La Plata, Abril 2010

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

CLARISA MOCCIARO

TESIS presentada para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA FACULTAD DE INGENIERÍA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

CLARISA MOCCIARO

DIRECTOR: GUILLERMO F. BARRETO CO-DIRECTOR: OSVALDO M. MARTINEZ

TESIS

PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA FACULTAD DE INGENIERÍA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

A Mabel y Pedro

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi enorme gratitud a Guillermo Barreto y Osvaldo Martínez por todo el trabajo dedicado a dirigir esta Tesis, alimentándola de ideas y ayudándome en su concreción.

A Agustina por hacer agradables todas las horas de trabajo compartidas.

A Javier Mariani y a Sergio Keegan por su ayuda

Mis agradecimientos al Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su financiamiento económico.

A mis amigos por su apoyo y compañía.

A mi familia por su contención y aliento.

A Francisco por ser mi confidente y estar presente desde que surgió la idea de realizar esta Tesis.

Clarisa Mocciaro



FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

ÍND	DICE		i
ÍND	DICE DE	FIGURAS	xv
ÍND	DICE DE	TABLAS	xxxiii
CAF	PITULO	1. INTRODUCCIÓN	1
PAI REA	RTE 1: ACTO	DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN RES TRICKLE-BED	11
CAF	PITULO	2. REVISIÓN DE REACTORES TRICKLE-BED	13
2.1	Carac	cterísticas generales de los reactores trickle-bed	15
2.2	Fluid	odinámica de los reactores trickle-bed	17
	2.2.1	Regímenes de flujo	18
	2.2.2	Distribución de fluidos en el lecho	21
		2.2.2.1 Distribución de líquido: escala del lecho	22
		2.2.2.2 Distribución de líquido: escala de la partícula	25
2.3	Mode	elos de reactores trickle-bed	34
2.4	Parár	netros fluidodinámicos y de transporte	38
	2.4.1	Retención y saturación líquida	38
	2.4.2	Áreas de transferencia de masa	41

		2.4.2.1 Área interfacial líquido-sólido	41
		2.4.2.2 Área líquido dinámico-líquido estanco	42
		2.4.2.3 Área interfacial líquido-vapor	43
	2.4.3	Transporte de materia	43
		2.4.3.1 Coeficiente de transferencia de masa vapor-sólido	43
		2.4.3.2 Coeficiente de transferencia de masa gas-interfase líquido-vapor	44
		2.4.3.3 Coeficiente de transferencia de masa líquido-interfase líquido-vapor	44
		2.4.3.4 Coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido	45
		2.4.3.5 Coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico-líquido estanco	45
2.5	Conc	lusiones	46

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CORTES DE C4

3.1	Introd	lucción	51
3.2	Gener cortes	calidades de los procesos de hidrotratamiento de de C ₄	52
	3.2.1	Aspectos generales del proceso	52
	3.2.2	Catalizador	55
	3.2.3	Unidades de reacción industriales: tipos de reactores y condiciones operativas	56
	3.2.4	Estudio cinético	57
3.3	Sisten	na idealizado	59

49

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED ÍNDICE

3.4	Resolución de balances en una pastilla para régimen límite y catalizadores idealmente selectivos	61
	para regiment innite y catalizadores idealitente selectivos	
	3.4.1 Formulación con 1BE en exceso	62
	3.4.1.1 Resolución del sistema de ecuaciones	68
	3.4.1.2 Sin hidrogenación de 1BE	69
	3.4.1.3 Sin presencia de BY en el sistema	70
3.5	Resultados del análisis en el interior de la pastilla	72
3.6	Conclusiones	77
APÉN	IDICE A. FORMULACIÓN CON HIDROGENO EN EXCESO	79
A.1	Introducción	81
A.2	Sistema compuesto por 1BE	81
A.3	Sistema compuesto por BD y 1BE	86
	A.3.1 Restricciones para x _{H2,I} y x _{H2,II}	92
A.4	Restricciones para la formulación con 1BE en exceso	93
	A.4.1 Sistema compuesto por BD y 1BE	93
CAPÍ	TULO 4. ANÁLISIS DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA	
EN L	AS REGIONES DE LÍQUIDO ESTANCO	97
4.1	Introducción	99
4.2	Descripción general del modelo e identificación de parámetros	99
4.3	Revisión bibliográfica	104

