experiencias utilizando soluciones acuosas con distintas concentraciones de un surfactante, Tritón X100. Las mismas se llevaron a cabo en un lecho con 50% de relleno hidrofóbico, teniendo en cuenta que en bibliografía no se encuentran datos de esta influencia cuando se trabaja con lechos conformados por mezclas de rellenos.

Se encontró que la concentración de surfactante modifica significativamente las condiciones para las cuales se produce la transición de flujo. En particular, al aumentar la concentración de Tritón X100, es decir al aumentar el carácter espumante de la solución, la transición de régimen de flujo se desplaza hacia menores flujos máxicos de líquido y gas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.1.36.

La tendencia encontrada concuerda con los resultados presentados por Chou y col. (1977), quienes analizaron el efecto de la presencia de espuma en el líquido sobre las

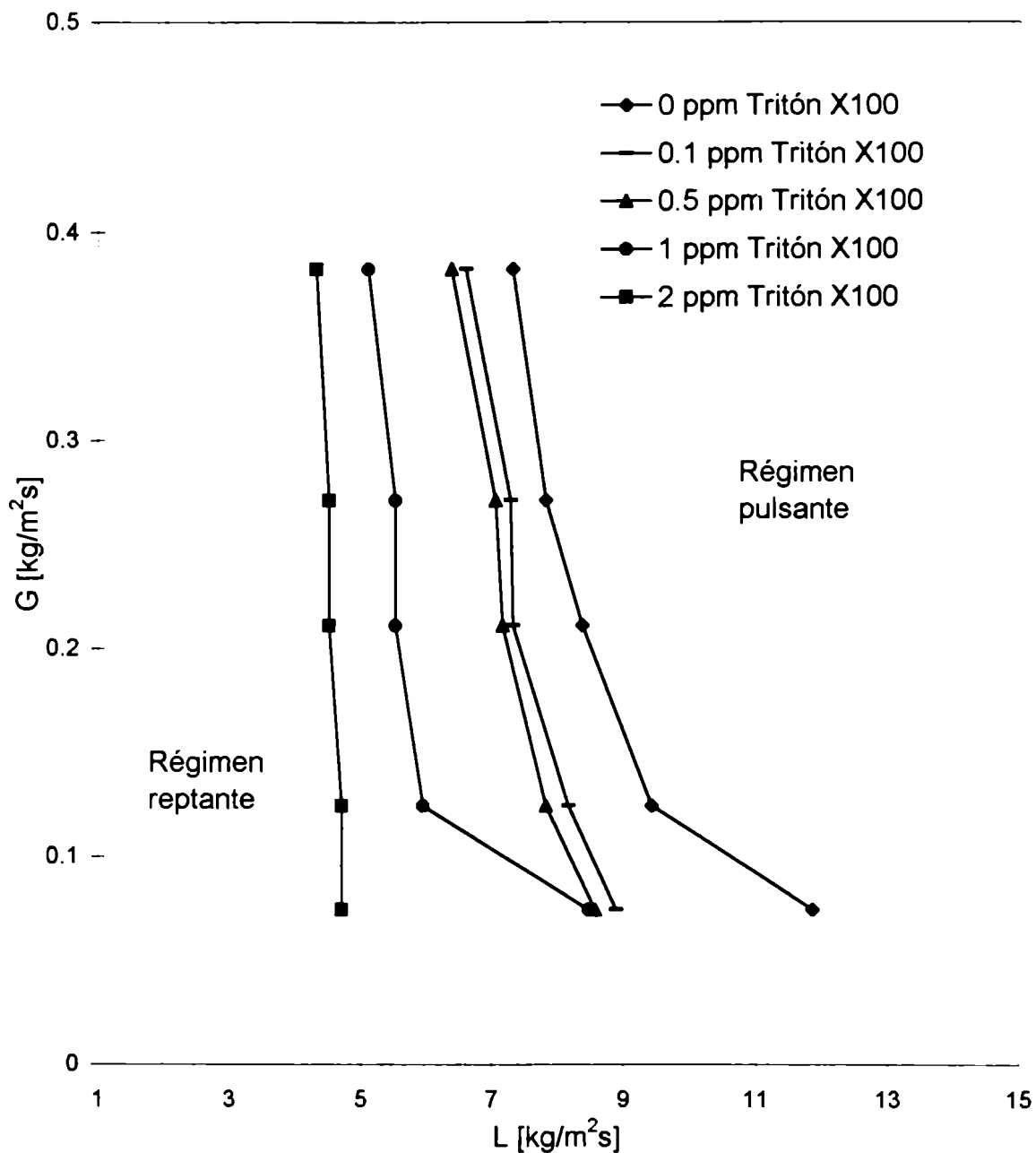


Figura IV.1.36: Influencia de la concentración de surfactante sobre la transición de régimen de flujo. Lecho 50% hidrofóbico.

transiciones de flujo, como puede apreciarse en la Figura IV.1.37 que muestra los resultados obtenidos por estos autores.

IV.1.4.3. COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS CON MAPAS DE FLUJO DE BIBLIOGRAFIA

Los resultados de transiciones de régimen de flujo reptante a pulsante obtenidos experimentalmente se comparan con mapas de flujo de bibliografía, que han sido desarrollados por diversos autores. En la comparación, se incluyen los datos de transiciones de flujo determinados en las condiciones experimentales más diferentes: lechos 100% hidrofílico y 75% hidrofóbico y sistemas de fluidos aire/agua y aire/solución acuosa de Tritón X100 de concentración 2ppm. Para la misma, se seleccionaron mapas de flujo generales que se hayan confeccionado a partir de mediciones en varios sistemas de fluidos, espumantes y no espumantes, y rellenos de diversas características.

Uno de los primeros mapas de flujo que cumple con estas condiciones fue desarrollado por Morsi y col. (1978), quienes extendieron un trabajo anterior elaborado por Charpentier y Favier (1975). En la Figura IV.1.38, se comparan los resultados obtenidos en las condiciones mencionadas con el mapa propuesto por estos autores. Dicho mapa subdivide al régimen pulsante en tres regiones para soluciones espumantes. Los resultados obtenidos para el sistema aire-agua en lechos de diferentes características coinciden razonablemente bien con los predichos por este mapa. Sin embargo, el mapa no predice correctamente la tendencia de los datos experimentales cuando se emplean líquidos espumantes.

Un trabajo posterior (Tosun, 1984) clasifica los regímenes de flujo en un RTB como de alta y baja interacción entre las fases fluidas. El régimen pulsante corresponde a un régimen de alta interacción mientras que el reptante es de baja interacción. Los resultados experimentales obtenidos se comparan con el mapa de flujo de Tosun (1984) en la Figura IV.1.39. Se observa que, también en este caso, la concordancia es adecuada fundamentalmente para el sistema de fluidos aire-agua. Debe tenerse en cuenta que este mapa fue propuesto sólo para líquidos no-espumantes.

En la Figura IV.1.40, se comparan los resultados experimentales de este trabajo con el mapa sugerido por Gianetto y Specchia (1992). El mismo fue confeccionado

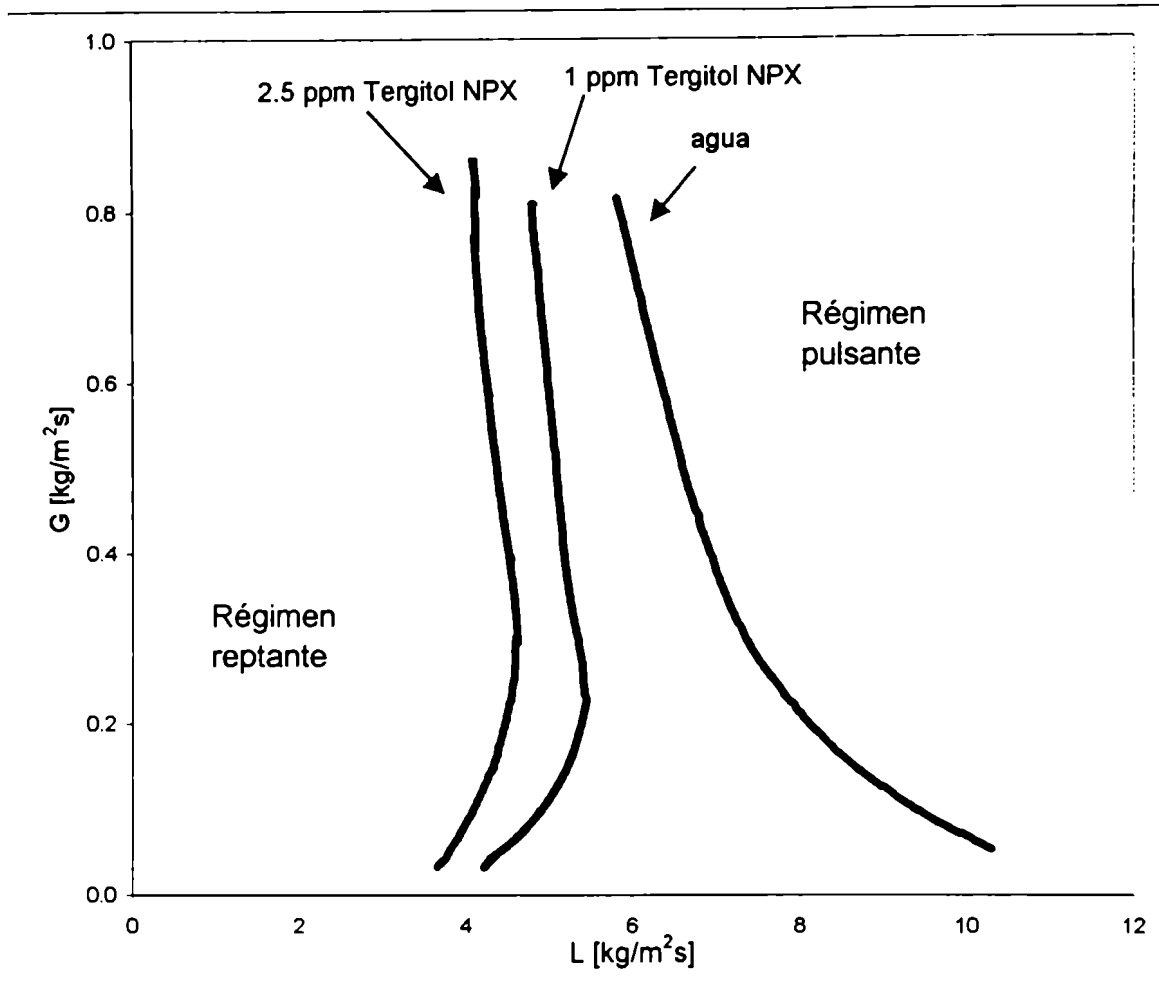
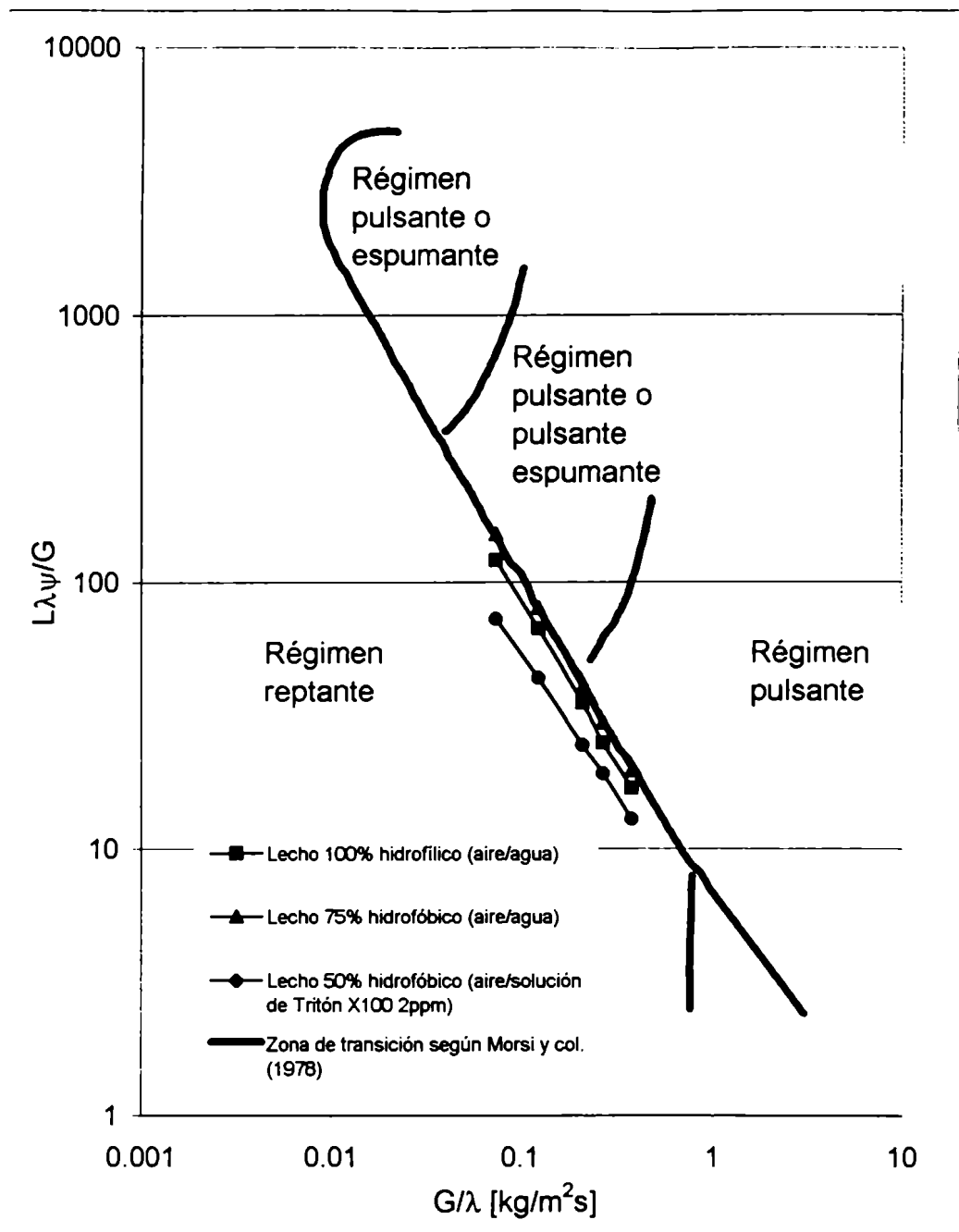


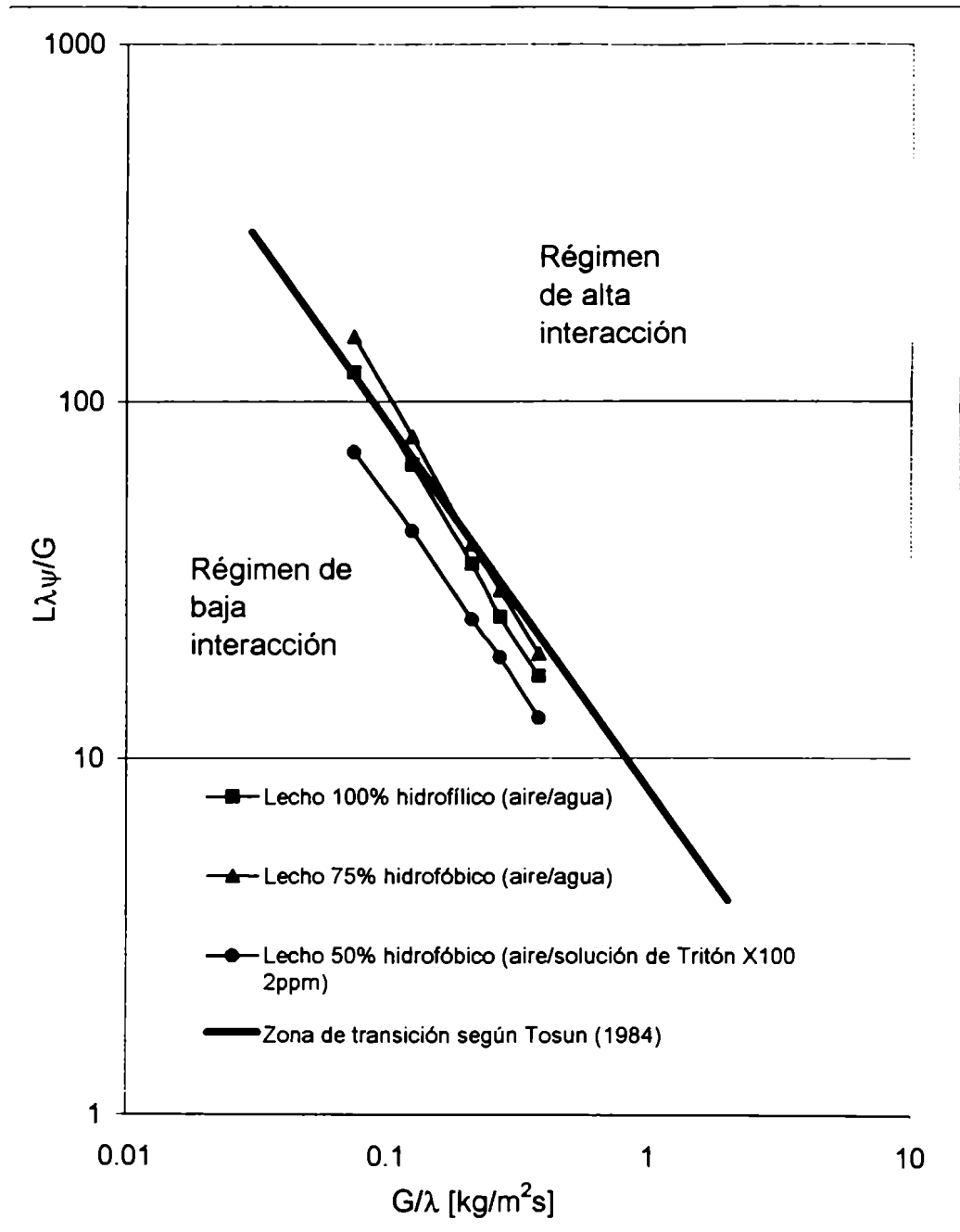
Figura IV.1.37: Efecto de la concentración de surfactante sobre la transición de régimen de flujo. Mapas de flujo obtenidos por Chou y col. (1977) con un lecho relleno con esferas de vidrio.



$$\lambda = \left(\frac{\rho_g}{\rho_{\text{aire}}} \cdot \frac{\rho_l}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0.5}$$

$$\psi = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_l} \cdot \left[\frac{\mu_l}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_l} \right)^2 \right]^{1/3}$$

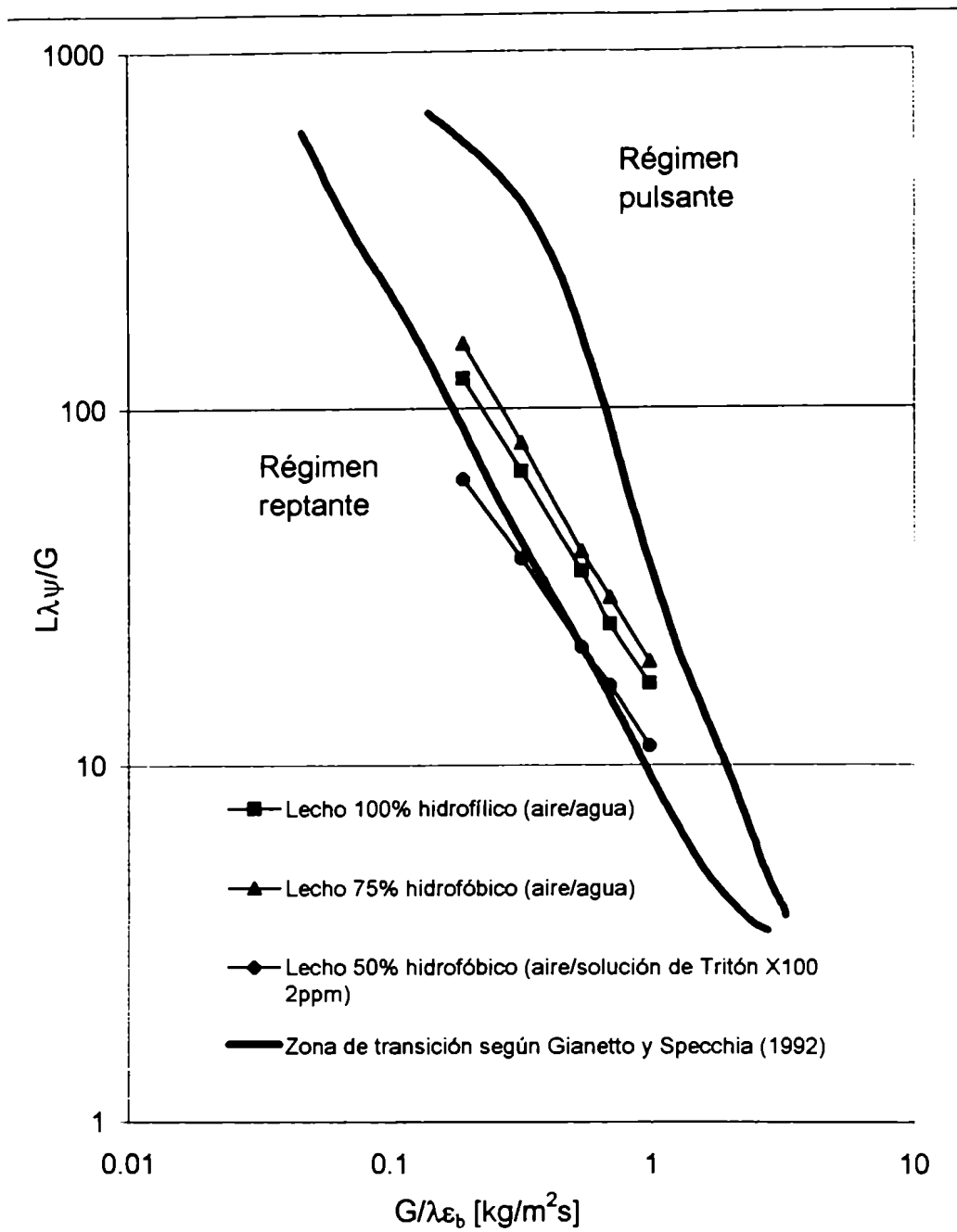
Figura IV.1.38: Comparación de las transiciones de régimen de flujo obtenidas en diferentes condiciones experimentales con el mapa generalizado de transiciones de régimen de flujo propuesto por Morsi y col. (1978).



$$\lambda = \left(\frac{\rho_g}{\rho_{\text{aire}}} \cdot \frac{\rho_l}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0.5}$$

$$\psi = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_l} \cdot \left[\frac{\mu_l}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_l} \right)^2 \right]^{1/3}$$

Figura IV.1.39: Comparación de las transiciones de régimen de flujo obtenidas en diferentes condiciones experimentales con el mapa generalizado propuesto por Tosun (1984).



$$\lambda = \left(\frac{\rho_g \cdot \rho_l}{\rho_{aire} \cdot \rho_{H_2O}} \right)^{0.5}$$

$$\psi = \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_l} \cdot \left[\frac{\mu_l}{\mu_{H_2O}} \cdot \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_l} \right)^2 \right]^{1/3}$$

Figura IV.1.40: Comparación de las transiciones de régimen de flujo obtenidas en diferentes condiciones experimentales con la zona de transiciones de régimen de flujo propuesta por Gianetto y Specchia (1992).

considerando numerosos datos de bibliografía determinados con distintos fluidos, espumantes y no espumantes y rellenos de diversas características. El mapa propone una zona de transición de régimen pulsante a reptante inferida a partir de los diferentes trabajos dedicados a este tema en ese momento. Como puede apreciarse en la figura, los datos obtenidos están comprendidos en la zona de transición del mapa de flujo de estos autores.

Como se ha mencionado en la revisión bibliográfica, en los últimos años se han presentado varios modelos teóricos basados en diferentes hipótesis tendientes a predecir las transiciones de flujo en RTBs, fundamentalmente la transición entre flujo reptante y pulsante. Si bien los modelos tienen en cuenta generalmente las características geométricas del reactor y del relleno y, en algunos casos, las propiedades del sistema de fluidos involucrado, ninguno de ellos considera la posibilidad de emplear rellenos y mezclas de rellenos con diferente mojabilidad.

En la Figura IV.1.41 se presenta, a modo de ejemplo, la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con las predicciones del modelo de Ng (1986). Los resultados del modelo corresponden a un RTB y un relleno de características geométricas como las utilizadas en el presente estudio para el sistema aire/agua. Se puede apreciar que la concordancia entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo de Ng (1986) es satisfactoria para este sistema de fluidos cuando se emplea un lecho hidrofílico. Este modelo no predice variaciones al utilizar líquidos espumantes.

Por último, la Figura IV.1.42 compara los resultados experimentales obtenidos con los predichos por la correlación de Larachi y col. (1999) para el sistema aire/agua y aire/solución acuosa de Tritón X100 de 2 ppm, cuya tensión superficial se estimó en 0.056 N/m. Se observa que la correlación predice razonablemente los resultados experimentales así como la influencia de las características espumantes del líquido. Como en los casos anteriores, esta correlación no tiene en cuenta el efecto de la mojabilidad de las partículas.

Si bien existe una concordancia aceptable entre los datos determinados experimentalmente y los predichos por los diversos mapas, modelos y correlaciones de bibliografía disponibles para diagnosticar “a priori” la transición de flujo pulsante a reptante en un RTB, ninguno de ellos tiene en cuenta la posibilidad de utilizar lechos conformados por mezclas de partículas de distintas características. Considerando que en muchos casos el uso de mezclas favorece la performance de este tipo de reactores, sería deseable disponer de mayor información en este aspecto.

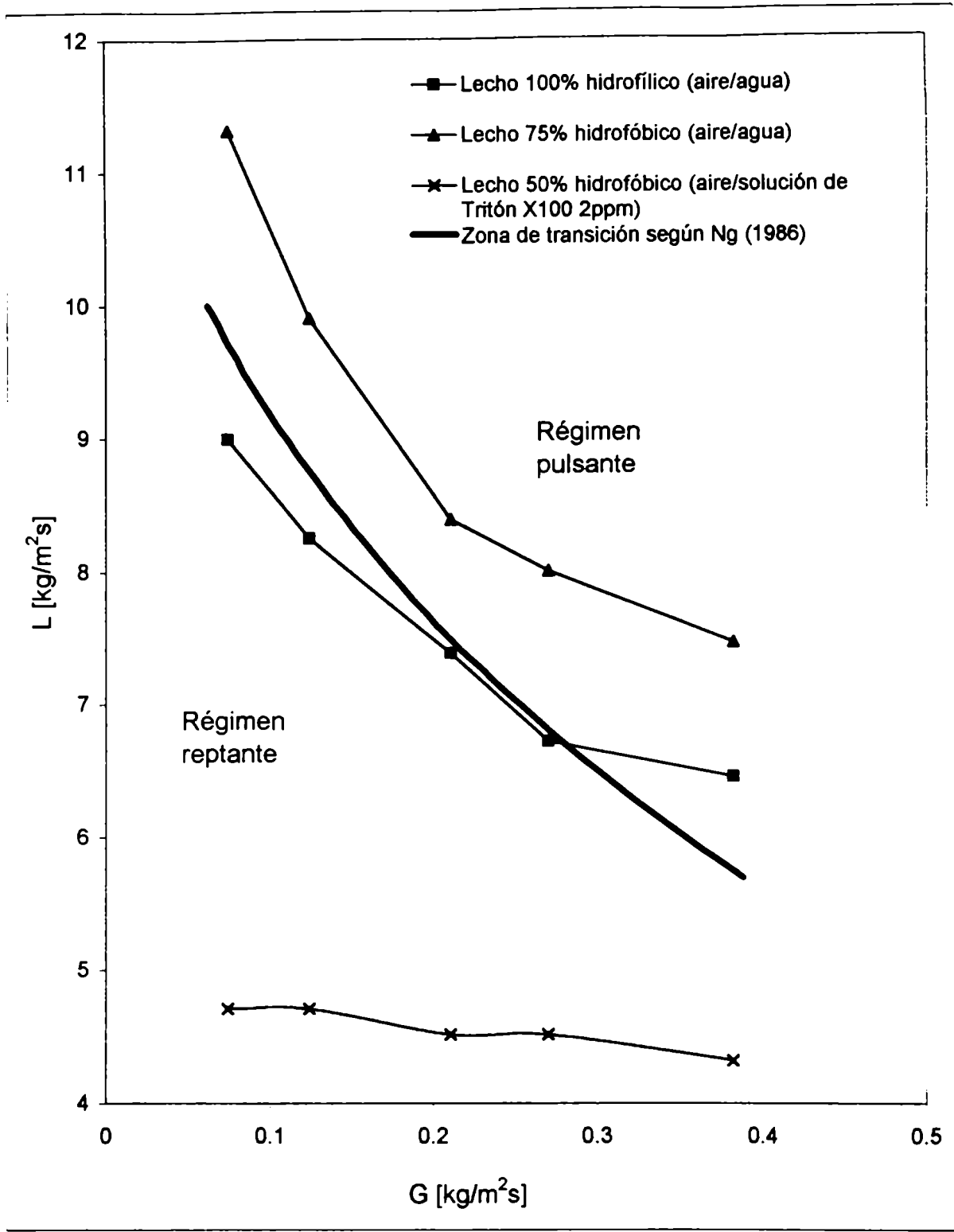


Figura IV.1.41: Comparación de las transiciones de régimen de flujo obtenidas en diferentes condiciones experimentales con las predichas por el modelo de Ng (1986) para el sistema aire/agua en un RTB 100% hidrofílico.

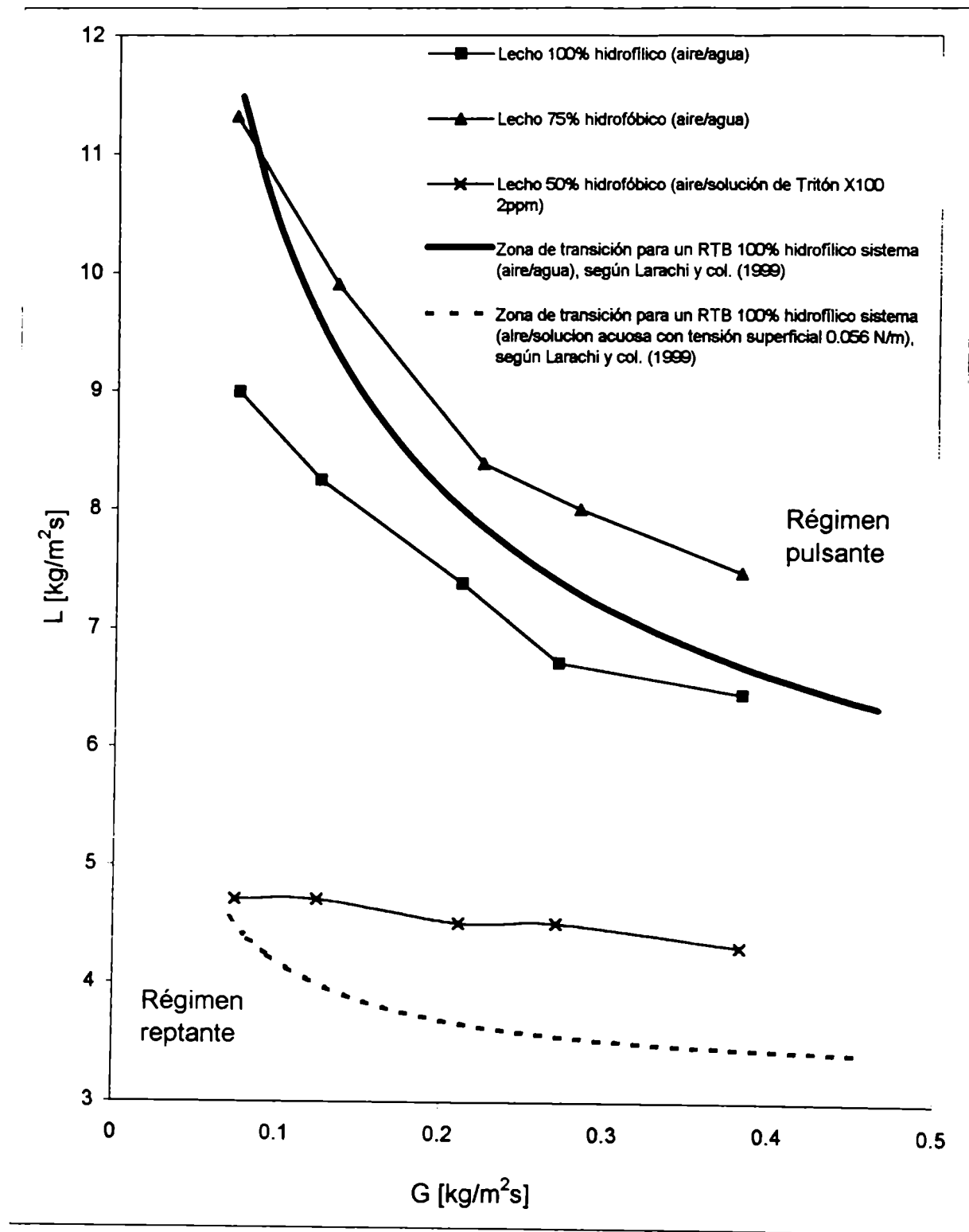


Figura IV.1.42: Comparación de las transiciones de régimen de flujo obtenidas en diferentes condiciones experimentales con las predichas por la correlación de Larachi y col. (1999).

IV.2. ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DEL REACTOR TRICKLE-BED PARA LA OXIDACION CATALITICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL

A partir de las experiencias de oxidación catalítica de soluciones de etanol en el reactor trickle-bed (RTB) escala banco, se estudió la influencia de las diferentes condiciones de operación y de la mojabilidad de lecho sobre la performance del mismo.

Para profundizar la comprensión de los fenómenos involucrados en el comportamiento del reactor, se utilizó un modelo matemático generalmente aceptado para representar RTB; el mismo se aplicó en lechos compuestos por partículas de diferente mojabilidad.

IV.2.1. EXPERIENCIAS DE OXIDACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL EN UN REACTOR TRICKLE-BED

En la Figura IV.2.1 se presentan los resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido obtenidos en las experiencias realizadas en el RTB relleno en un 100% con partículas hidrofílicas, al utilizar diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. En las Figuras IV.2.2 y IV.2.3 se muestran, respectivamente, los resultados obtenidos en el RTB empacado con 100% de catalizador hidrofóbico y con dicho catalizador diluido un 50% con soporte hidrofílico inerte. En todos los casos, se mantuvo constante la masa de catalizador y los porcentajes indican relaciones de masa.

Debido a que una mezcla de 25% de catalizador hidrofóbico con 0.45 kg de catalizador excede el volumen del reactor, las corridas que se llevaron a cabo con dicha composición de lecho se realizaron empleando una menor cantidad de catalizador. En la Figura IV.2.4, se muestran los resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido obtenidos en el RTB cargado con 0.22 kg de catalizador hidrofóbico, que representa el 25% de la masa de relleno. Como en los casos anteriores, el catalizador está diluido con el soporte hidrofílico. A fin de poder comparar los resultados con lechos de otras composiciones, se realizaron mediciones en el RTB relleno con 0.22 kg de catalizador hidrofóbico diluido con un 50% de soporte hidrofílico. Los resultados se muestran en la Figura IV.2.5.

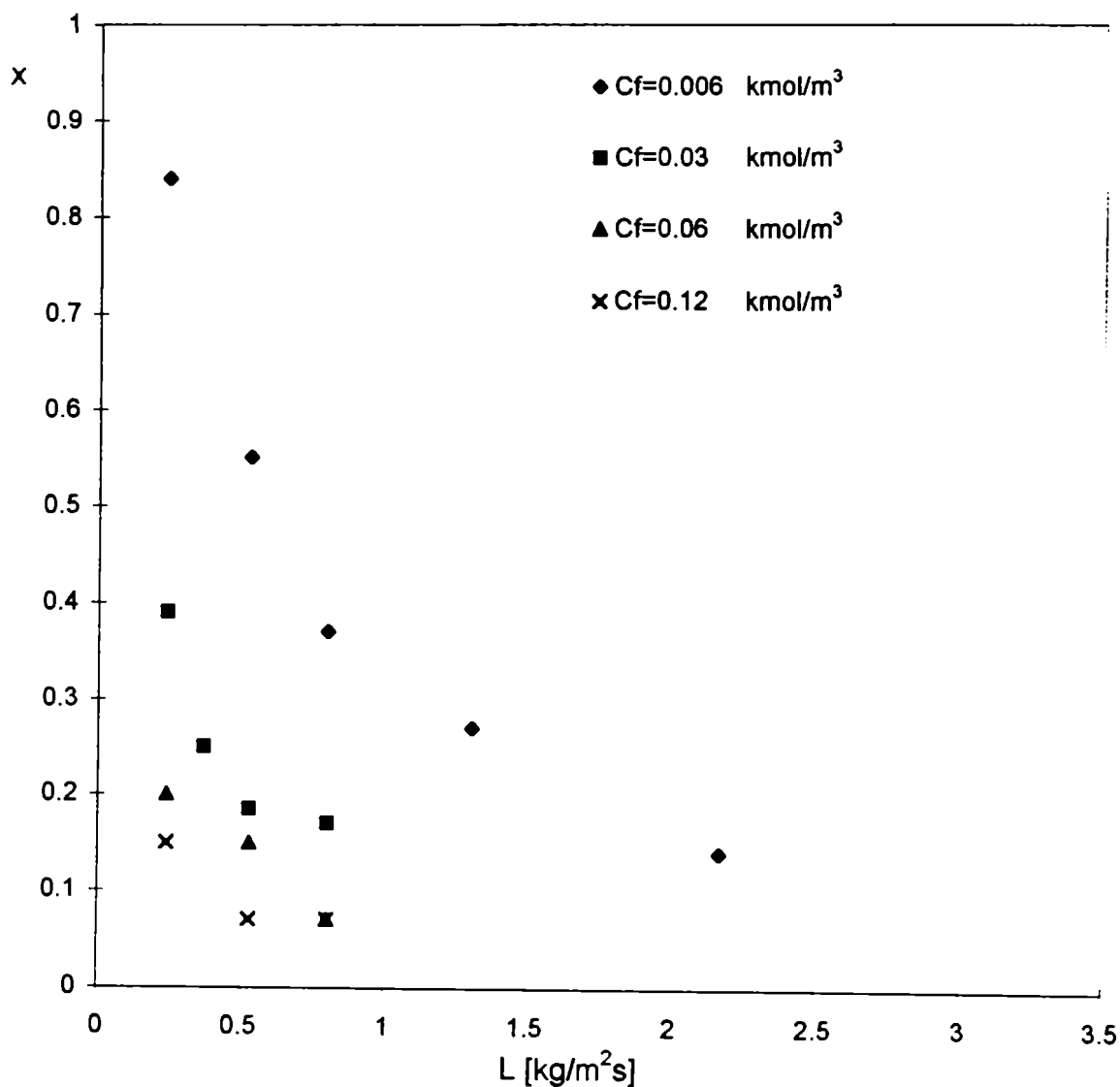


Figura IV.2.1: Resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para el RTB con lecho 100% hidrofílico y diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador: 0.42 kg.

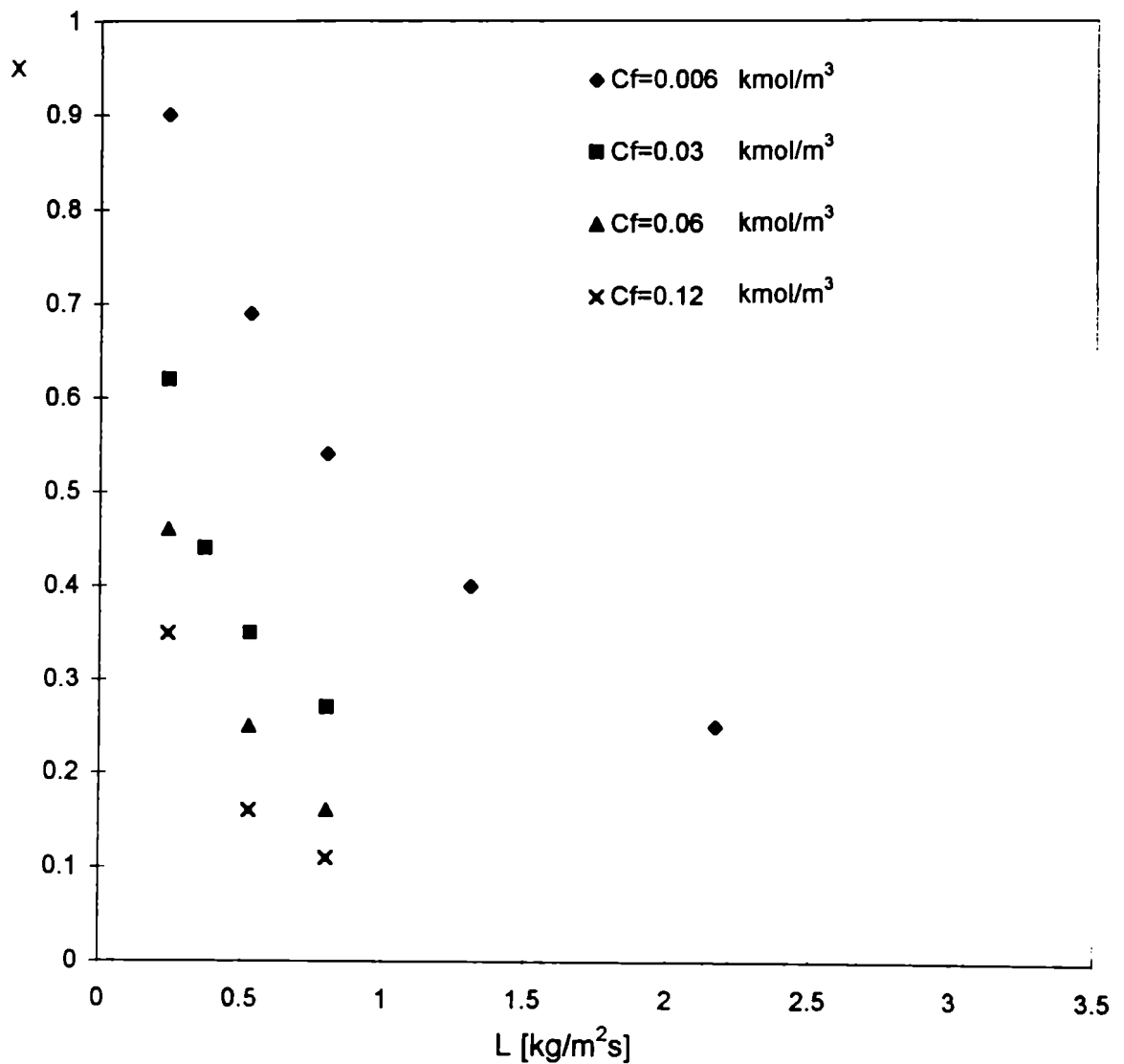


Figura IV.2.2: Resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para el RTB con lecho 100% hidrofóbico y diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador: 0.45kg.