	4.3.1	Modelos empleados para el análisis de la información experimental	109
	4.3.2 [°]	Métodos de regresión de los datos experimentales	111
	4.3.3	Análisis y discusión de resultados	113
4.4	Mode	elo geométrico para la región estanca	124
	4.4.1	Discusión de los parámetros del modelo geométrico	126
4.5	Mode	elo geométrico: Balances de materia	131
	4.5.1	Planteo general para un trazador en un equipo de flujo continuo	133
	4.5.2	Modelo geométrico para las regiones estancas	137
	4.5.3	Modelo elemental para las regiones estancas	140
	4.5.4	Resolución de las ecuaciones de balance para líquido dinámico con mezcla perfecta y flujo pistón	142
		4.5.4.1 Modelo de flujo: mezcla perfecta	142
		4.5.4.2 Modelo de flujo: flujo pistón	144
	4.5.5	Relación entre el modelo geométrico y el modelo elemental para las regiones estancas	147
4.6	Comj y los	paración entre el coeficiente surgido del modelado datos de literatura	149
4.7	Mode en la	elado estacionario de la transferencia de masa región estanca	150
	4.7.1	Estimación de Sh _{ies} y discusión de resultados	152
	4.7.2	Estimación de Sh _{ds} y Sh _{des}	158
	4.7.3	Correlaciones para Sh _{des} y Sh ^C _{des}	163
4.8	Conc	lusiones	167

CAP	ÍTULO	5. EFECTO DE LO	S VOLÚMENES DE LÍQUIDO	
ESTA	ANCO	EN LA VELOCIDA	D DE REACCIÓN OBSERVADA	169
5.1	Intro	lucción		171
5.2	Plant	eo general		171
5.3	Sistema con una única reacción		173	
	5.3.1	Modelo de dos zor	nas	173
	5.3.2	Modelo de una zona		175
	5.3.3	Análisis general er	n el interior de la pastilla	175
	5.3.4	Definición del siste	ema	176
	5.3.5	Expresión cinética	de primer orden	178
		5.3.5.1 Comparaci	ón entre ambos modelos	178
	5.3.6	Expresión cinética	de tipo potencial	181
		5.3.6.1 Expresión o	cinética de segundo orden	181
		5.3.6.1.1	Estimación aproximada de k _{des}	182
		5.3.6.1.2	Estimación de k _{des} con el modelo geométrico	182
		5.3.6.1.3	Comparación entre ambos modelos	184
		5.3.6.2 Expresión o	cinética de orden cero	185
5.4	Reacciones en serie de primer orden: $A \rightarrow B \rightarrow C$		187	
	5.4.1	Análisis en el inter para las reacciones	rior de la pastilla s en serie	187
	5.4.2	Expresiones de ba	lance	188
	5.4.3	Estimación de los	coeficientes de transferencia de masa	189

	5.4.4 Comparación entre ambos modelos	190
5.5	Crítica a la estimación de los parámetros del modelo de dos zonas en bibliografía	194
5.6	Conclusiones	197

CAPÍTULO 6. APLICACIÓN DEL MODELADO DE LA TRANSFERENCIADE MASA EN LOS VOLÚMENES DE LÍQUIDO ESTANCO EN EL PROCESO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CORTES DE C₄ 199

6.1	Introducción	201
6.2	Sistema de estudio	201
6.3	Modelos de una y dos zonas	203
6.4	Sistema compuesto por BD y 1BE	204
	6.4.1 Procedimiento de cálculo	205
	6.4.2 Análisis de resultados	208
6.5	Sistema compuesto por BY, BD y 1BE	216
6.6	Conclusiones	217

CAPÍTULO 7. EFECTO DE LAS ZONAS SECAS DE LA PASTILLA EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN OBSERVADA PARA EL SISTEMA DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE C₄ 219