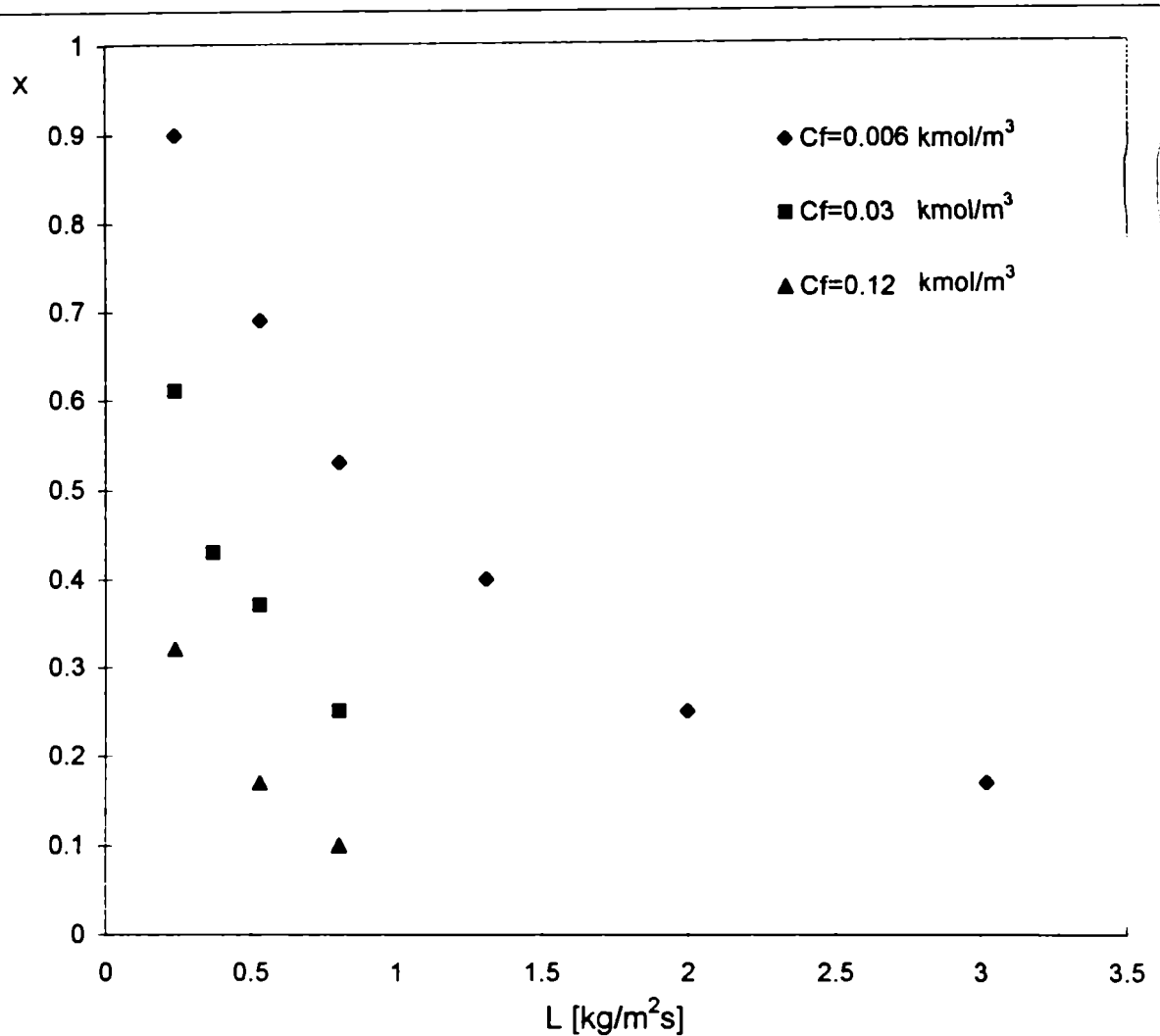


Figura IV.2.3: Resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para el RTB empacado con 50% de catalizador hidrofóbico y 50% de soporte hidrofílico inerte y diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador: 0.45 kg.

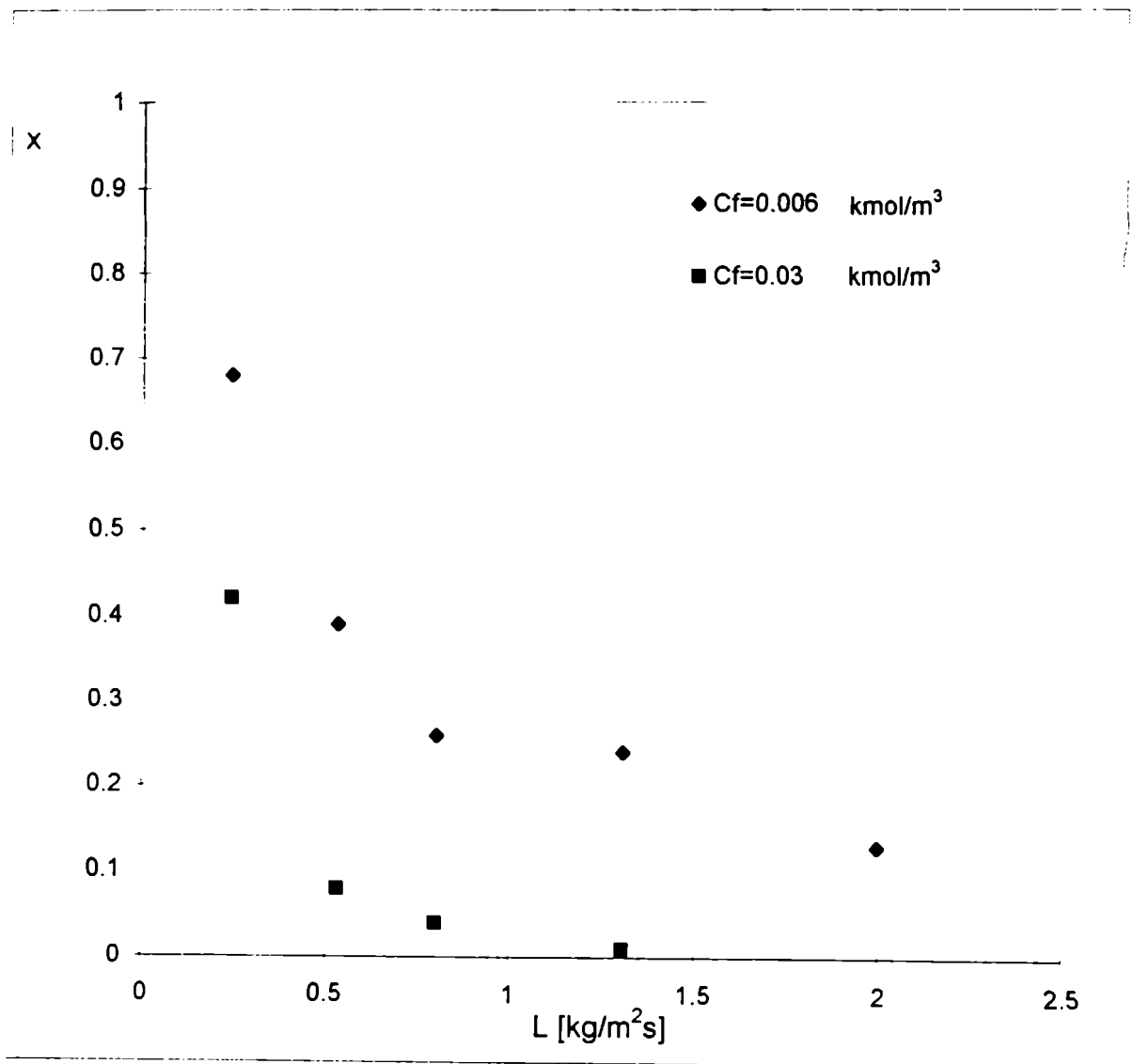


Figura IV.2.4: Resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para el RTB empacado con 25% de catalizador hidrofóbico y 75% de soporte hidrofílico inerte y diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador: 0.22kg.

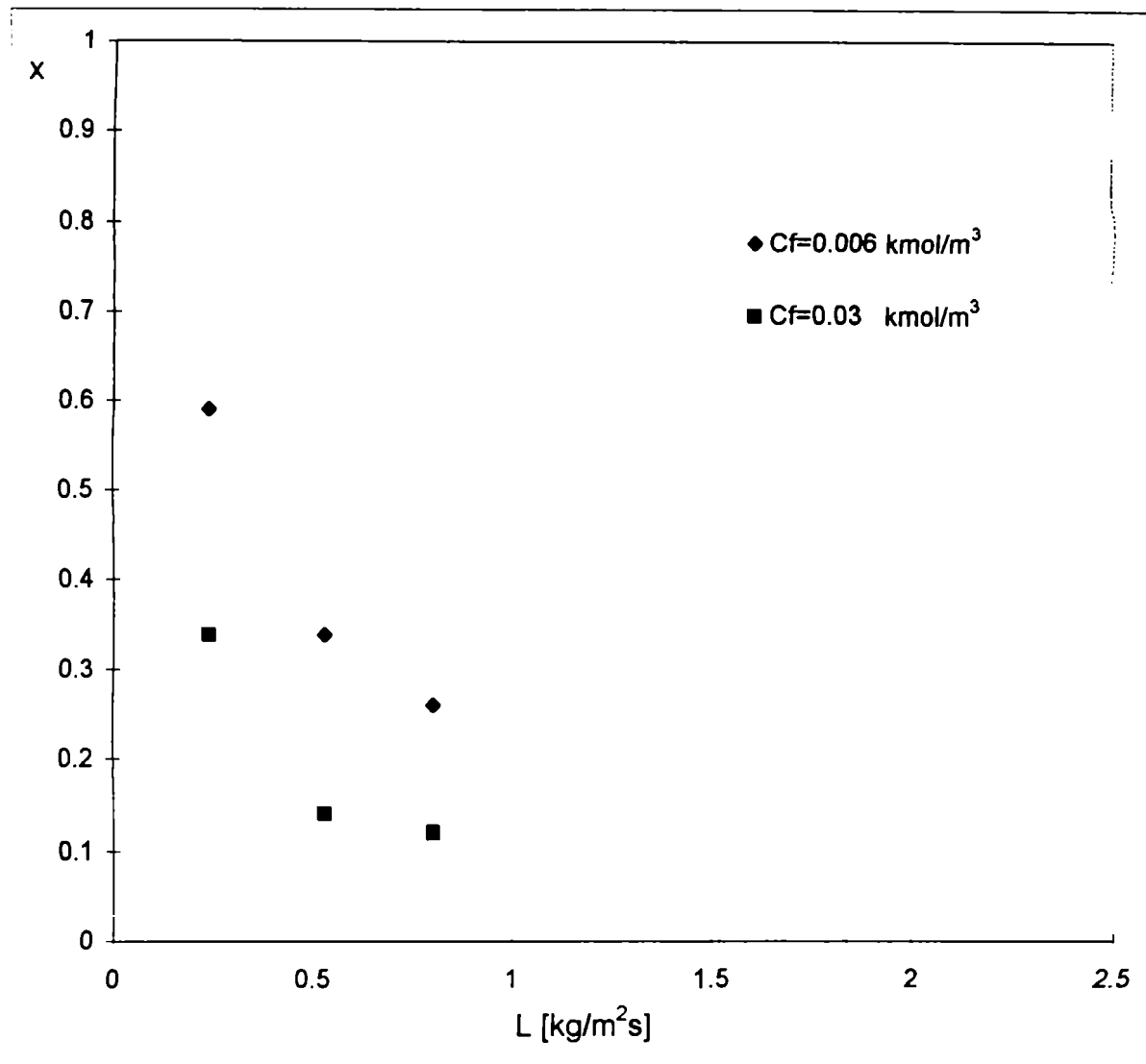


Figura IV.2.5: Resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para el RTB empacado con 50% de catalizador hidrofóbico y 50% de soporte hidrofílico inerte y diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador 0.22 kg.

Como se observa en las Figuras IV.2.1 a IV.2.5, el efecto de un aumento en el flujo másico de líquido es, en todos los casos, una menor conversión de etanol debido fundamentalmente a una disminución en el tiempo de residencia del reactivo.

Al estudiar el efecto del flujo másico de gas sobre la conversión de etanol para los diferentes tipos de lecho, se encontró que G no afecta significativamente la performance del reactor. A modo de ejemplo, se presentan los resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de gas para $C_f=0.03$ kmol/m³ obtenidos en las experiencias realizadas con lechos 100% hidrofóbico y 100% hidrofílico para $L=0.24$ kg/m²s (Figura IV.2.6) y $L=0.53$ kg/m²s (Figura IV.2.7).

IV.2.1.1. EFECTO DE LA MOJABILIDAD DEL CATALIZADOR SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR

En la Figura IV.2.8 (a-c), se comparan las conversiones de etanol obtenidas en las experiencias realizadas en el RTB cuando el relleno es 100% hidrofílico con las correspondientes al emplear un lecho 100% hidrofóbico, para diferentes concentraciones de alimentación y un flujo másico de gas de 0.017 kg/m²s. A partir de la misma, se observa un importante aumento en la conversión de etanol cuando se utiliza catalizador hidrofóbico. Este aumento puede alcanzar incluso el 100% para algunas condiciones experimentales. El incremento en la conversión de etanol al utilizar catalizador hidrofóbico respecto del catalizador hidrofílico convencional se mantiene para diferentes caudales de líquido y de gas (ver Figuras IV.2.6 y IV.2.7).

En el caso particular de las corridas realizadas con la menor concentración de etanol en la alimentación y bajos flujos másicos de líquido (Figura IV.2.8.a), se observa que la diferencia es menos significativa. Las corridas que se llevaron a cabo en estas condiciones de operación fueron chequeadas especialmente para verificar su reproducibilidad. Un análisis más detallado de este resultado se lleva a cabo posteriormente.

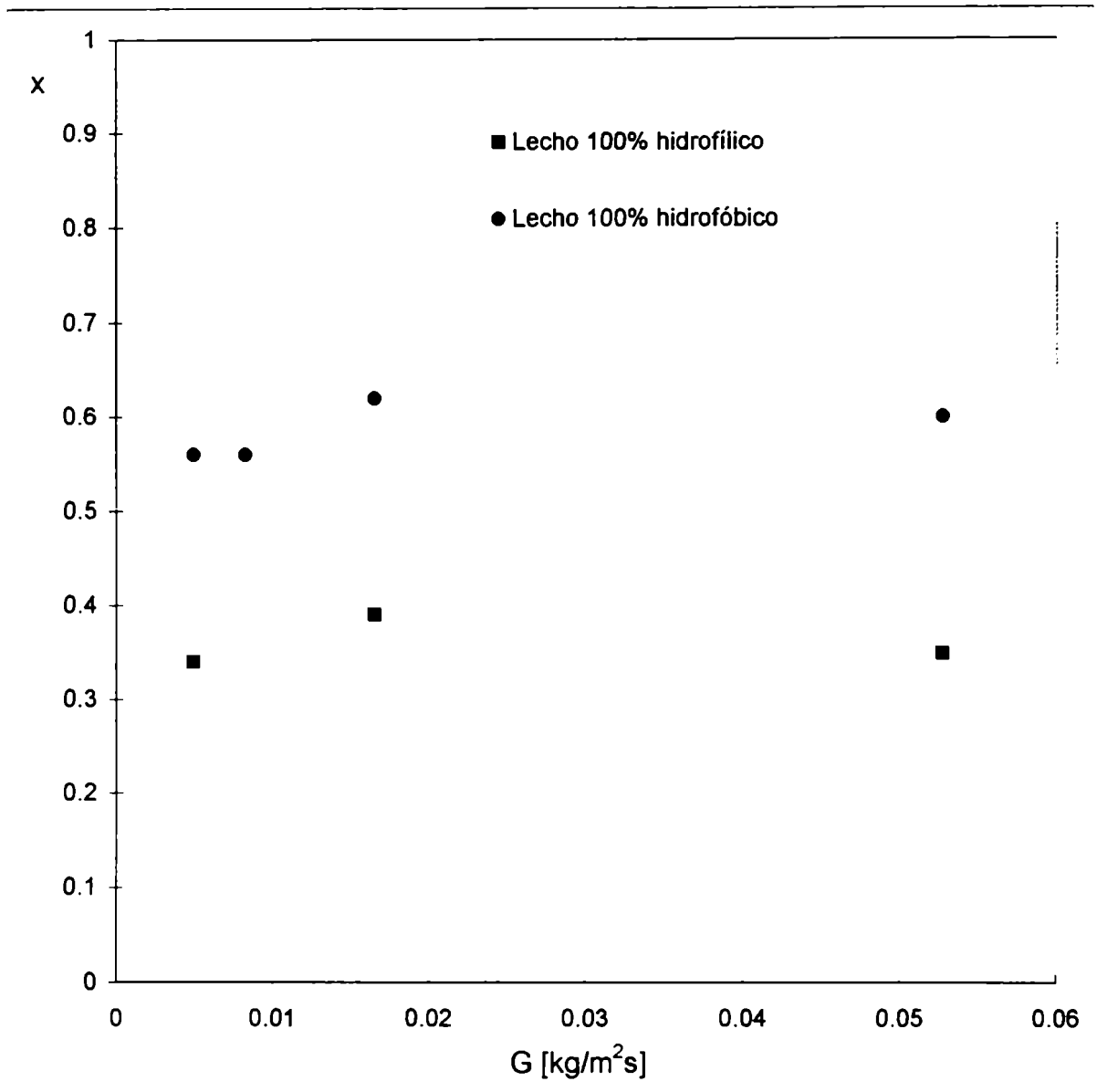


Figura IV.2.6: Efecto del flujo másico de gas sobre la performance del RTB con distintos tipos de lecho. $L=0.24 \text{ kg/m}^2\text{s}$.
 $C_f=0.03 \text{ kmol/m}^3$.

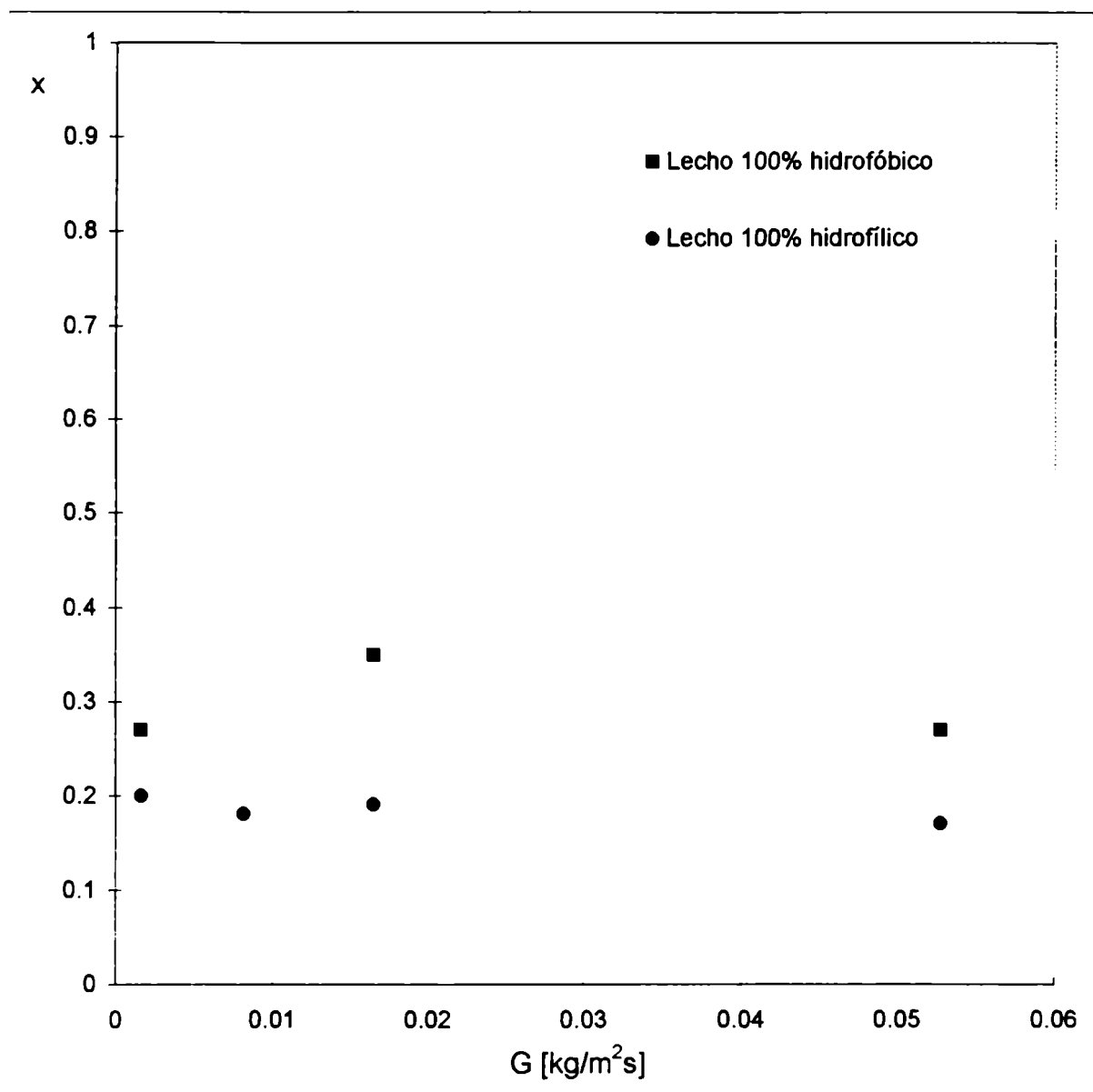
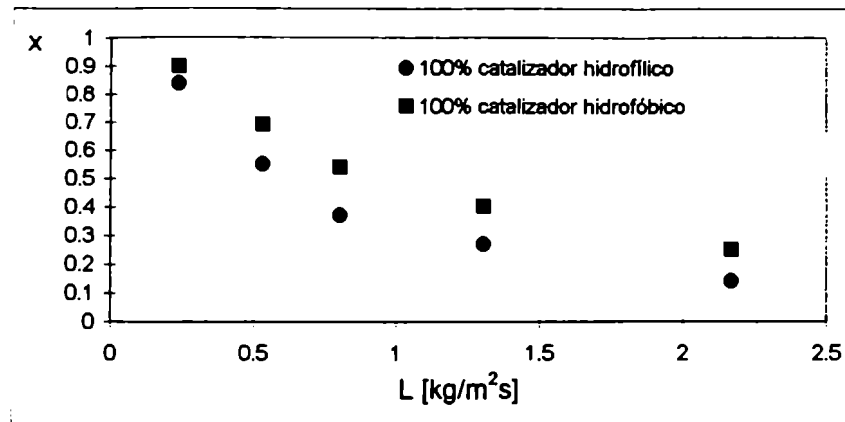
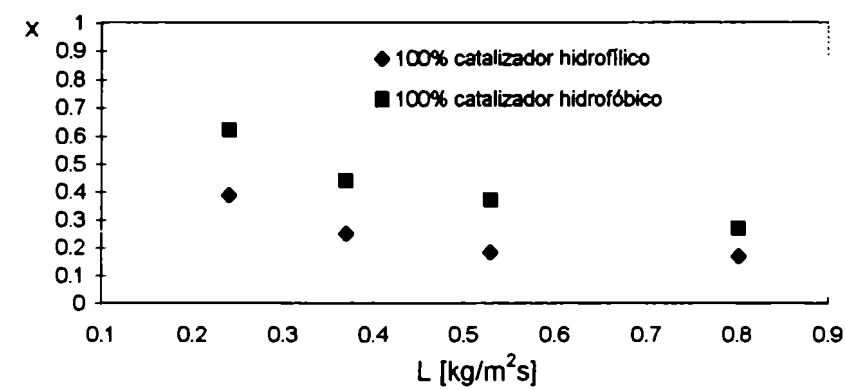


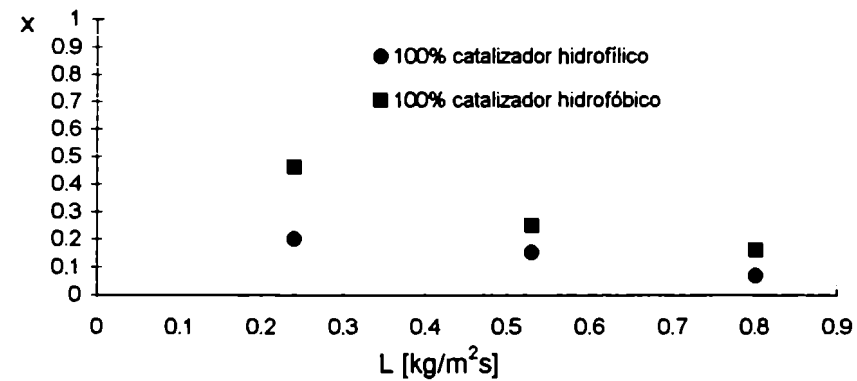
Figura IV.2.7: Efecto del flujo másico de gas sobre la performance del RTB con distintos tipos de lecho. $L=0.53 \text{ kg/m}^2\text{s}$.
 $C_f=0.03 \text{ kmol/m}^3$.



a) $C_f=0.006 \text{ kmol/m}^3$



b) $C_f=0.03 \text{ kmol/m}^3$



c) $C_f=0.06 \text{ kmol/m}^3$

Figura IV.2.8: Influencia de la mojabilidad del lecho sobre la performance del RTB a diferentes flujos másicos de líquido, para distintas concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

IV.2.1.2. EFECTO DE LA DILUCION DEL CATALIZADOR HIDROFOBICO CON SOPORTE HIDROFILICO INERTE

En las Figuras IV.2.9 y IV.2.10 se ilustra la influencia de diluir el catalizador hidrofóbico con el soporte hidrofílico sobre la conversión de etanol alcanzada en el RTB. En la Figura IV.2.9, se comparan los resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido obtenidos en lechos conformados por 100% de catalizador hidrofóbico y 50% de catalizador hidrofóbico diluido con soporte hidrofílico, para dos concentraciones distintas de etanol en la alimentación. Las determinaciones se realizaron con un flujo másico de gas de $0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Se encuentra que el efecto de la dilución del catalizador hidrofóbico con soporte hidrofílico inerte es prácticamente despreciable en este caso para ambas concentraciones.