7.1	Introducción	221
7.2	Sistema de estudio	222
7.3	Desarrollo del modelo de pastilla parcialmente mojada	224
	7.3.1 Formulación de los balances de masa en cada zona	227

		de la pastilla parcialmente mojada	
		7.3.1.1 Zona mojada	227
		7.3.1.2 Zona seca	228
7.4	Deter	minación de los parámetros del sistema	229
	7.4.1	Estimación del área líquido-vapor	229
	7.4.2	Evaluación del área interfacial líquido-vapor, a _{LV} , en función de la saturación líquida	231
7.5	Proce	dimiento de cálculo	233
7.6	Análi	sis de resultados	237
	7.6.1	Efecto del caudal de gas	243
	7.6.2	Efecto de la velocidad superficial del líquido	245
	7.6.3	Efecto de la presión parcial de hidrógeno	248
	7.6.4	Efecto de la volatilidad de los hidrocarburos	255
7.7	Efecto	o de la estimación del área interfacial líquido-vapor	257
7.8	Conc	lusiones	258

APÉNDICE B. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO ALTERNATIVO DEL PROCESO DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA 261

B.1 Procedimiento de cálculo alternativo	263
--	-----

CAPÍTULO 8. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS ZONAS SECAS DE LA PASTILLA EN LA CONVERSIÓN DEL 1BE 265 Introducción 8.1 267 8.2 Sistema de estudio 267 8.3 Desarrollo del modelo del reactor 268 8.4 Procedimiento de cálculo 270 8.5 Análisis de resultados 271 Efecto de la presión parcial de hidrógeno 8.5.1 276 Efecto de los coeficientes cinéticos 8.5.2 279 8.6 Conclusiones 281

NOMENCLATURA

283

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL 293

CAPÍTULO 9. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN UNA PASTILLA CATALÍTICA. ANÁLISIS DE ANTECEDENTES 295

9.1Introducción2979.2Antecedentes generales2979.3Planteo del problema de difusión-reacción299

9.4	Modelo unidimensional (cilindro generalizado)	304	
9.5	Comportamiento a bajas velocidades de reacción	309	
9.6	Conclusiones	313	
CAP	ITULO 10. DESARROLLO DEL PROBLEMA DE CCIÓN-DIFUSIÓN EN UNA PASTILLA CATALÍTICA		
A AI	TAS VELOCIDADES DE REACCIÓN	315	
10.1	Introducción	317	
10.2	Comportamiento a altas velocidades de reacción	317	
	10.2.1 Regiones lisas	320	
	10.2.2 Aristas	325	
	10.2.3 Generalización y restricciones en el uso de las ecuaciones (14e, f) y (15)	329	
	10.2.4 Evaluación de $ω(θ)$	332	
	10.2.5 Formulación para régimen asintótico	333	
	10.2.6 Ajuste del parámetro σ	334	
10.3	Revisión de resultados previos	335	
10.4	Análisis de resultados	343	
10.5	Conclusiones	344	
CAP	CAPITULO 11. MODELO UNIDIMENIONAL GENERAL 347		

11.1	Introducción	349
11.2	Modelo geométrico unidimensional general	349

	11.2.1 Funciones A(x) y $a_m(x)$		354
	11.2.1.1	Modelo 1: A(x)= exp (2 $c_1 x - c_2 c_2 x^2$) y $a_m(x)=1$	354
	11.2.1.2	Modelo 2: A(x)= exp (c ₁ x) y $a_m(x)=1$	357
	11.2.1.3	Modelo 3: $a_m(x) = \exp(2 c_1 x - c_2 c_2 x^2) y A(x) = 1$	357
	11.2.1.4	Modelo 4: Modelo de Difusividad Variable (MDV)	358
11.3	Término de tercer o para el MDV	orden a bajas velocidades de reacción	361
11.4	Solución numérica	para MDV	362
11.5	Conclusión		363

CAPÍTULO 12. ESTUDIO DE LOS LÍMITES DE APLICACIÓN DEL

MOD	MODELO CG Y VALIDACIÓN DEL MODELO MDV	
12.1	Introducción	367
12.2	Comportamiento del error del modelo CG	367
12.3	Altura infinita	377
12.4	Análisis de la estrella: variación de la extensión de las puntas	385
12.5	Análisis de la pastilla trilobular con tres agujeros (3L-3H): variación del tamaño de los agujeros	390
12.6	Análisis del cilindro con cuatro agujeros (4H): variación del tamaño de los agujeros internos	392
12.7	Resultados del modelo cg con σ^{M} , σ^{M2} y σ^{M3}	394
12.8	Selección de D(x) para el MDV	395
12.9	Conclusiones	397