En la Figura IV.2.10, se comparan los resultados de conversión de etanol obtenidos al trabajar con lechos conformados por mezclas de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico de composiciones 50% y 25% en peso, para distintas concentraciones de etanol en la alimentación. Se observa que las conversiones alcanzadas con ambas mezclas son diferentes, principalmente cuando la conversión es relativamente alta. En este caso, la conversión de etanol aumenta al incrementarse la dilución del lecho. Esta tendencia podría atribuirse a que, tanto el holdup como el área interfásial gas-líquido aumentan al diluir el lecho con partículas hidrofílicas (Rangwala y col., 1990); estas variaciones tendrían el efecto de inducir un aumento de la conversión de etanol si influye la concentración de este reactivo en fase gaseosa. Dado que, para altas conversiones, es probable que el etanol presente en el gas se consuma en alta proporción, un aumento del holdup de líquido y del área interfásial gas-líquido incrementarían la transferencia de etanol del líquido a la fase gaseosa. Para bajos niveles de conversión, la influencia es menor y, en algunos casos parece invertirse (para $x \leq 15\%$). Dado que en estas experiencias la conversión es pequeña debido a que las mismas se llevaron a cabo empleando menor masa de catalizador, los errores de medición resultan más significativos lo cual puede disimular y hasta invertir la tendencia observada. Por este motivo, para el análisis se tuvieron en cuenta únicamente los resultados de las experiencias donde los niveles de conversión superan el 20%.

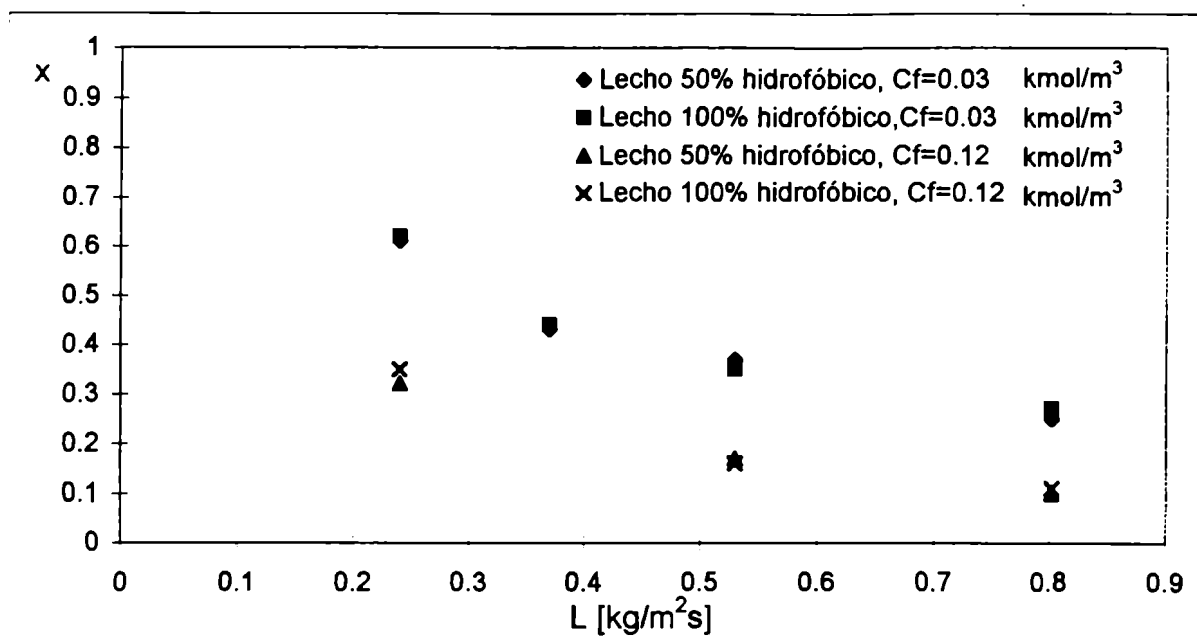


Figura IV.2.9: Comparación de los resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido obtenidos en el RTB 50% hidrofóbico con los obtenidos en el RTB 100% hidrofóbico, para distintas concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador: 0.45 kg.

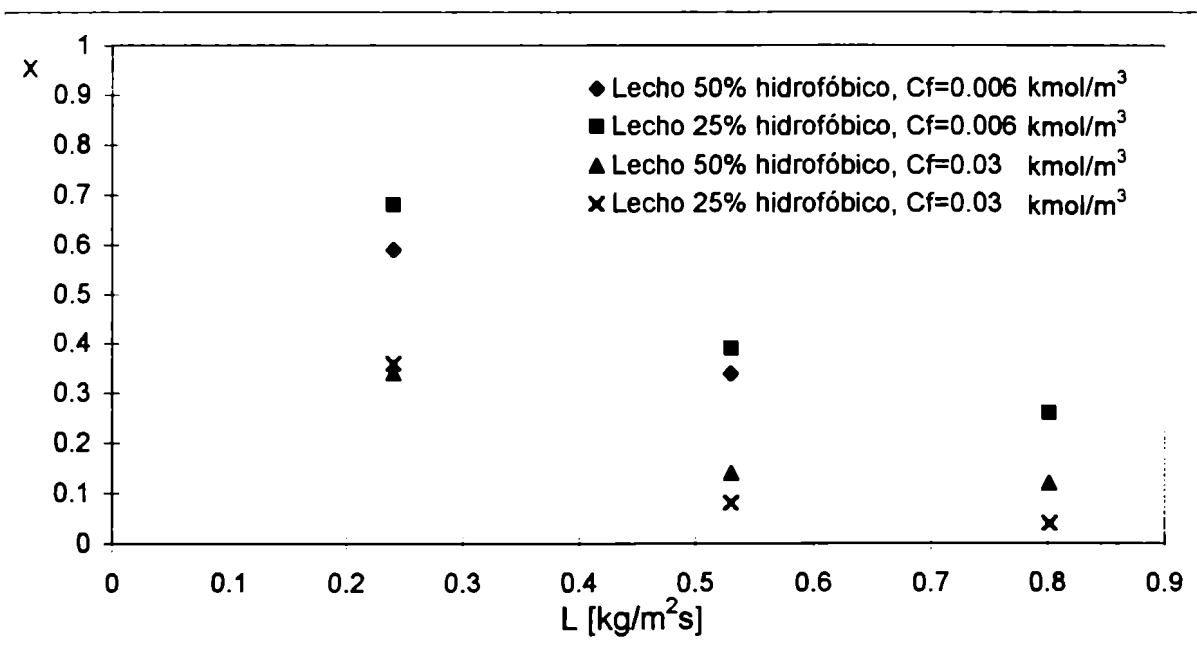


Figura IV.2.10: Comparación de los resultados de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido obtenidos en el RTB 50% hidrofóbico con los obtenidos en el RTB 25% hidrofóbico, para distintas concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador: 0.22 kg.

IV.2.2. MODELADO DEL PROCESO DE OXIDACION DE ETANOL EN UN RTB RELLENO CON PARTICULAS DE DIFERENTE MOJABILIDAD

Con el fin de interpretar los resultados obtenidos, se formula un modelo generalmente aceptado para representar el comportamiento de RTBs (Lemcoff y col., 1988; Martínez y col., 1994). Teniendo en cuenta que este modelo ha sido verificado para la operación convencional de RTBs con catalizadores hidrofílicos, algunos parámetros del mismo se estiman a partir de los datos obtenidos en el reactor con relleno hidrofílico. Con los valores estimados para dichos parámetros, se trata de predecir el comportamiento del RTB cuando se utilizan mezclas de diferentes proporciones de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico inerte.

Para aplicar el modelo, se realizan las siguientes suposiciones, verificadas experimentalmente y/o utilizando parámetros estimados mediante correlaciones de la literatura.

- 1) Condiciones isotérmicas: Estas se verificaron experimentalmente dado que las diferencias de temperatura entre la entrada y la salida del reactor fueron menores que 2°C en todos los experimentos realizados.
- 2) La dispersión axial tiene una influencia despreciable sobre el comportamiento del reactor: Se estimaron los valores del número de Peclet para la fase gaseosa utilizando la correlación propuesta por Hochman y Effron (1969). Los valores obtenidos fueron mayores que 40 para todas las condiciones experimentales estudiadas y, en consecuencia, el flujo de gas se comporta como flujo pistón ideal (FPI) (Levenspiel, 1996). La suposición de efecto despreciable de la dispersión axial en el líquido fue verificada “a posteriori” utilizando el criterio propuesto por Cassanello y col. (1996).
- 3) Dado que se utiliza O₂ puro como fase gaseosa, las conversiones de O₂ fueron menores que 5% para todas las condiciones experimentales estudiadas; por lo tanto, puede suponerse que la concentración de este reactivo es constante a lo largo del reactor; ésto reduce el número de balances de materia requeridos para calcular la conversión de etanol.

Además, para cada posición axial dentro del reactor, se realizan las siguientes suposiciones:

- 4) Se supone que la concentración de O₂ en la interfase gas-líquido es la del equilibrio.

Además, dado que la solubilidad del O₂ en agua es muy baja, la concentración de etanol es muy superior a la de O₂ en la fase líquida, tanto en la que rodea al catalizador como en la que llena los poros del mismo. En consecuencia, puede suponerse una concentración de etanol prácticamente constante y, considerando la baja resistencia a la transferencia gas-líquido del lado del gas, que existe equilibrio entre las concentraciones de etanol en el seno del líquido y del gas, para cada posición axial del reactor. Esta suposición es válida si la concentración de O₂ en el líquido es por lo menos 3 veces menor que la de etanol (Levenspiel, 1996); es decir, si se cumple que:

$$H_{O_2} \cdot C_{el} \cdot (1 - x_m) < \frac{C_{O_2g}}{3} \quad (IV-2)$$

donde C_{O_{2g}} es la concentración de O₂ en el gas, H_{O₂}, la constante de Henry para el O₂ en agua, C_{el}, la concentración de etanol en el líquido y x_m, la mayor conversión de etanol alcanzada en cada condición de operación.

5) Mojado interno total de poros: Debido a las fuerzas capilares, los poros del catalizador están generalmente llenos de líquido a menos que la reacción sea fuertemente exotérmica (Gianetto y Silveston, 1986). Además, se supone un mojado externo parcial de las partículas.

6) Resistencia a la transferencia de materia en la interfase gas-sólido despreciable: El valor del coeficiente de transferencia de materia gas-sólido estimado para el RTB con relleno hidrofílico, utilizando la correlación propuesta por Dwivedi y col. (1977), es del orden de 0.02 m/s. La velocidad de reacción media es 10000 veces menor que la máxima velocidad de difusión a través de la interfase gas-sólido. Por lo tanto, puede despreciarse la resistencia a la transferencia de materia a través de la interfase gas-sólido. Esto es válido tanto para el lecho hidrofílico como para el hidrofóbico.

7) Dado que el objetivo del modelo es examinar principalmente el rol de la mojabilidad del catalizador sobre el comportamiento del reactor, se utiliza una expresión cinética simplificada. La velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador, en función de las concentraciones de etanol y O₂ en la superficie de una pastilla de catalizador, se puede expresar como:

$$v = k_i \eta (C_{es})^m C_{O_2s} \quad (IV-3)$$

siendo k_i la constante cinética intrínseca de la reacción definida por unidad de masa de catalizador, η , el factor de efectividad, m , el orden de reacción con respecto al etanol y C_{es} y C_{O_2s} , las concentraciones de etanol y O_2 en la superficie del catalizador, respectivamente.

Varios autores estudiaron la cinética de la oxidación de etanol con O_2 empleando metales nobles como catalizadores y encontraron una relación de primer orden con respecto al O_2 (Lemcoff y col., 1988); por lo tanto, se asume dicho orden para este reactivo.

Teniendo en cuenta que C_{O_2s} es constante en cada posición axial y que C_{es} es constante y mucho mayor que C_{O_2s} en cada posición radial, se puede considerar una reacción de pseudo primer orden con respecto al O_2 . Luego, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$v = k_e \eta C_{O_2s} \quad (IV-4)$$

donde k_e es la constante de pseudo primer orden $k_e = k_i (C_{es})^m$.

En estas condiciones, el módulo de Thiele es: $\phi = d_p/6 (k_i \cdot \rho_{cat} \cdot (C_{es})^m / D_{ef})^{0.5}$, donde D_{ef} es la difusividad efectiva del O_2 en el catalizador y ρ_{cat} , la densidad del catalizador. Suponiendo que la reacción se lleva a cabo en condiciones de control difusivo interno, $\eta = 1/\phi$.

Reemplazando en la ecuación (IV-3) resulta:

$$v = \frac{6 \cdot k_i \cdot C_{es}^m \cdot C_{O_2s}}{d_p} \cdot \frac{D_{ef}}{k_i \cdot C_{es}^m \cdot \rho_{cat}} \quad (IV-5)$$

y simplificando:

$$v = \frac{6}{d_p} \frac{k_i \cdot D_{ef}}{\rho_{cat}} \cdot C_{es}^{m/2} \cdot C_{O_2s} \quad (IV-6)$$

Esta ecuación puede escribirse como:

$$v = k_{ef} \cdot C_{es}^n \cdot C_{O2s} \quad (IV-7)$$

donde $k_{ef} = \frac{6}{d_p} \cdot \frac{k_i \cdot D_{ef}}{cat}$ y $n = \frac{m}{2}$ es un orden de reacción aparente para el etanol y k_{ef} , una constante cinética efectiva que incluye el efecto de los fenómenos difusivos dentro del catalizador.

Teniendo en cuenta la ecuación (IV-7), se deduce que k_{ef} es constante si el diámetro de las partículas de catalizador y la temperatura de reacción, y por lo tanto, k_i y D_{ef} , se mantienen constantes.

8) Se supone que el recubrimiento de Teflón no afecta la actividad del catalizador pues, debido a la técnica de impermeabilización empleada, el Teflón no debería penetrar en los poros del catalizador.

Si se tienen en cuenta las suposiciones (1) a (4), se necesita resolver un único balance global de materia para el etanol a fin de calcular su conversión en el RTB. Dicho balance se expresa por la ecuación (IV-8) y el conjunto de ecuaciones a resolver es:

$$-(u_l + u_g H_e) \frac{dC_{el}}{dz} = k_{ef} w (1 - Fw) C_{el}^n C_{O2-gs} + k_{ef} w Fw C_{el}^n C_{O2-ls} \quad (IV-8)$$

$$C_{O2-ls} = \frac{C_{O2g}}{H_{O2} \left[\left(\frac{1}{K_{gl}} + \frac{1}{k_{ls} a_{ls}} \right) w Fw C_{el}^n k_{ef} + 1 \right]} \quad (IV-9)$$

$$K_{gl} = \left(\frac{1}{k_{lg} a_{gl}} + \frac{1}{k_{gl} a_{gl} H_{O2}} \right)^{-1} \quad (IV-10)$$

$$C_{O2-gs} = \frac{C_{O2g}}{H_{O2}} \quad (IV-11)$$

con la siguiente condición inicial: $C_{el} = C_{eli}$ en $z=0$,

C_{eli} se calculó a partir de C_f , teniendo en cuenta los caudales de gas y líquido y la presión de vapor de equilibrio para el etanol.

IV.2.2.1. ESTIMACION DE LOS PARAMETROS UTILIZADOS EN EL MODELO

A fin de utilizar el modelo para analizar el comportamiento del RTB empleado en los ensayos de oxidación de etanol, es necesario estimar el valor de los diferentes parámetros incluidos en el mismo. Los parámetros necesarios para calcular las conversiones de etanol se estimaron a partir de las correlaciones de bibliografía detalladas en el Apéndice I. En la mayoría de los casos, las correlaciones utilizadas fueron diferentes dependiendo de la mojabilidad del catalizador empleado, hidrofóbico o hidrofílico.

La retención dinámica de líquido se estimó para todas las composiciones de lecho estudiadas con una correlación propuesta por Rangwala y col. (1990). La retención estática se calculó a partir de la correlación de Mersmann (1972). Esta última es válida sólo para lechos hidrofílicos. No se encontró en bibliografía una correlación equivalente para lechos hidrofóbicos.

La retención de líquido es un parámetro sensible a la composición del lecho (Rangwala y col., 1990) y es de particular importancia pues influye fuertemente sobre la eficiencia del mojado (Alicilar y col., 1994) y está directamente relacionada con el tiempo de residencia del líquido en el reactor. Para el lecho con relleno hidrofóbico y las diferentes combinaciones de relleno hidrofóbico y soporte hidrofílico inerte, este parámetro se utilizó para calcular la eficiencia de mojado.

La eficiencia de mojado, F_w , para lechos conformados por catalizador hidrofílico se estimó a partir de la correlación propuesta por Mills y Dudukovic (1981). Para el RTB relleno con catalizador hidrofóbico, se utilizó la correlación desarrollada por Alicilar y col. (1994). En este último caso, F_w se estimó a partir de los valores de retención de líquido calculados según se indicó anteriormente. En consecuencia, el efecto de las condiciones de operación se ve reflejado a través de la retención de líquido. En la Figura IV.2.11, se representan los valores de F_w calculados para el lecho hidrofóbico en función del flujo

másico de líquido en el rango de caudales de trabajo empleados. Puede apreciarse que los valores son muy bajos, menores que 0.2 para todas las condiciones de operación examinadas.

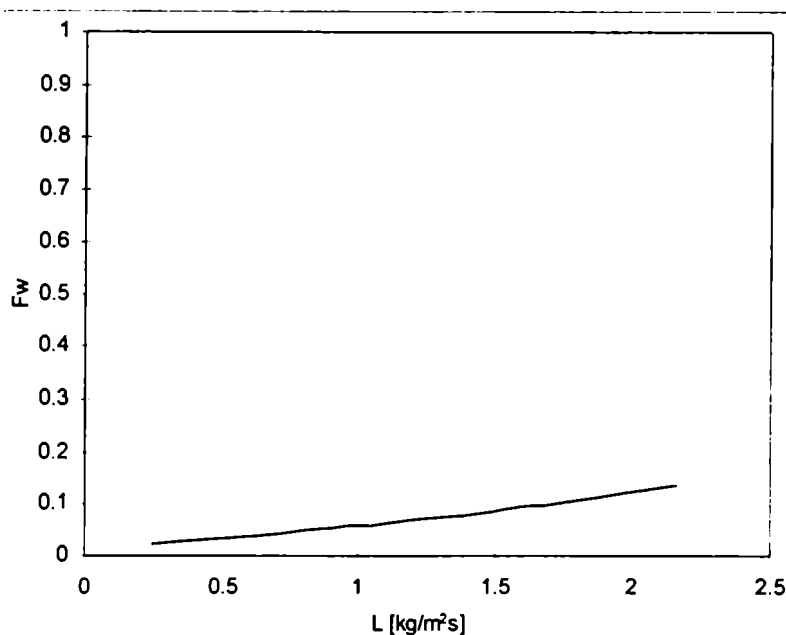


Figura IV.2.11: Eficiencia de mojado vs. flujo másico de líquido para un lecho 100% hidrofóbico calculadas utilizando la correlación de Alicilar y col. (1994).

A pesar que la correlación de Alicilar y col. (1994) es válida sólo para lechos 100% hidrofóbicos, podría emplearse la misma para estimar la eficiencia de mojado para las mezclas de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico inerte. Sin embargo, en el caso de mezclas, es de esperar que el mojado no sea uniforme sobre las partículas hidrofílicas e hidrofóbicas. Dado que las partículas catalíticas donde ocurre la reacción son hidrofóbicas, el mojado de las mismas probablemente no varíe en forma significativa por la dilución. En consecuencia, a los fines del cálculo de conversión, se puede utilizar el valor de eficiencia de mojado estimado para un lecho 100% hidrofóbico.

El área interfásial gas-líquido se calculó utilizando las correlaciones de Fukushima y Kusaka (1977) y Rangwala y col. (1990) para el lecho hidrofílico y los lechos de diferentes composiciones de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico, respectivamente. Este parámetro es importante para estimar el flujo de O_2 desde el gas al líquido que permite el acceso de O_2 al catalizador por la parte “mojada” del mismo.

Para el RTB hidrofílico, los coeficientes de transferencia de materia del O₂ en la interfase líquido-gas del lado del líquido y del gas se calcularon empleando las correlaciones propuestas por Fukushima y Kusaka (1977) y Rangwala y col. (1990), respectivamente. Rangwala y col. (1990) estudiaron el efecto del tipo de relleno sobre el coeficiente de transferencia de materia líquido-gas del lado del gas, k_{gl} , y no encontraron influencia de la mojabilidad del relleno sobre este parámetro. Debido a la falta de correlaciones para estimar el coeficiente de transferencia de materia líquido-gas del lado del líquido, k_{lg} , para lechos hidrofóbicos, se utilizaron las mismas correlaciones que para lechos hidrofílicos.

Para estimar el coeficiente de transferencia de materia gas-sólido, se utilizó una correlación desarrollada por Dwivedi y col. (1977). Como se puntualizó en la suposición 6 de la formulación del modelo (sección IV.2.2.), la transferencia de materia a través de esta interfase es considerablemente más rápida que la velocidad de reacción y su resistencia es despreciable.

Todas las correlaciones encontradas en bibliografía para estimar coeficientes de transferencia de materia líquido-sólido han sido desarrolladas utilizando partículas hidrofílicas. En el presente trabajo, se utilizó la propuesta por Latifi (1988).

Ajuste de los parámetros k_{ef} y n

Para calcular el valor del orden aparente de reacción, se utilizaron los datos obtenidos con el catalizador hidrofóbico teniendo en cuenta que, en este caso, la proporción de etanol que reacciona en la parte “mojada” del catalizador es despreciable frente a la cantidad total de etanol que reacciona. Esta condición se verificó comparando la máxima velocidad de difusión a través de las interfases gas-líquido-sólido con la velocidad promedio de reacción, ecuaciones (IV-12) y (IV-13), respectivamente:

$$v_{g-l-s}^d = \frac{1}{k_{gl} a_{gl}} + \frac{1}{k_{lg} a_{gl}} \frac{C_{O_2g}}{H_{O_2}} + \frac{1}{k_{ls} a_{ls}} \frac{H_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (IV-12)$$

$$v = \frac{C_{eli} (Q_l + H_e Q_g) \cdot x}{V} \quad (IV-13)$$

Luego, para el caso particular del reactor relleno con 100% de catalizador hidrofóbico, la ecuación (IV-8) se convierte en:

$$-(u_l + u_g H_e) \frac{dC_{el}}{dz} = k_{ef} w (1-Fw) C_{el}^n \frac{C_{O2g}}{H_{O2}} \quad (IV-14)$$

Integrando la ecuación (IV-14), se obtiene:

$$\frac{(1-x)^{1-n} - 1}{n-1} = k_{ef} w (1-Fw) C_{eli}^{n-1} L_L \frac{C_{O2g}}{(u_l + u_g H_e) H_{O2}} \quad (IV-15)$$

donde L_L es la longitud del lecho catalítico.

Si se mantienen L y G constantes, esta ecuación puede escribirse como:

$$\frac{(1-x)^{1-n} - 1}{n-1} = \Gamma C_{eli}^{n-1} L_L \quad (IV-16)$$

A fin de estimar el valor de n , se representó el primer miembro de la ecuación (IV-16) en función de $(C_{eli}^{n-1} \cdot L_L)$ para distintos valores de n . Se utilizaron las experiencias realizadas con diferentes concentraciones iniciales de etanol y dos volúmenes de lecho, $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ y $8.8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, e idénticas condiciones de flujo másico de gas y de líquido. Se verificó que en estas condiciones se cumple la aproximación de flujo pistón ideal para el líquido. El mejor estimador obtenido para el orden aparente respecto del etanol fue $n=0.5$; el ajuste puede observarse en la Figura IV.2.12. Teniendo en cuenta la relación, que surge a partir de las ecuaciones (IV-6) y (IV-7), entre este orden aparente y el orden respecto del etanol de la ecuación cinética, m , se deduce que este último es igual a 1.

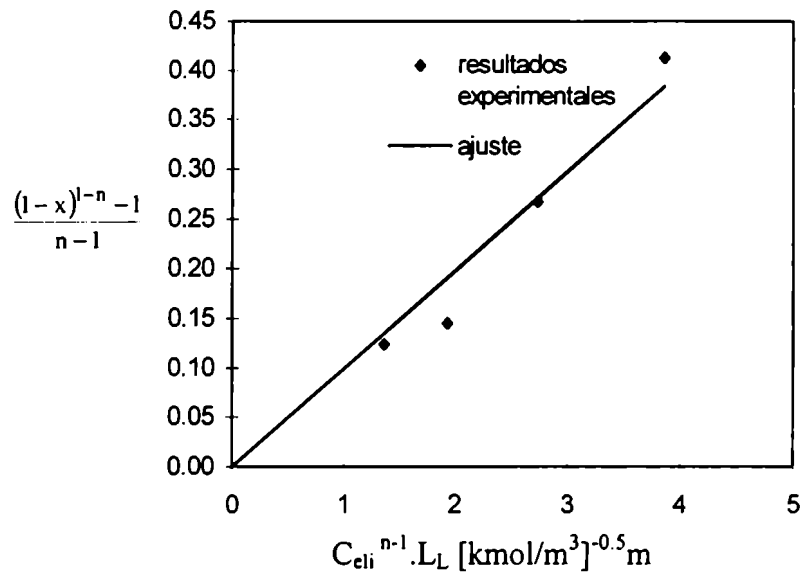


Figura IV.2.12: Determinación del orden de reacción con respecto al etanol. $n=0.5$.

Una vez determinado el orden respecto del etanol, se estimó el valor de k_{ef} a partir del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el reactor con catalizador hidrofílico, minimizando la siguiente función objetivo:

$$F.O. = \sum_{N_{cond}} \left(\frac{x_{exp} - x_{mod}}{x_{exp}} \right)^2 \quad (IV-17)$$

donde N_{cond} es el número de condiciones que se consideraron. El valor de k_{ef} que hace mínima la F.O. fue de $1.95 \times 10^{-4} m^3/(kg s)(m^3/kmol)^{0.5}$.

Conociendo el orden y k_{ef} , se calculó la desviación respecto al FPI para cada una de las condiciones estudiadas utilizando el método propuesto por Cassanello y col. (1996). Según este método, la desviación relativa con respecto al FPI está dada por:

$$F_D = \frac{1 + 2 \cdot Pe_1}{(1 + Pe_1)^2} \cdot R_{CM} + \frac{Pe_1^2}{(1 + Pe_1)^2} \quad (IV-18)$$

donde Pe_1 es el número de Peclet para el líquido y $R_{CM} = C^{TCIA}/C^{FPI}$; C^{TCIA} es la

concentración de salida calculada para un reactor tanque continuo idealmente agitado y C^{FPI} , la concentración de salida calculada para un reactor flujo pistón ideal. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla IV.2.1.

Teniendo en cuenta los resultados detallados en la Tabla IV.2.1, el valor de k_{ef} fue estimado nuevamente ajustando únicamente los datos experimentales en los que la desviación con respecto al FPI era menor que 10%. El nuevo valor de k_{ef} estimado fue $k_{ef}=1.96 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s}) (\text{m}^3/\text{kmol})^{0.5}$.

Tabla IV.2.1: Desviación del comportamiento del reactor con respecto al modelo de flujo pistón ideal, para un lecho 100% hidrofílico.

Cf (kmol/m ³)	L (kg/m ² s)	X	F _D
6 x10 ⁻³	0.24	0.84	4.895
6 x10 ⁻³	0.53	0.55	1.315
6 x10 ⁻³	0.80	0.37	1.137
6 x10 ⁻³	1.31	0.27	1.059
6 x10 ⁻³	2.20	0.14	1.027
0.03	0.24	0.39	1.254
0.03	0.37	0.25	1.107
0.03	0.53	0.19	1.056
0.03	0.8	0.17	1.028
0.06	0.24	0.2	1.132
0.06	0.53	0.15	1.032
0.06	0.80	0.07	1.016
0.12	0.24	0.15	1.079
0.12	0.53	0.07	1.019
0.12	0.80	0.07	1.010

La desviación con respecto al flujo pistón ideal (F_D) se calculó también para las corridas realizadas para el lecho relleno con el catalizador hidrofóbico, encontrándose que

la mayoría de los valores obtenidos eran menores al 20%.

El valor de k_{ef} obtenido en el reactor con catalizador hidrofílico se utilizó para predecir el comportamiento del reactor con mezclas de diferentes proporciones de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico inerte.

IV.2.2.2. COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LAS PREDICCIONES DEL MODELO

En la Figura IV.2.13 se comparan los resultados experimentales de conversión de etanol obtenidos con un lecho 100% hidrofílico, con los valores calculados por el modelo para diferentes flujos másicos de líquido y distintas concentraciones de etanol en la alimentación. Similarmente, en la Figura IV.2.14, se realiza la misma comparación para un lecho 100% hidrofóbico. En ambos casos, puede apreciarse que el modelo predice satisfactoriamente los resultados experimentales en todo el rango de condiciones estudiadas.

La capacidad del modelo para predecir el aumento en la performance del RTB al utilizar catalizador hidrofóbico en lugar de catalizador hidrofílico puede apreciarse explícitamente en la Figura IV.2.15. En la misma, se muestran curvas de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para flujo másico de gas constante calculadas con el modelo junto con los resultados experimentales correspondientes, para lechos 100% hidrofóbico y 100% hidrofílico, y distintas concentraciones de etanol en la alimentación.

Se encuentra que el modelo también es capaz de predecir la influencia de la mojabilidad de las partículas de catalizador sobre la conversión de etanol para diferentes flujos másicos de gas (Figuras IV.2.16 y IV.2.17). Si bien el incremento de la conversión de etanol al utilizar el catalizador hidrofóbico se mantiene para todos los G estudiados, para un dado lecho la influencia de esta variable no es significativa en el rango de flujos másicos de gas empleados. Esto concuerda con los resultados del modelo, que indican sólo un leve efecto de G sobre la conversión.

Como se postula en el modelo, existen dos caminos alternativos de acceso del O_2 al catalizador: desde el seno del gas, a través de la zona “mojada”, para lo cual debe transferirse a través de las interfases gas-líquido-sólido, y desde el seno del gas a través de

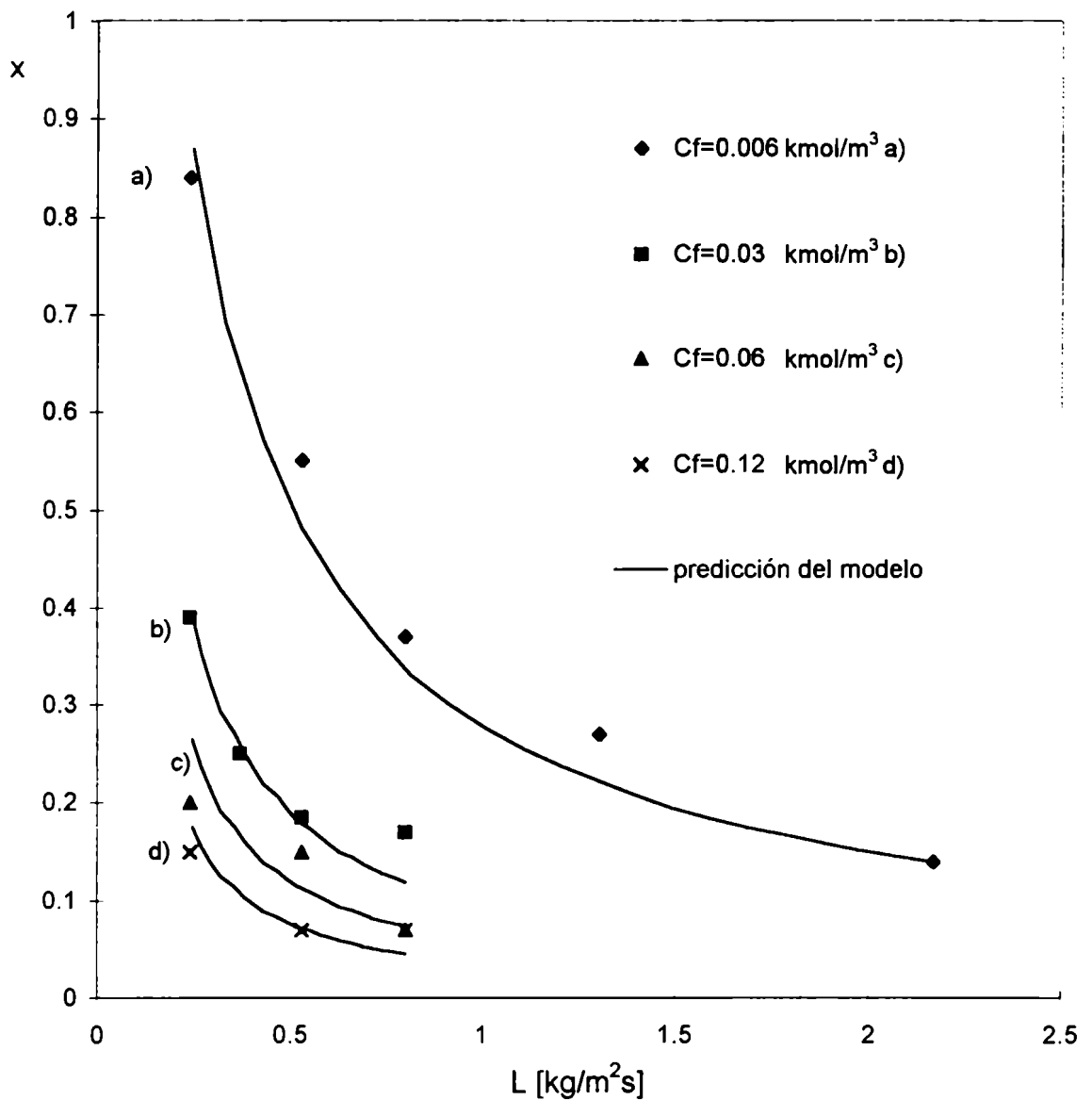


Figura IV.2.13: Comparación de los resultados experimentales con las predicciones del modelo. Conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. Lecho 100% hidrofílico. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Las letras indican las condiciones para las líneas.

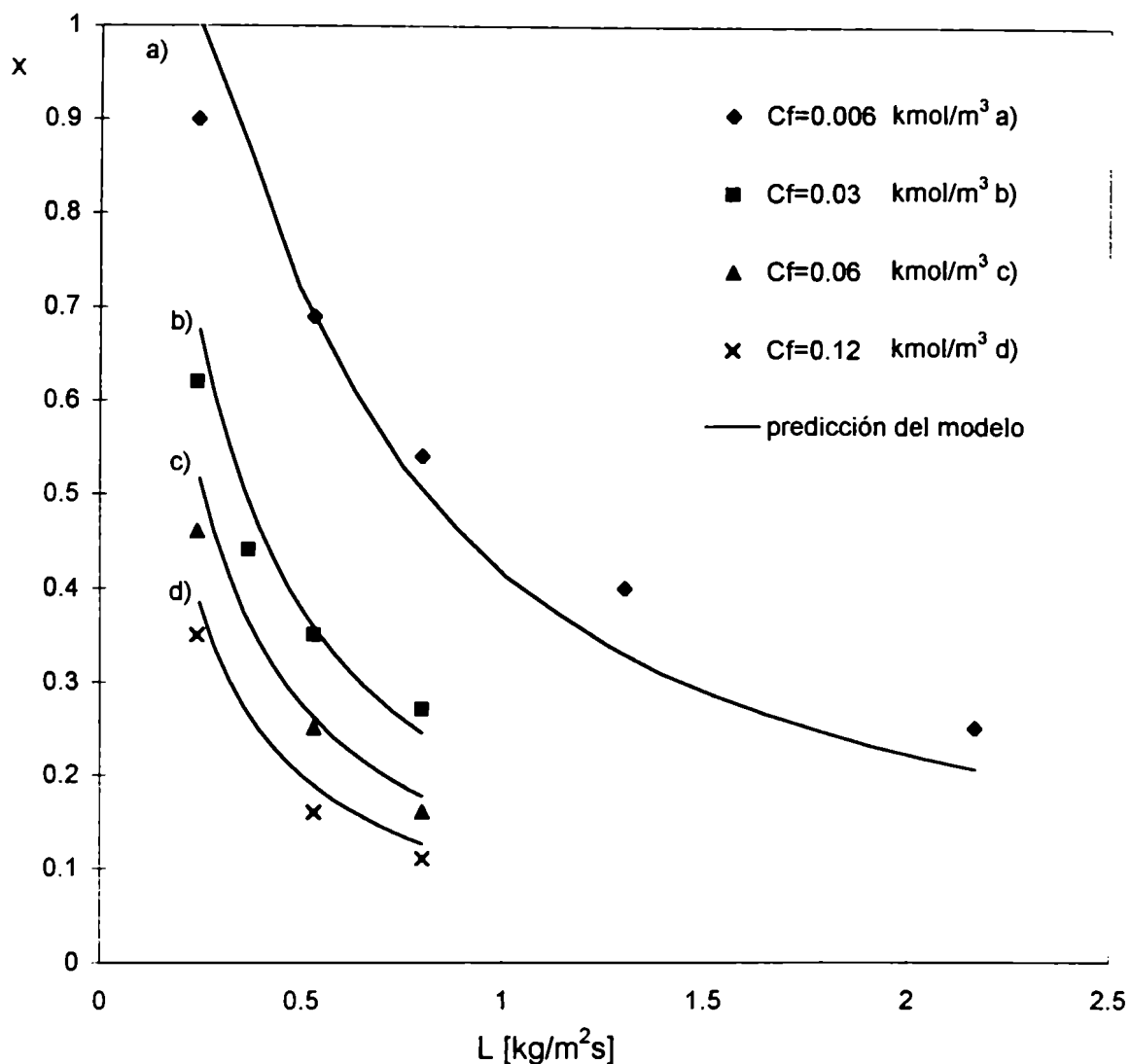
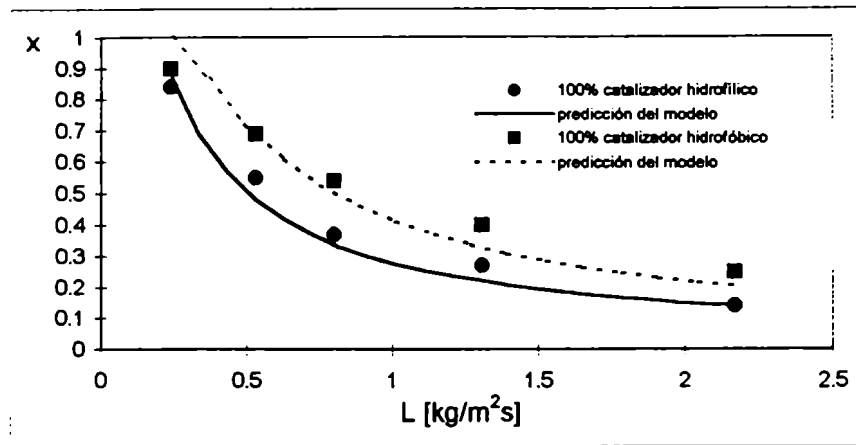
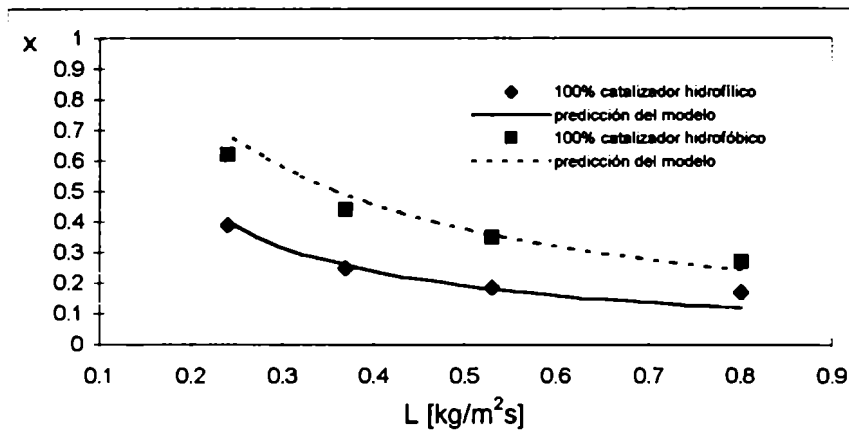