APÉNDICE C. RESULTADOS DEL MODELO CG PARA AQUELLAS PASTILLAS CUYOS PARÁMETROS Γ Y γ ESTÁN CORRELACIONADOS		401
C.1	Introducción	403
C.2	Máximo error del modelo CG a H finita	403
C.3	Conclusiones	405
NOM	IENCLATURA	407
CAPÍ	TULO 13. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	415
REFE	RENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	425

ÍNDICE DE FIGURAS

PARTE 1: DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

CAPÍTULO 2

Figura 2.1	Esquematización de los regímenes de flujo en función	19
	de las velocidades superficiales de gas y líquido.	
Figura 2.2	Valores probables de la eficiencia de mojado externo en	29
	función del número de Reynolds, Re _L .	
Figura 2.3	Esquema de un reactor trickle-bed alimentado con una	31
	corriente líquida de hidrocarburos (HC) y una corriente	
	gaseosa de H ₂ , con regiones de líquido estanco en la	
	superficie exterior de la pastilla.	

Figura 3.1	Esquema global de reacciones.	54
Figura 3.2	Esquematización de los perfiles de concentración de	61
	BY, BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el	
	caso de 1BE en exceso.	

Figura 3.3	Esquematización de los perfiles de concentración de BY, BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el caso de 1BE en exceso sin hidrogenación de 1BE.	70
Figura 3.4	Esquematización de los perfiles de concentración de BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el caso de 1BE en exceso.	71
Figura 3.5	Flujos totales de BD, H_2 y 1BE en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^L , para las condiciones detallas en la Tabla 3.1.	74
Figura 3.6	Cociente entre los flujos totales del 1BE y BD (N_{1BE}/N_{BD}) en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para las condiciones detallas en la Tabla 3.1.	76
Figura 3.7	Flujo total de BD (N_{BD}) y cociente entre los flujos de 1BE y BD (N_{1BE}/N_{BD}) en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para distintas presiones parciales de H ₂ (p_{H2}).	76
Figura 3.8	Cociente entre los flujos de 1BE y BD (N_{1BE}/N_{BD}) en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para distintos valores del coeficiente cinético del BD, k_{BD} .	77

APÉNDICE A

Figura A.1	Esquema de los perfiles del 1BE e H ₂ en el interior de la	82
	pastilla, para el caso de H ₂ en exceso.	
Figura A.2	Esquema de los perfiles del BD, 1BE e H_2 en el interior	87
	de la pastilla, para el caso de H2 en exceso.	

Figura 4.1	Esquematización de las zonas de líquido en la	100
	superficie de la pastilla, y de los procesos de transporte	
	en la fase líquida.	
Figura 4.2a	Esquematización de los procesos de transporte en la	102
	fase líquida para el modelo heterogéneo o de dos	
	zonas, para una pastilla catalítica.	
Figura 4.2b	Esquematización de los procesos de transporte en la	104
	fase líquida para el modelo homogéneo o de una zona.	
Figura 4.3	Valores de Sh [*] (ecuación (4)) en función de Re _L =p _L v _L d _P /	119
	μ_{L} .	
Figura 4.4	Valores de retención estanca y residual	124
	correspondientes a los trabajos indicados en Tablas 4.1	
	y 4.2.	

Figura 4.5	Región estanca en forma de anillo pendular.	125
Figura 4.6.	Valores f _e en función de H _e , predichos mediante la ecuación (11), para Nc=6 y Nc=7.	129
Figura 4.7	$f_d/f_e vs H_d/H_e para H_e=0.02$. $f_e obtenidos de la ecuación(11) con Nc=6, Ht obtenido de la correlación de Rao ycol., (1983), f_w de la correlación de Herskowitz, (1981).f_d=f_w-f_e y H_d=H_t-H_e.$	131
Figura 4.8	Modelo geométrico: representación esquemática de medio anillo pendular para la región estanca.	133
Figura 4.9	Volumen de líquido estanco con forma de placa plana.	149
Figura 4.10a	Sh _{ies} versus Da, para H _e = $0.06 \text{ y v}_{\text{L}}$ = $1 \ 10^{-2}$, $1 \ 10^{-3} \text{ y} \ 1 \ 10^{-4}$ (m/s).	155
Figura 4.10b	Sh _{ies} versus Da, para H _e = $0.004 \text{ y } \text{v}_{\text{L}} = 1 \ 10^{-2} \text{ y } 1 \ 10^{-4} \text{ (m/s)}.$	156
Figura 4.10c	Sh _{ies} versus Da, para v _L =1 10 ⁻² (m/s), parametrizado con H _e .	156
Figura 4.11a	Superficie de concentración en la región estanca, con condición de contorno de concentración nula sobre la superficie de la pastilla.	157