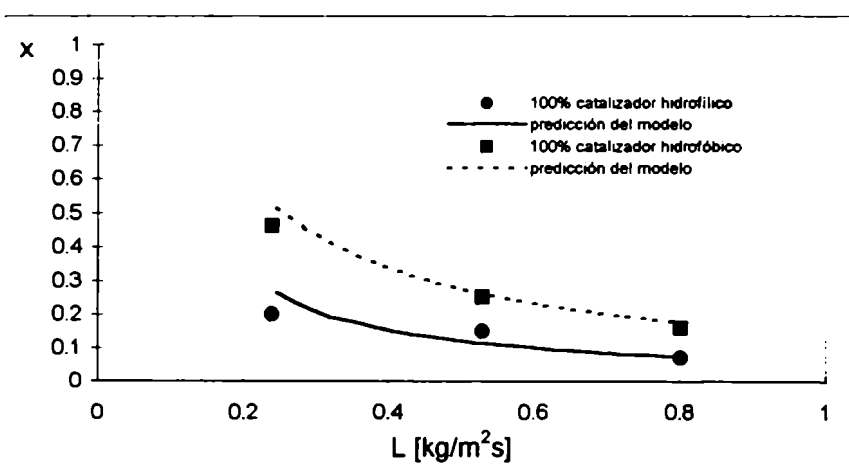
Figura IV.2.14: Comparación de los resultados experimentales con las predicciones del modelo. Conversión de etanol vs. flujo másico de líquido para diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. RTB con lecho 100% hidrofóbico. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Las letras indican las condiciones para las líneas.



a) $C_f=0.006 \text{ kmol/m}^3$



b) $C_f=0.03 \text{ kmol/m}^3$



c) $C_f=0.06 \text{ kmol/m}^3$

Figura IV.2.15: Comparación de los resultados experimentales con las predicciones del modelo. Influencia de la mojabilidad del lecho sobre la performance del RTB a diferentes flujos máxicos de líquido, para distintas concentraciones de etanol en la alimentación. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

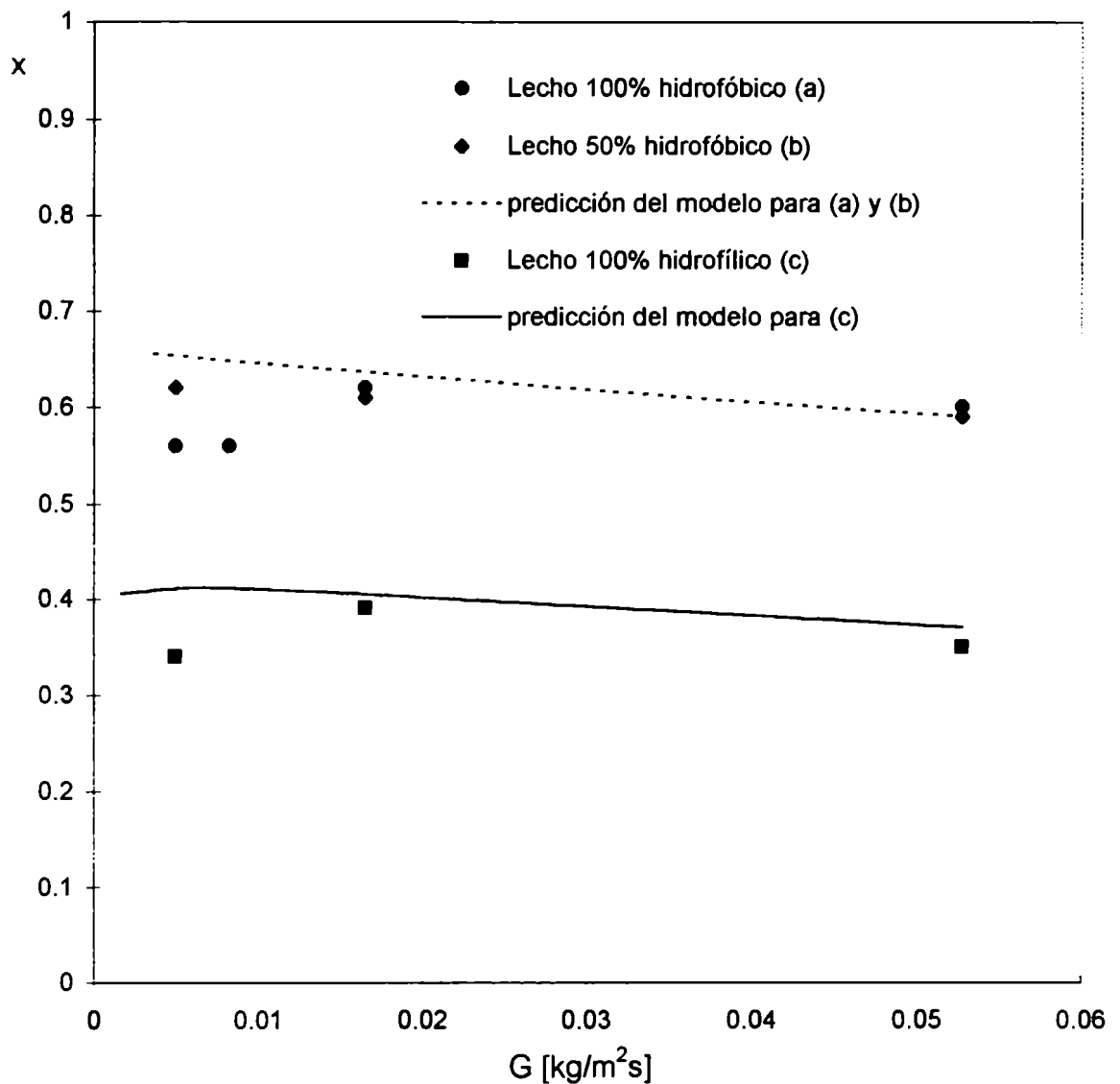


Figura IV.2.16: Comparación de los resultados experimentales con las predicciones del modelo. Efecto del flujo másico de gas sobre la performance del RTB con distintos tipos de lecho. $L=0.24 \text{ kg/m}^2\text{s}$. $C_f=0.03 \text{ kmol/m}^3$.

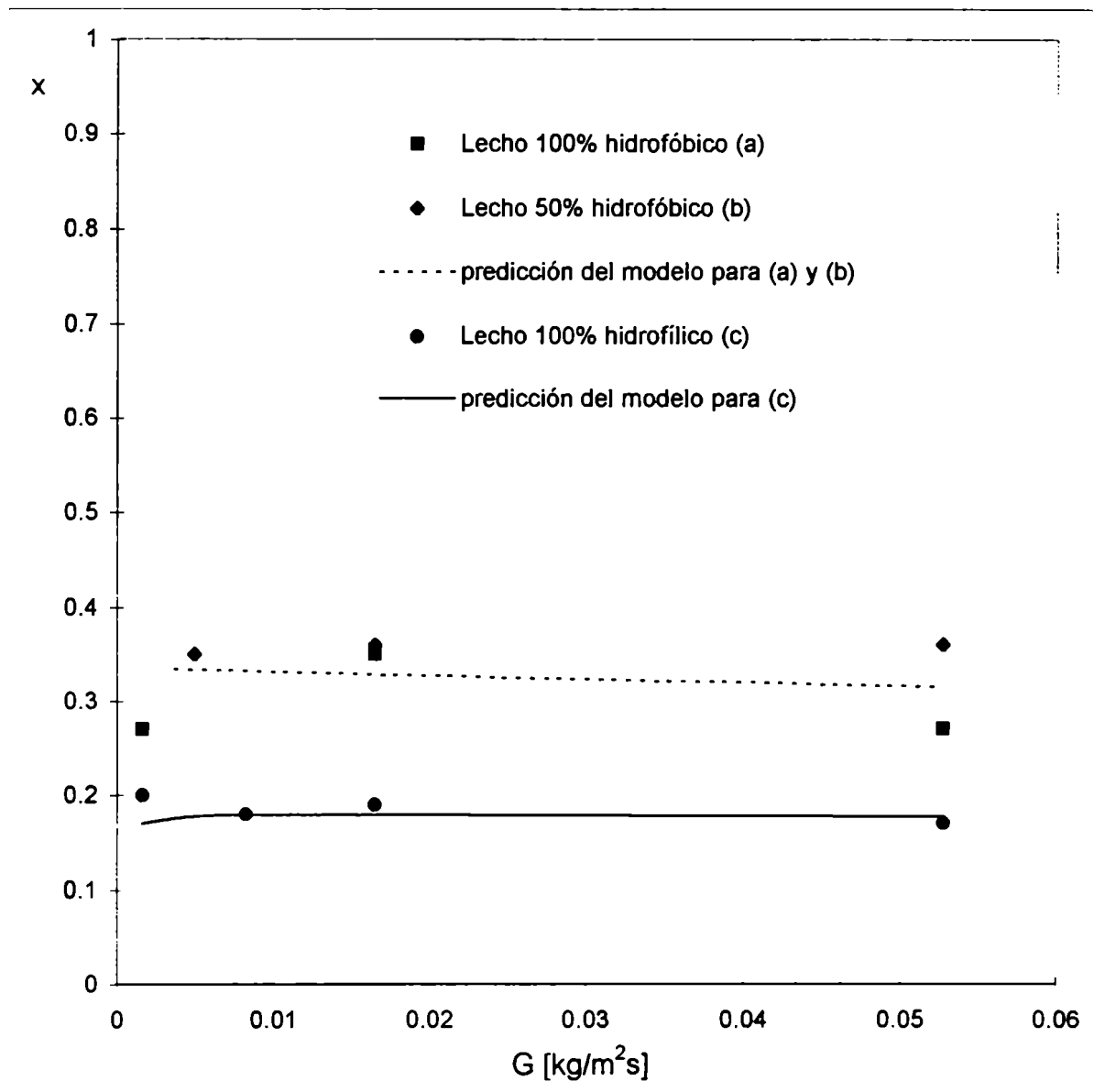


Figura IV.2.17: Comparación de los resultados experimentales con las predicciones del modelo. Efecto del flujo másico de gas sobre la performance del RTB con distintos tipos de lecho. $L=0.53 \text{ kg/m}^2\text{s}$. $C_f=0.03 \text{ kmol/m}^3$.

la interfase gas-sólido. Como se indicó anteriormente (sección IV.2.2.), la resistencia a la transferencia de materia a través de la interfase gas-sólido es despreciable mientras que la correspondiente a las interfases gas-líquido-sólido es significativa. El uso de catalizador hidrofóbico mejora sensiblemente la performance del reactor fundamentalmente porque disminuye la eficiencia de mojado. Esto indica que la transferencia de O_2 controla la velocidad de reacción.

Las diferencias entre las conversiones obtenidas con el RTB hidrofóbico y el RTB hidrofílico son menores para la menor concentración de etanol empleada cuando la conversión es elevada. En esas condiciones, la velocidad de reacción es suficientemente baja como para que la transferencia de O_2 a través de las interfases gas-líquido-sólido deje de ser despreciable. En consecuencia, una disminución de la superficie “mojada” tiene menor efecto.

La conversión predicha por el modelo para la corrida realizada en el lecho 100% hidrofóbico, $C_f=0.006 \text{ kmol/m}^3$, $L=0.24 \text{ kg/m}^2\text{s}$ y $G= 0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$ es cercana a 1, valor superior al resultado experimental. Este resultado puede explicarse considerando que, en estas condiciones, no se cumple una de las suposiciones del modelo. Cuando la conversión de etanol se aproxima a 1, este reactivo deja de estar en exceso y su concentración puede variar dentro del catalizador. Al suponer que la concentración de etanol no disminuye apreciablemente dentro de la pastilla de catalizador, se sobrestima la velocidad de reacción y por esta razón, se calcula un valor de conversión mayor que el experimental para esta condición.

Los resultados encontrados indicarían que el uso de catalizador hidrofóbico es útil en casos para los cuales la concentración de etanol, empleado en este trabajo como COV modelo, es mucho más alta que la de O_2 . En estas condiciones, los RTBs rellenos con catalizador hidrofóbico podrían considerarse una alternativa eficiente respecto a los biofiltros para el tratamiento de efluentes, pues las altas concentraciones de COVs pueden inhibir el crecimiento bacteriano (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

En las Figuras IV.2.18 y IV.2.19 se comparan resultados experimentales y del modelo para el RTB con relleno 100% hidrofóbico y distintas mezclas de catalizador hidrofóbico-soporte hidrofílico, para diferentes concentraciones de etanol en la alimentación. El efecto de la dilución es despreciable al comparar la mezcla 50% hidrofóbica respecto del lecho 100% hidrofóbico (Figura IV.2.18), como predice el

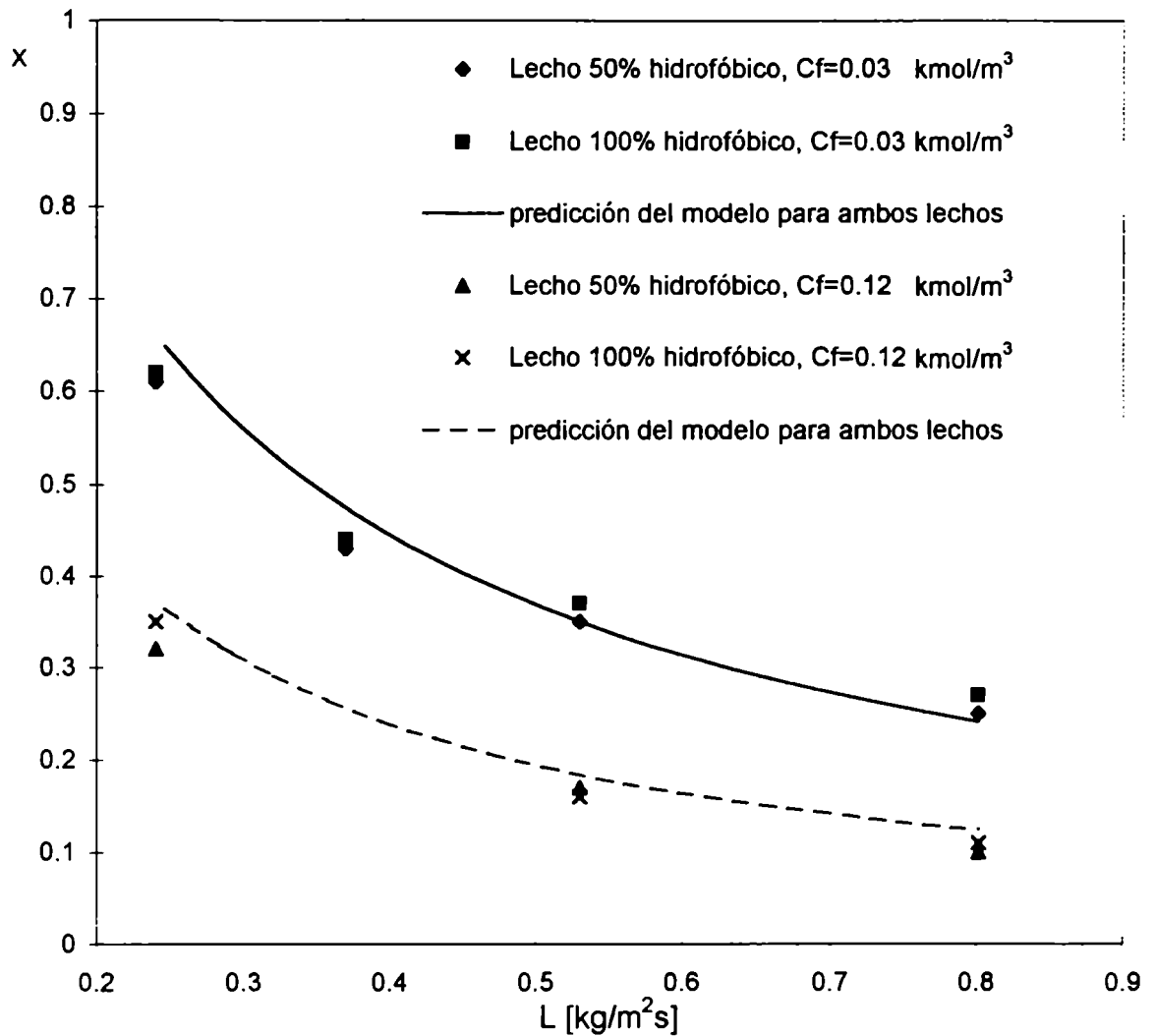


Figura IV.2.18: Comparación de las predicciones del modelo con los resultados experimentales de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido, obtenidos en el RTB relleno con 100% y 50% de catalizador hidrofóbico. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador 0.45 kg.

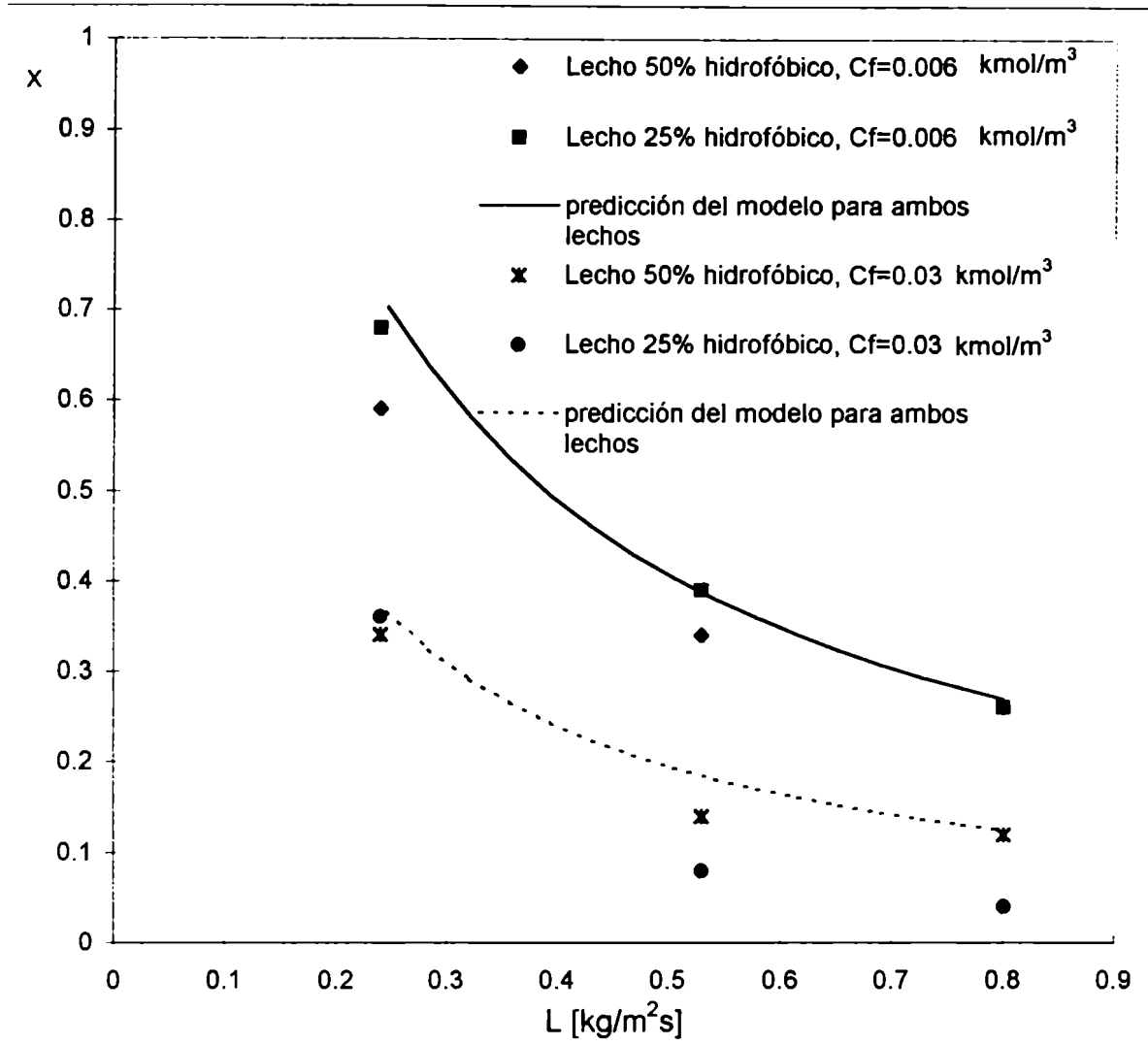


Figura IV.2.19: Comparación de las predicciones del modelo con los resultados experimentales de conversión de etanol vs. flujo másico de líquido, obtenidos en el RTB relleno con 50% y 25% de catalizador hidrofóbico. $G=0.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Masa de catalizador 0.22 kg.

modelo. Cuando la dilución es mayor (Figura IV.2.19), se observan diferencias para conversiones relativamente altas; como se señalara previamente, en condiciones de operación para las cuales se alcanzan bajos niveles de conversión, los errores de medición se tornan significativos y pueden enmascarar las tendencias experimentales.

El modelo no predice variaciones frente a una dilución del lecho, dado que el mismo es sensible casi exclusivamente a la eficiencia de mojado y se supuso que este parámetro no se modifica sensiblemente para las partículas catalíticas que son hidrofóbicas. Cuanto mayor es el valor de F_w , menor es la conversión de etanol predicha por el modelo pues disminuye el área efectiva para la reacción. La dilución del lecho induce un aumento del área interfásica gas-líquido que sólo afecta el comportamiento del reactor cuando el catalizador es hidrofílico.

V. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un estudio sistemático y comparativo sobre reactores trickle-bed (RTBs) empleando alternadamente rellenos de diferente mojabilidad, hidrofílicos, hidrofóbicos y mezclas de partículas hidrofílicas-hidrofóbicas en distintas proporciones, orientado a la determinación de transiciones de régimen de flujo pulsante-reptante mediante herramientas de diagnóstico no convencionales y a la evaluación de su performance para la oxidación catalítica de etanol, como reacción modelo. En particular, debido a que las herramientas no-convencionales utilizadas para diagnosticar transiciones de flujo no han sido empleadas con anterioridad en forma sistemática, se verificó, en primera instancia, su aplicación con este propósito.

Las principales conclusiones alcanzadas en este estudio se pueden sintetizar en:

V.1. DETERMINACION DE TRANSICIONES DE REGIMEN DE FLUJO MEDIANTE HERRAMIENTAS NO CONVENCIONALES

Se examinaron diferentes herramientas no convencionales para determinar transiciones de régimen pulsante a reptante en reactores trickle-bed a partir del análisis de series temporales de fluctuaciones de presión (STFP) dentro del reactor y su comparación con resultados obtenidos mediante inspección ocular. Se evaluó la simplicidad de su implementación, la facilidad de estandarización para utilizarlas como herramientas de monitoreo en tiempo real y su sensibilidad al ruido externo.

Desviación estándar

Se encontró que la desviación estándar de las STFP aumenta en forma abrupta cuando se produce la transición de régimen de flujo. En consecuencia, puede determinarse esta transición como la condición para la cual un aumento en los flujos máxicos de gas o líquido produce un incremento abrupto de la desviación estándar.

Las principales ventajas de esta herramienta son: la facilidad con la que puede implementarse y estandarizarse, y la rapidez de los cálculos involucrados. Sin embargo, es importante destacar que esta técnica de determinación de transiciones de régimen de flujo es

muy sensible al ruido de la señal medida.

Espectro de potencias de Fourier

Se encontró que, al comenzar el régimen pulsante, la amplitud de las bandas de baja frecuencia en el espectro de Potencias de Fourier aumenta significativamente. Cuando el régimen pulsante está desarrollado, se distingue un pico característico que se desplaza progresivamente hacia frecuencias más altas a medida que aumenta el flujo másico de alguno de los fluidos. En consecuencia, se seleccionó como indicador de la transición de flujo la amplitud de la banda de menor frecuencia que se puede resolver con el número de datos y el tiempo de muestreo utilizados; en el presente estudio, ésta corresponde a 0.39Hz.

En forma similar a la desviación estándar, la amplitud de la banda de frecuencia 0.39Hz, $P(0.39)$, crece abruptamente al producirse la transición de régimen de flujo. En este caso, la sensibilidad al ruido es menor ya que sólo interfieren señales de frecuencia cercana, siendo ésta la principal ventaja de dicha herramienta. Además, es una técnica relativamente fácil de implementar y estandarizar y los cálculos involucrados permiten su utilización en tiempo real con la capacidad de cálculo de una PC.

Dado que, en régimen pulsante, un aumento de la frecuencia de los pulsos causado por el aumento del flujo másico de alguno de los fluidos, provoca una disminución en $P(0.39)$ por corrimiento del pico característico hacia frecuencias más altas, si se desea utilizar este método como indicador de régimen, debe observarse una banda de frecuencias más amplia o el espectro completo.

Análisis Ra/S

En el caso del exponente de Hurst, H_u , parámetro obtenido a partir del análisis de las STFP con esta herramienta, se obtiene un valor máximo cuando se produce la transición de régimen de flujo. Se encontró que, para señales con ruido, la determinación de la transición de régimen de flujo es más precisa cuando se analizan las STFP como series de incrementos mientras que, para señales sin ruido, es preferible considerar las STFP como trayectorias.

Esta técnica permite determinar la transición de régimen de flujo en tiempo real y debido a que su estandarización es relativamente sencilla, puede ser utilizada por un operador no familiarizado con la teoría en la que se basa. Por presentar un máximo, la

relación de Hu vs. flujo másico de líquido (L) permite determinar la transición de régimen de flujo para una dada condición de operación sin necesidad de variar L . Sin embargo, no es útil para distinguir el régimen de flujo imperante en una dada condición. Por esta razón, sería recomendable el uso de esta herramienta en combinación con otra que describa un escalón en la transición de régimen.

Dimensión de correlación

Cuando se determina la transición de régimen de flujo pulsante-reptante utilizando la dimensión de correlación del atractor reconstruido a partir de las STFPs, la misma se identifica a través de la aparición de una zona de escalado en los gráficos $\ln(C_d(Rd))$ vs $\ln(Rd)$, que permite calcular este parámetro para STFP medidas con bajo nivel de ruido en régimen pulsante. Para el caso de una señal con ruido, la transición ocasiona un incremento de este parámetro pues el ruido modifica los resultados que se obtienen en régimen reptante. De todos modos, la transición puede determinarse con precisión. La principal desventaja de esta herramienta es el gran tiempo de cálculo que demanda, por lo cual la estandarización del método carece de sentido.

V.2. CONFECCION DE MAPAS DE FLUJO

Estas herramientas de diagnóstico no-convencionales se emplearon para confeccionar mapas de transiciones de régimen de flujo con rellenos de diferente mojabilidad y líquidos con características espumantes. A partir de los resultados obtenidos, pudo evaluarse además, la utilidad de las mismas en diferentes condiciones experimentales. En todas las condiciones examinadas, las cuatro herramientas estudiadas permitieron determinar la transición de régimen de flujo pulsante-reptante. Se encontró, además, coincidencia entre los resultados obtenidos a partir de dichas herramientas y las determinaciones llevadas a cabo por el método de inspección ocular.

V.2.1. EFECTO DE LA MOJABILIDAD DE LAS PARTICULAS Y DE LAS PROPIEDADES ESPUMANTES DEL LIQUIDO SOBRE LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO

Se determinaron transiciones de régimen de flujo pulsante-reptante en un RTB relleno con partículas hidrofílicas, de alúmina, y con mezclas de dichas partículas recubiertas con Teflón, a fin de tornarlas hidrofóbicas, y partículas sin recubrir. Se encontró que la presencia de relleno hidrofóbico en el lecho desplaza la transición de régimen de flujo hacia mayores flujos máxicos de gas y de líquido. Esta tendencia coincide cualitativamente con resultados informados en bibliografía para otro tipo de relleno hidrofóbico, partículas de vidrio siliconadas.

El desplazamiento de la transición de flujo es mayor a medida que aumenta la proporción de relleno hidrofóbico en el lecho. Sin embargo, a partir de una cierta proporción de relleno hidrofóbico en la mezcla, el desplazamiento se torna menos significativo.

Se estudió la influencia de las características espumantes de la fase líquida sobre la transición de régimen de flujo pulsante-reptante en un RTB relleno con una mezcla de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas de composición 50% (p/p).

Se observó que un aumento del carácter espumante del líquido, ocasionado por una mayor concentración de tensioactivo, tiene una influencia significativa sobre la transición de régimen de flujo pulsante-reptante. La tendencia encontrada coincide con datos experimentales determinados por otros autores en lechos conformados por un único tipo de relleno.

El uso de soluciones acuosas de detergente como fase líquida produce un efecto inverso al de utilizar rellenos hidrofóbicos, desplazando la transición de régimen de flujo a menores flujos máxicos de gas y líquido.

V.3. ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DEL REACTOR TRICKLE-BED PARA LA OXIDACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL: INFLUENCIA DE LA MOJABILIDAD DEL CATALIZADOR

Se encontró que el uso de catalizador hidrofóbico mejora sensiblemente la performance del RTB. Para algunas condiciones, la conversión de etanol obtenida en el RTB con catalizador hidrofóbico fue cercana al doble de la obtenida en el RTB con catalizador hidrofílico. Por otra parte, la dilución del lecho de catalizador hidrofóbico con soporte hidrofílico inerte no ocasionó un efecto apreciable en la performance del reactor.

La influencia de un aumento en el flujo másico de líquido resulta, en todos los casos, en una menor conversión de etanol debido fundamentalmente a la disminución en el tiempo de residencia del líquido. La variación del flujo másico de gas para los diferentes tipos de lecho no afecta significativamente la performance del reactor.

El análisis del efecto de la mojabilidad del catalizador sobre el comportamiento del RTB se profundizó mediante la formulación de un modelo matemático; el mismo permite abordar, a partir de un único enfoque, el estudio del comportamiento de este tipo de reactores con rellenos de distinta mojabilidad.

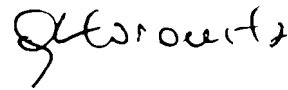
El modelo predice satisfactoriamente el significativo efecto de la mojabilidad del catalizador sobre la performance del reactor, como así también, la escasa influencia de la dilución del lecho con soporte hidrofílico inerte. Además, describe satisfactoriamente los efectos de los flujos másicos de gas y líquido sobre la conversión de etanol determinada experimentalmente.

A partir del análisis del modelo, se encontró que el principal efecto de emplear catalizador hidrofóbico es un aumento del área interfasial gas-sólido. A través de esta interfase se produce una transferencia de etanol y O_2 en forma más rápida, que conduce a incrementar la velocidad de reacción.

El aumento del área gas-sólido es relevante únicamente para altas velocidades de reacción, condiciones para las cuales la contribución de la zona “mojada” del catalizador a la reacción se hace despreciable por la baja transferencia de O_2 hacia el catalizador a través de las interfases gas-líquido-sólido. En consecuencia, la modificación de la performance del reactor al emplear un catalizador hidrofóbico es menos importante cuando se trabaja con

bajas concentraciones de etanol.

En forma global, es posible inferir, a partir de estos resultados, que el empleo de reactores trickle-bed para la oxidación catalítica de COVs en condiciones moderadas de operación podría resultar una alternativa atractiva para sustituir el uso de biofiltros en condiciones para las cuales estos últimos no resultan económicamente convenientes, como ocurre cuando las concentraciones de compuestos orgánicos son altas. En este sentido, sería recomendable extender la información experimental actual con el propósito de generalizar los resultados obtenidos en este trabajo a otros compuestos orgánicos generalmente empleados como contaminantes modelo, mezclas de estos compuestos y efluentes industriales.

Handwritten signature in black ink, appearing to read "M. J. Rosales".Handwritten signature in black ink, appearing to read "G. L. Ponce".

APENDICE 1

FLUJOS MASICOS DE LIQUIDO Y GAS EN LA TRANSICION DE REGIMEN DE FLUJO PULSANTE-REPTANTE PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS ESTUDIADOS

A.1.1

Sistema de fluidos: aire/agua.

Composición del lecho: 100% hidrofílico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	9.0	8.2	7.4	6.7	6.5

A.1.2.

Sistema de fluidos: aire/agua.

Composición del lecho: 25% hidrofóbico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	10.3	9.1	7.5	7.0	6.7

A.1.3.

Sistema de fluidos: aire/agua.

Composición del lecho: 50% hidrofílico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	11.9	9.4	8.4	7.8	7.3

A.1.4.

Sistema de fluidos: aire/agua.

Composición del lecho: 75% hidrofóbico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	11.3	9.9	8.4	8.0	7.5

A.1.5.

Sistema de fluidos: aire/solución de Tritón en agua 0.1 ppm.

Composición del lecho: 50% hidrofóbico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	8.9	8.2	7.3	7.3	6.6

A.1.6.

Sistema de fluidos: aire/solución de Tritón en agua 0.5 ppm.

Composición del lecho: 50% hidrofóbico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	8.6	7.8	7.2	7.1	6.4

A.1.7.

Sistema de fluidos: aire/solución de Tritón en agua 1 ppm.

Composición del lecho: 50% hidrofóbico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	8.5	6.0	5.5	5.5	5.1

A.1.8.

Sistema de fluidos: aire/solución de Tritón en agua 2 ppm.

Composición del lecho: 50% hidrofóbico.

G [kg/m ² s]	0.07	0.12	0.21	0.27	0.38
L [kg/m ² s]	4.7	4.7	4.5	4.5	4.3

APENDICE 2
CONVERSIONES DE ETANOL ALCANZADAS EN EL RTB PARA TODAS LAS
CONDICIONES ESTUDIADAS.

A.2.1.

Composición del lecho: 100% hidrofílico.

Masa de catalizador: 0.42 kg.

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.006	0.002	0.24	0.78
0.006	0.017	0.24	0.84
0.006	0.053	0.24	0.82
0.006	0.017	0.53	0.55
0.006	0.017	0.80	0.37
0.006	0.017	1.31	0.27
0.006	0.017	2.17	0.14
0.03	0.002	0.24	0.32
0.03	0.005	0.24	0.34
0.03	0.017	0.24	0.39
0.03	0.053	0.24	0.35
0.03	0.017	0.37	0.25
0.03	0.002	0.53	0.20
0.03	0.008	0.53	0.18
0.03	0.017	0.53	0.19
0.03	0.053	0.53	0.17
0.03	0.002	0.80	0.17
0.03	0.008	0.80	0.13
0.03	0.017	0.80	0.17
0.03	0.053	0.80	0.12

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.06	0.002	0.24	0.19
0.06	0.008	0.24	0.22
0.06	0.017	0.24	0.20
0.06	0.053	0.24	0.24
0.06	0.002	0.53	0.12
0.06	0.008	0.53	0.12
0.06	0.017	0.53	0.15
0.06	0.053	0.53	0.11
0.06	0.002	0.80	0.05
0.06	0.008	0.80	0.09
0.06	0.017	0.80	0.07
0.06	0.053	0.80	0.06
0.12	0.002	0.24	0.13
0.12	0.008	0.24	0.12
0.12	0.017	0.24	0.15
0.12	0.053	0.24	0.20
0.12	0.002	0.53	0.07
0.12	0.008	0.53	0.07
0.12	0.017	0.53	0.07
0.12	0.053	0.53	0.08
0.12	0.002	0.80	0.03
0.12	0.008	0.80	0.05
0.12	0.017	0.80	0.07
0.12	0.053	0.80	0.06

A.2.2.

Composición del lecho: 100% hidrofóbico.

Masa de catalizador: 0.45 kg.

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.006	0.017	0.24	0.90
0.006	0.017	0.53	0.69
0.006	0.017	0.80	0.54
0.006	0.017	1.31	0.40
0.006	0.017	2.17	0.25
0.03	0.005	0.24	0.56
0.03	0.008	0.24	0.56
0.03	0.017	0.24	0.62
0.03	0.053	0.24	0.60
0.03	0.017	0.37	0.44
0.03	0.002	0.53	0.27
0.03	0.017	0.53	0.35
0.03	0.053	0.53	0.27
0.03	0.017	0.80	0.27
0.03	0.053	0.80	0.32
0.06	0.002	0.24	0.39
0.06	0.017	0.24	0.46
0.06	0.053	0.24	0.46
0.06	0.002	0.53	0.23
0.06	0.017	0.53	0.25
0.06	0.053	0.53	0.27

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.06	0.002	0.80	0.11
0.06	0.017	0.80	0.16
0.06	0.053	0.80	0.19
0.12	0.002	0.24	0.32
0.12	0.017	0.24	0.35
0.12	0.053	0.24	0.37
0.12	0.002	0.53	0.11
0.12	0.017	0.53	0.16
0.12	0.053	0.53	0.16
0.12	0.002	0.80	0.09
0.12	0.017	0.80	0.11
0.12	0.053	0.80	0.10

A.2.3.

Composición del lecho: 50% hidrofóbico.

Masa de catalizador: 0.45 kg.

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.006	0.001	0.24	0.86
0.006	0.002	0.24	0.85
0.006	0.005	0.24	0.89
0.006	0.008	0.24	0.91
0.006	0.017	0.24	0.90
0.006	0.053	0.24	0.83
0.006	0.017	0.53	0.69
0.006	0.017	0.80	0.53
0.006	0.017	1.30	0.40
0.006	0.053	1.30	0.32
0.006	0.017	2.00	0.25
0.006	0.053	2.00	0.23
0.006	0.017	3.02	0.17
0.03	0.005	0.24	0.62
0.03	0.008	0.24	0.59
0.03	0.017	0.24	0.61
0.03	0.053	0.24	0.59
0.03	0.017	0.38	0.43
0.03	0.005	0.53	0.35
0.03	0.017	0.53	0.37
0.03	0.053	0.53	0.36

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.03	0.005	0.80	0.28
0.03	0.017	0.80	0.25
0.03	0.053	0.80	0.25
0.12	0.017	0.24	0.32
0.12	0.017	0.53	0.17
0.12	0.053	0.53	0.15
0.12	0.017	0.80	0.10

A.2.4.

Composición del lecho: 25% hidrofóbico.

Masa de catalizador: 0.22 kg.

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.006	0.002	0.24	0.69
0.006	0.005	0.24	0.67
0.006	0.017	0.24	0.68
0.006	0.053	0.24	0.63
0.006	0.017	0.53	0.39
0.006	0.017	0.80	0.26
0.006	0.017	1.31	0.24
0.006	0.017	2.00	0.13
0.03	0.002	0.24	0.38
0.03	0.017	0.24	0.36
0.03	0.053	0.24	0.39
0.03	0.017	0.53	0.08
0.03	0.017	0.80	0.04
0.03	0.017	1.30	0.01
0.06	0.017	0.24	0.25
0.06	0.017	0.53	0.13

A.2.5.

Composición del lecho: 50% hidrofóbico.

Masa de catalizador: 0.22 kg.

Cf [kmol/m ³]	G [kg/m ² s]	L [kg/m ² s]	Conversión de etanol
0.006	0.017	0.24	0.59
0.006	0.053	0.24	0.61
0.006	0.017	0.53	0.34
0.006	0.017	0.80	0.26
0.03	0.017	0.24	0.34
0.03	0.017	0.53	0.14
0.03	0.017	0.80	0.12
0.06	0.24	0.017	0.22

APENDICE 3

CORRELACIONES UTILIZADAS PARA ESTIMAR LOS PARAMETROS EMPLEADOS EN EL MODELADO DEL PROCESO DE OXIDACION DE ETANOL EN UN RTB RELLENO CON PARTICULAS DE DIFERENTE MOJABILIDAD.

A.3.1.1. Retención dinámica de líquido. Correlación de Rangwala y col. (1990).

$$\epsilon_{ld} = A \cdot Fi_l^{0.33} + B \cdot Fr_l^{0.5}$$

$$Fr_l = \frac{u_l^2}{g \cdot d_p}$$

$$Fi_l = \frac{Fr_l}{Re_l}$$

A y B dependen de la proporción de relleno hidrofóbico. Los valores utilizados se muestran en la siguiente tabla.

% de relleno hidrofóbico	Coefficiente A	Coefficiente B
0	7.50	0
25	5.13	0.72
50	3.13	1.28
100	0.80	1.51

A.3.1.2. Retención estática de líquido. Correlación de Mersmann (1972)

$$Bn = \frac{\rho_l \cdot g}{\sigma_l \cdot a_p^2}$$

$$\epsilon_{ls} = 3.7 \cdot 10^{-2} \cdot Bn^{-0.07}$$

A.3.1.3. Retención total de líquido.

$$\varepsilon_l = \varepsilon_{ls} + \varepsilon_{ld}$$

A.3.2.1. Area interfásial líquido-gas para catalizador hidrofóbico y mezclas de catalizador hidrofóbico y soporte hidrofílico inerte, a_{gl} . Correlaciones de Rangwala y col. (1990)

-Para relleno 100% hidrofóbico y 50% hidrofóbico:

$$a_{gl}[\text{m}^2/\text{m}^3] = (0.0751 + 0.029 \cdot L) \cdot a_p$$

-Para relleno 25% hidrofóbico:

$$a_{gl}[\text{m}^2/\text{m}^3] = 0.35 \cdot a_p$$

$$[a_p] = \text{m} ; [L] = \text{kg}/\text{m}^2\text{s}$$

A.3.2.2 Area interfásial líquido-gas, para relleno hidrofílico. Correlación de Fukushima y Kusaka (1977).

$$a_{gl}[\text{m}^2/\text{m}^3] = \left(1 - \frac{\varepsilon_l}{b}\right) \cdot \frac{3.9 \cdot 10^{-3}}{d_p} \left(\frac{d_p}{d_L}\right)^{-2} \text{Reel}^{0.4} \pi^{-0.1}$$

donde

$$d_{pe} = \frac{2}{3} \cdot d_p \cdot \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b}$$

$$\text{Reel} = \frac{u_l \cdot \rho_l \cdot d_{pe}}{\mu_l}$$

$$\pi = \frac{a_p}{d_p^2}$$

A.3.3.1. Coeficiente de difusión de O₂ en agua, D_{O₂-l}. Correlación de Wilke (1949).

$$D_{O_2-l} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (\varphi_{H_2O} \cdot M_{H_2O})^{0.5} \cdot T}{\mu_l \cdot \bar{V}_{O_2}^{0.6}}$$

$$\varphi_{H_2O} = 2.6$$

$$[\bar{V}] = \text{mol/cm}^3; [\mu_l] = \text{centipoise}$$

$$[T] = \text{K}; [D] = \text{cm}^2/\text{s}$$

A.3.3.2. Coeficiente de difusión del O₂ en vapor de agua. Según datos obtenidos del International Critical Tables. El valor obtenido es aproximado porque corresponde a la difusión de vapor de agua en aire.

$$D_{O_2-g} [\text{cm}^2/\text{s}] = 0.22 \cdot \left(\frac{T}{273.15\text{K}} \right)^{1.75} \cdot \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^2}{\text{P} \cdot \text{s}}$$

A.3.4.1. Coeficiente de transferencia de materia líquido gas en el film líquido para O₂ según correlación de Fukushima y Kusaka (1977).

$$k_{lg} [\text{m/s}] = \frac{D_{O_2-l}}{a_{gl}} \cdot \left(1 - \frac{\epsilon_l}{\epsilon_b} \right) \cdot \frac{2}{d_p^2} \cdot \left(\frac{a_p}{d_p} \right)^{0.2} \cdot \text{Re}_l^{0.73} \cdot \text{Re}_g^{0.2} \cdot \left(\frac{\mu_l}{\rho_l \cdot D_{O_2-l}} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{d_p}{d_L} \right)^{0.2}$$

A.3.4.2 Coeficiente de transferencia de materia gas líquido del lado del gas, k_{gl}, para el O₂. Correlación de Rangwala y col. (1990).

$$k_{gl} [\text{m/s}] = \frac{R \cdot T}{P} \cdot 6 \cdot G \cdot (a_p \cdot d_p)^{-1.7} \cdot \text{Re}_g^{-0.3} \cdot \text{Sc}_g^{-\frac{2}{3}}$$

A.3.5.1. Coeficiente de transferencia de materia gas-sólido, k_{gs} , para el O_2 . Correlación de Dwivedi y col. (1977).

$$k_{gs}[\text{m/s}] = 1.1068 \text{Re}_g^{-0.72} \frac{u_g}{\epsilon_b \text{Sc}_g^2} \quad \text{Re}_g < 10$$

$$[u_g] = \text{m/s}$$

A.3.6.1. Coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido, k_{ls} , para el O_2 . Correlación de Lafiti (1988).

$$k_{ls}[\text{m/s}] = 1.2 \cdot \frac{D_{O_2-l}}{d_p \cdot \text{Fw}} \cdot \text{Re}_l^{0.533} \cdot \text{Sc}_l^{0.333}$$

A.3.7.1 Factor de mojado de las partículas del lecho hidrofílico. Correlación de Mills y Dudukovic (1981).

$$\text{Fw} = 1 - \exp \left[-1.35 \cdot \text{Re}_l^{0.333} \cdot \text{Fr}_l^{0.235} \cdot \text{We}_l^{-0.17} \cdot \left(\frac{a_p \cdot d_p}{\epsilon_b} \right)^{-0.11} \right]$$

A.3.7.2 Factor de mojado de las partículas del lecho hidrofóbico. Correlación de Alicilar y col. (1994).

$$\text{Fw} = 7789.28 \cdot \epsilon_l^{4.36}$$

Todas las magnitudes involucradas están expresadas en el sistema internacional de unidades, salvo aquellas indicadas especialmente.

Las propiedades físicas de los líquidos puros y de los solventes que fueron necesarias para las correlaciones, se obtuvieron de International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology y del Manual del Ingeniero Químico de Perry (Ed. 5^{ta} y 7^{ma}).

NOMENCLATURA

a	área interfásial, m^2/m^3
a_p	área externa de las partículas, $6.w.4/(\rho_p.d_p)$, m^2/m^3
b	coeficiente estequiométrico
c, c'	dimensión del espacio de fases
C	concentración, $kmol/m^3$
Cf	concentración de etanol en la solución de alimentación, $kmol/m^3$
d_c	dimensión de correlación
d	diámetro, m
D	coeficiente de difusión, m^2/s
D_{ax}	coeficiente de dispersión axial, m^2/s
D_{ef}	coeficiente de difusión efectivo, m^2/s
Dim	dimensión del mínimo subespacio que contiene al atractor
F_D	parámetro definido por la ecuación (IV-18)
Fw	eficiencia de mojado, $a_s/a_{particulas}$
f	frecuencia, s^{-1}
Fr	número de Froude, $u^2/(g.d_p)$
Fi	número de película, Fr/Re
g	aceleración de la gravedad, $9.8 m/s^2$
G	flujo másico de gas, kg/m^2s
Ga	número de Galileo, $d_p^3 \rho^2 g \epsilon_b^3 / \mu^2 (1-\epsilon_b^3)$

H	constante de Henry, $(\text{kmol}/\text{m}^3)_{\text{gas}}/(\text{kmol}/\text{m}^3)_{\text{líquido}}$
He	función de Heaviside, $y \geq 0 \Rightarrow \text{He}(y) = 1$ $y < 0 \Rightarrow \text{He}(y) = 0$
Hu	exponente de Hurst
J(f)	transformada de Fourier
Kgl	coeficiente global de transferencia de materia gas-líquido, s^{-1}
k	coeficiente pelicular de transferencia de materia, m/s
k_{ef}	constante cinética efectiva de la reacción, $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s}) (\text{m}^3/\text{kmol})^{0.5}$
k_i	constante cinética intrínseca de la reacción, $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s}) (\text{m}^3/\text{kmol})$
L	flujo másico de líquido, $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$
L_L	longitud del lecho, m
m	orden de reacción
M	masa molecular, kg/kmol
n	orden de reacción
P	presión, N/m^2
Pe	número de Peclet, $\text{Pe} = u \cdot d_p / D_{\text{ax}}$
P(0.39)	amplitud de la banda de frecuencia 0.39 Hz en el espectro de potencias de Fourier
Q	caudal volumétrico, m^3/s
R	conjunto de los números reales
R	constante de los gases, $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{K}\cdot\text{kmol}$
Ra	rango de la STFP
Re	número de Reynolds, $\rho \cdot u \cdot d_p / \mu$

Rd	radio del entorno utilizado en el cálculo de d_c
S	desviación estándar de la STFP
Sc	número de Schmidt, $\mu/(\rho.D)$
T	temperatura, K
t	tiempo, s
u	velocidad superficial, m/s
	velocidad de reacción, kmol/kg.s
\bar{v}	velocidad de reacción promedio a lo largo del reactor, kmol/kg.s
V	volumen del reactor, m ³
\bar{V}	volumen molar a la temperatura de ebullición, m ³ /mol
w	masa de catalizador por unidad de volumen de reactor, kg/m ³
We	número de Weber, $\rho.u^2/\sigma.a_p$
	conversión de etanol
z	posición axial en el reactor, m

Subíndices

e	etanol
f	alimentación
g	gas
gl	gas-líquido del lado del gas
gls	interfase gas-líquido-sólido
gs	interfase gas-sólido

h	relleno hidrofílico
H ₂ O	agua
	inicial
L	lecho
l	líquido
ls	interfase líquido-sólido
lg	gas-líquido del lado del líquido
m	máxima alcanzada
O ₂	oxígeno
p	partícula
s	superficie del catalizador
sal	salida del sistema

Letras griegas

α	exponente en la ecuación (II-26)
β	exponente en la ecuación (II-26)
Δ	intervalo de muestreo, s
ϵ_b	porosidad del lecho, m ³ /m ³
ϵ_l	retención de líquido, m ³ /m ³
ϵ_{ld}	retención dinámica de líquido, m ³ /m ³
ϵ_{ls}	retención estática de líquido, m ³ /m ³
δ	pérdida de carga, Newton/m ³

ϕ	módulo de Thiele
γ	coeficiente definido en la ecuación (II.3)
λ	factor de corrección definido en la Fig. IV.1.30
μ	viscosidad, Pa.s
η	factor de efectividad
θ	función observable
Θ	serie temporal
ρ	densidad, kg/m ³
σ	tensión superficial, N/m
υ	coeficiente estequiométrico
ω	vector en el espacio de fases
ψ	factor de corrección definido en la Fig. IV.1.30

BIBLIOGRAFIA

- Al-Dahhan M.H., Dudukovic M.P., Catalyst Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors at High Pressure, *Chem. Eng. Sci.*, 50, 15, pag. 2377 (1995).
- Al-Dahhan M.H., Larachi F., Dudukovic M.P., Laurent A., High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review, *I&EC Res.*, 36, pag. 3292 (1997).
- Al Hyek N., Dore M., Oxidation of Phenols in Water by Hydrogen Peroxide on Alumina Supported Iron, *Water Res.*, 24, pag. 973 (1990).
- Alicilar A., Biçer A., Murathan A., The Relation Between Wetting Efficiency and Liquid Holdup in Packed Columns. *Chem. Eng. Comm.*, 128, pag. 95 (1994).
- Attou A., Ferschneider G., A two-fluid model for flow regime transition in gas-liquid trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Science*, 54, pag.5031 (1999).
- Baker G. L., Gollub J. P., 5ta Ed., *Chaotic Dynamics an Introduction*. Cambridge University Press. U.S.A. (1990).
- Baldi G., Gianetto A., Sicardi S., Specchia V., Mazzarino I., Oxidation of Ethyl Alcohol in Trickle Bed Reactors: Analysis of the Conversion Rate, *Can. J. Chem. Eng.*, 63, pag. 62 (1985).
- Barth R., Pitchai R., Anderson R.L., Verykios X.E.. Thermal Desorption-Infrared Study of Carbon Monoxide Adsorption by Alumina-Supported Platinum, *Journal of Catalysis*, 116, pag. 61 (1989).
- Béziat J.C., Besson M., Gallezot P., Durécu S., Catalytic Wet Air Oxidation on a Ru/TiO₂ Catalyst in a Trickle-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, pag. 1310 (1999).
- Borup M.B., Ashcroft C.T., An Advanced Oxidation Process Using Hydrogen Peroxide and Heterogeneous Catalyst, *Proc. Ind. Waste Conf.*, 47, pag. 301 (1992).
- Cassanello M.C., *Caracterización Fluidodinámica de Reactores Trifásicos de Lecho Fijo*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina (1992).
- Cassanello M.C., Larachi F., Marie M., Guy Ch., Chaouki J., Experimental Characterization of the Solid Phase Chaotic Dynamics in Three-Phase Fluidization. *I&EC Res.*,34, pag. 2971 (1995).

- Cassanello M.C., Cukierman A.L., Martinez O.M., General Criteria to Analyze the Role of Mass Transfer and Hydrodynamics in Trickle-Bed Reactors. *Chem. Eng. Technol.* 19, pag. 410 (1996).
- Colombo A.J., Baldi G., Sicardi S., Solid-Liquid Contacting Effectiveness in Trickle-Bed Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 31 pag. 1101 (1976).
- Charpentier J.C., Favier M., Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Non-Foaming Hydrocarbons, *AIChE Journal*, 21, pag. 1213 (1975).
- Chehbouni A., Chaouki J., Guy C., Klvana D., Characterization of the Flow Transition between Bubbling and Turbulent Flow, *I&EC Res.*, 33, pag. 1889 (1994).
- Chen S., Chuang K.T., Simultaneous Methanol Removal and Destruction from Wastewater in a Trickle-Bed Reactor. *Can. J. Chem. Eng.* 70, pag. 727 (1992).
- Chou T.S., Worley F.L. Jr., Luss D., Transition to Pulsed Flow in Mixed-Phase Cocurrent Downflow Through a Fixed Bed. *I&EC Proc. Des. Dev.*, 16, 3, pag. 424 (1977).
- Chuang K.T., Cheng S., Tong S., Removal and Destruction of Benzene, Toluene, and Xylene from Wastewater by Air Stripping and Catalytic Oxidation, *I&EC Res.*, 31, pag. 2466 (1992).
- Devanathan N., Dudukovic M.P., Lapin A., Lubbert A., Chaotic Flow in Bubble Column Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 50, 16, pag. 2661 (1995).
- Daw C.S.; Lawkins W.F.; Downing D.J.; Clapp N.E., Chaotic characteristics of a complex gas-solid flow, *Phys. Rev. A*, 41, pag. 1179 (1990).
- Drahos J., Bradka F., Puncochar M., Fractal Behavior of Pressure fluctuations in a Bubble Column, *Chem. Eng. Sci.*, 47, pag. 4069 (1992).
- Dudukovic M.P., Larachi F., Mills P.L., Multiphase Reactors – Revisited, *Chem. Eng. Sci.*, 54, pag. 1975 (1999).
- Dwivedi P.N., Upadhyay S., *I&EC Proc. Des. Dev.*, 16, pag. 157 (1977).
- El-Hisnawi A.A., Dudukovic M.P., Mills P.L., Trickle-Bed Reactors: Dynamic Tracer Test, Reaction Studies, and Modeling of Reactor Performance, *ACS Symp. Series*, 195, pag. 431 (1982).

- Ellenberger J., Krishna R., Counter-Current Operation of Structurated Catalytically Packed Distillation Columns: Pressure Drop, Holdup and Mixing, *Chem. Eng. Sci.*, 54, pag. 1339 (1999).
- Fan L.T., Kang Y., Neogi D., Yashima M., Fractal analysis of fluidized particle behavior in liquid-solid fluidized beds, *AIChE J.*, 39, pag. 513 (1993).
- Fan L.T., Neogi D., Yashima M., Nassar R., Stochastic analysis of a three-phase fluidized bed: fractal approach, *AIChE J.*, 36, pag. 1529 (1990).
- Feder J., *Fractals*, Plenum Press, New York (1988).
- Franca F., Acikgoz M., Lahey R. Jr., Clause A., The Use of Fractal Techniques for Flow Regime Identification, *Int. J. Multiphase Flow*, 17, 4, pag. 545 (1991).
- Fortuny A., Ferre C., Bengoa C., Font J., Fabregat A., Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant. *Catal. Today*, 24, pag. 79 (1995).
- Fukushima S., Kusaka K., Interfacial Area and Boundary of Hydrodynamic Flow Region in Packed Column with Cocurrent Downward Flow, *J. Chem. Eng. Japan*, 10, pag. 468 (1977).
- Gianetto A., Silveston P.L., *Multiphase Chemical Reactors*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, EEUU (1986).
- Gianetto A., Specchia N., Trickle-Bed Reactors. State of Art and Perspectives, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 13/14, pag. 3197 (1992).
- Golodets G.I., *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*. Elsevier, New York (1983).
- Goto S., Saikawa K., Gaspillo P.D., Mass Transfer and Holdup in Gas-Liquid Cocurrent Flow Packed Beds Containing Water-Repellent Particles, *Can. J. Chem. Eng.*, 69, pag. 1344 (1991).
- Goto S., Mabuchi K., Oxidation of Ethanol in Gas-Liquid Cocurrent Upflow and Downflow Reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, 62, pag. 865 (1984).
- Grassberger P., Procaccia I., Measuring the strangeness of strange attractors, 9, pag. 189, *Physica D* (1983a).
- Grassberger P., Procaccia I., Estimation of the Kolmogorov Entropy from a Chaotic Signal. *Phys. Rev. A*, 28, 4, pag. 2591 (1983b).

- Haure P.M., Hudgins R.R., Silveston P.L., Investigation of SO₂ Oxidation Rates in Trickle-Bed Reactors Operating at Low Liquid Flow Rates, *Can. J. Chem. Eng.*, 70, pag. 600 (1992).
- Helwick J.A., Dillon P.O., McCready M.J., Time Varying Behavior of Cocurrent Gas-Liquid-Solid Flows in Packed Beds, *Chem. Eng. Sci.*, 47, pag. 3249 (1992).
- Hochman J.M., Effron E., Two-Phase Cocurrent Downflow in Packed Beds, *I&EC Fundamentals*, 8, pag. 63 (1969).
- Hofmann H., *Conf. Chem. Reaction Eng.*, 6, Ghent, Belgium (1979).
- Holub R.A., Dudukovic M.P., Ramachandran P.A., Pressure Drop, Liquid Holdup, and Flow Regime Transition in Trickle Flow, *AIChE Journal*, 39, pag. 302 (1993).
- Hong J., Ladisch M.R., Tsao G.T., Vapor-Liquid Equilibria of the Water-Ethanol System at Low Alcohol Concentrations, *J. Chem. Eng. Data*, 26, pag. 305 (1981).
- Huang T., Kang B., Naphtalene Hydrogenation Over Pt/Al₂O₃ Catalyst in a Trickle Bed Reactor, *I&EC Res.*, 34, pag. 2349 (1995).
- Hurst H.E., Long-term storage capacity of reservoirs. *Trans. Am. Soc. Civil Engrs.*, 116, pag. 770 (1951).
- Iliuta I., Larachi F., The Generalized Slit model: Pressure Gradient, Liquid Holdup and Wetting Efficiency in Gas-Liquid Trickle-Flow, *Chem. Eng. Sci.*, 54, pag. 5039 (1999).
- International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Mc Graw-Hill, Ney York (1933).
- Khadilkar M.R., Wu Y.X., Al-Dahhan M.H., Dudukovic M.P., Colakyan M., Comparison of Trickle-Bed and Upflow Reactor Performance at High Pressure: Model Predictions and Experimental Observations, *Chem. Eng. Sci.*, 51,10, pag. 2139 (1996).
- Larachi F., Iliuta I., Grandjean B.P.A., Onset of Pulsing in Trickle Beds: Evaluation of Current Tools and State-of-the-art Correlation. *Can. J. Chem. Eng.*, 77, pag. 751 (1999).
- Larachi F., Cassanello M., Laurent A., Gas-Liquid Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors at Elevated Pressures. *I&EC Res.* 37, pag. 718 (1998).
- Latifi M.A., Laurent A., Storck A., *Chem. Eng. J.*, 38, pag. 47 (1988).

- Latifi M. A., Naderifar A., Midoux N., Le Méhauté A., Fractal Behaviour of Local Liquid-Solid Mass Transfer Fluctuations at the Wall of a Trickle-Bed Reactor. *Chem. Eng. Sci.* 49, 22, pag. 3823 (1994).
- Lemcoff N.O., Cukierman A.L., Martínez O.M., Effectiveness Factor of Partially Wetted Catalyst Particles: Evaluation and Application to the Modeling of Trickle Bed Reactors. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30, 3, pag. 393 (1988).
- Levec J., Smith J.M., Oxidation of acetic acid solution in a trickle-bed reactor. *AIChE J.*, 22, pag. 159 (1976).
- Levec J., Herskowitz M., Smith J.M., An active catalyst for the oxidation of acetic acid solutions. *AIChE J.*, 22, pag. 919 (1976).
- Levenspiel O., *The Chemical Reactor Omnibook*, 5ta Ed., OSU Book Stores Inc., Corvallis, Oregon, EEUU (1996).
- Luo D., Treatment of High Concentration Organic Industrial Wastewater by Ozonic Catalytic Oxidation., *Water Treat.*, 4, pag. 73 (1989).
- Llano, J.J., Rosal, R., Sastre, H., Díez V. F., Determination of Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors by a Reaction Method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, pag. 2616 (1997).
- Mandelbrot B., *Los Objetos Fractales*, 3ra Ed, pag. 18, Tusquets Editores, Barcelona, España (1993).
- Mandelbrot B.B.; Wallis J.R., Robustness of the rescaled range R/S in the measurement of noncyclic long run statistical dependence. *Water Res. Res.*, 5, pag. 967 (1969).
- Martínez, O.M., Cassanello M.C., Cukierman A.L., Three-Phase Fixed Bed Catalytic Reactors: Application to Hydrotreatment Processes. *Trends in Chem. Eng.*, 2, pag. 393 (1994).
- Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., Catalytic Abatement of Water Pollutants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, pag. 309 (1998).
- Mersmann A., *Verfahrenstechnik*, 6, pag. 203 (1972).
- Mills P.L., Dudukovic M.P., Evaluation of Liquid-Solid Contacting in Trickle Bed Reactor by Tracer Methods. *AIChE J.* 27, pag. 893 (1981).
- Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B., Wet Air Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pag. 2 (1995).

- Moon F.C., *Chaotic and Fractal Dynamics*, Willey Interscience, New York, pag. 53 (1992).
- Morsi B.I., Midoux N., Charpentier J.C., *Flow Patterns and Some Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming, Nonfoaming, and Viscous Organic Liquids*, *AIChE Journal*, 14, pag. 357 (1978).
- Ng K.M., *A Model for Flow Regime Transitions in Cocurrent Down-flow Trickle-bed Reactors*, *AIChE Journal*, 32, pag. 115 (1986).
- Packard N.H., Crutchfield J.P., Farmer J.D., Shaw R.S., *Geometry From a Time Series*. *Phis. Rev. Let.*, 45, pag. 712 (1980).
- Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6ta Ed., McGraw Hill, New York, EEUU (1984).
- Perry R.H., Chilton C.H., *Chemical Engineers Handbook*, 5th edn., Mc Graw Hill, New York (1973).
- Pintar A., Bercic G., Levec J., *Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Aqueous Phenol Solutions in a Trickle-Bed Reactor*, *Chem. Eng. Sci.*, 52, pag. 4143 (1997).
- Pintar A., Levec J., *Catalytic oxidation of phenol aqueous solutions: a kinetic investigation*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, pag. 3070 (1994).
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., *Numerical Recipes in Fortran*, 2da Ed., Cambridge Unuversity Press, New York, EEUU (1992).
- Ramachandran P.A., Smith J.M., *Effectiveness Factors in Trickle-Bed Reactors*. *AIChE J.*, 25, pag. 538 (1979).
- Ramachandran P.A., Chaudhari R.V., *Three-Phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, EEUU (1983).
- Rangwala H.A., Otto F.D., Wanke S. E., Chuang K.T., *Mass Transfer in Trickle-Bed Column Packed with a Mixture of Hydrophobic and Hydrophilic Spheres*, *Can. J. Chem. Eng.*, 68, pag. 237 (1990).
- Rangwala H.A., Wanke S.E., Otto F.D., *Preparation, Characterization and Activity of Wet-Proofed Pt/Silicalite Catalysts*, *Can. J. Chem. Eng.*, 72, pag. 296 (1994).
- Sharma R.K., Zhou B., Tong S., Chuang K.T., *Catalytic Destruction of Volatile Organic Compund Using Supported Platinum and Palladium Hydrophobic Catalysts*, *I&EC Res.*, 34, pag. 4310 (1995).
- Sie S.T., *Dutch Patent application No 9400206* (1994).

- Specchia V., Baldi G., Pressure Drop and Liquid Holdup for Two-Phase Cocurrent Flow in Packed Beds. *Chem. Eng. Sci.*, 32, pag. 515 (1977).
- Spivey J.J., Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *I&EC Res.*, 26, pag. 2165 (1987).
- Stevens W.H., Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes, *Pat. Can.* 907 292 (15/8/1972).
- Takens F., *Lecture Notes in Mathematics*, Springer: New York, pag. 898 (1981).
- Tosun G., A Study of Cocurrent Downflow of Nonfoaming Gas-Liquid Systems in a Packed Bed. 1. Flow Regimes: Search for a Generalized Flow Map, *I&EC Process Des. Dev.*, 23, pag. 29 (1984).
- Tsochatzidis N.A., Karabelas A.J., Properties of Pulsing Flow in a Trickle-Bed, *AIChE Journal*, 41, 11, pag. 2371 (1995).
- Tukac V., Hanika J., The Effect of Mass Transfer on the Oxidation of Ethanol in a Trickle-Bed Reactor, *Int. Chem. Eng.*, 29, 1, pag. 177 (1989).
- Tukac V., Hanika J., Catalytic Wet Oxidation of Substituted Phenols in the Trickle Bed Reactor, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 71, pag. 262 (1998).
- van den Bleek C.M.; Schouten J.C., Deterministic chaos: a new tool in fluidized bed design and operation, *Chem. Eng. J.*, 53, pag. 75 (1993).
- van Hasselt B.W., Lindenbergh D.J., Caliz H.P., Sie S.T., Van Den Bleek, The Three-Levels-of-Porosity Reactor. A Novel Reactor for Countercurrent Trickle-Flow Processes, *Chem. Eng. Sci.*, 52, pag. 3901 (1997).
- Villermaux J., Future Challenges for Basic Research in Chemical Engineering, *Chem. Eng. Sci.*, 48, pag. 2525 (1993).
- Watson P.C., Harold M.P., Rate Enhancement and Multiplicity in a Partially Wetted and Filled Pellet: Experimental Study, *AIChE Journal*, 40, 1, pag. 97 (1994).
- Wilke C. R., *Chem. Eng. Prog.* 45, pag. 218 (1949).