Figura 4.11b	Superficie de concentración en la región estanca, para Da=5.	157
Figura 4.11c	Superficie de concentración en la región estanca, con condición de contorno de flujo constante sobre la superficie de la pastilla.	158
Figura 4.12.	Diagrama de bloques del procedimiento para obtener k _{ds}	16 0
Figura 4.13a.	Sh _{des} vs. Da para H _e =0.06 y d _P = 1 mm, parametrizado con v _L = 1 10 ⁻³ m/s.	162
Figura 4.13b.	Sh _{des} vs. Da para H _e =0.06 y v _L =1 10^{-3} m/s, parametrizado con d _P .	162
Figura 4.13c	Sh _{des} vs. Da para d _P =3 mm y v _L =1 10 ⁻³ (m/s), parametrizado con H _e .	163
Figura 4.14a.	Ajuste de Sh _{des} con la correlación dada por la ecuación (85), para H _e =0.03, d _P =3 mm.	165
Figura 4.14b.	Ajuste de Sh _{des} con la correlación dada por la ecuación (85), para H _e =0.02, d _P =3 mm.	165
Figura 4.15a.	Ajuste de Sh ^C _{des} con la correlación dada por la ecuación (86), para H _e =0.03 y d _P =3 mm.	166

Figura 4.15b. Ajuste de Sh_{des}^{C} con la correlación dada por la ecuación 166 (86), para H_{e} =0.02 y d_{p} =3 mm.

- Figura 5.1Representación del líquido dinámico y del líquido174estanco, y de los procesos de transferencia de masa enlos mismos.
- Figura 5.2a \overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z} vs. h (módulo de Thiele), para d_P=3 mm y v_L=1179 10^{-3} m/s.
- **Figura 5.2b** $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ vs. h (módulo de Thiele), para d_p=3mm y H_e 180 =0.03.
- **Figura 5.2c** $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ vs. h (módulo de Thiele), para H_e=0.03 y v_L=1 10⁻ 180 ³m/s.
- Figura 5.3Error de la aproximación de k_{des} en función del módulo184de Thiele, h^L , para $H_e=0.03$ y $v_L=1$ 10^{-3} (m/s).
- Figura 5.4Cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función del módulo de Thiele, h^L,185para d_p=3 mm, v_L=1 10⁻³ m/s y H_e =0.03, 0.02.
- Figura 5.5 \overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z} en función del módulo de Thiele, h^L, para, v_L=1186 10^{-3} m/s, d_p=3mm y H_e =0.02.

- Figura 5.6a $\epsilon_{\rm B}$ (ecuación (20)) versus h₂, con C^L_B =0, para d_P=3 mm, 191 $v_{\rm L}$ =1 10⁻³ m/s y H_e =0.03.
- **Figura 5.6b** $\epsilon_{\rm B}$ (ecuación (20)) versus h₂, con C^L_B/C^L_A =0.5, para d_p=3 192 mm, v_L=1 10⁻³ m/s y H_e =0.03.
- Figura 5.6c $\epsilon_{\rm B}$ (ecuación (20)) versus $h_{2'}$ con $C_{\rm B}^{\rm L}/C_{\rm A}^{\rm L}$ =1, para $d_{\rm P}$ =3193mm, $v_{\rm L}$ =1 10⁻³ m/s y $H_{\rm e}$ =0.03.
- Figura 5.7 $\epsilon_{\rm B}$ (ecuación (20)) versus h_2 , con $C_{\rm B}^{\rm L}$ =0, para un espesor194de capa catalítica de 1 10^{-5} m, $d_{\rm P}$ =3 mm, $v_{\rm L}$ =1 10^{-3} (m/s) yH_e =0.03.
- Figura 5.8 \overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z} en función del módulo de Thiele, h, para d_p=3196mm, H_e=0.03 y v_L=1 10^{-3} m/s.

CAPÍTULO 6

Figura 6.1	Flujos del BD, 1BE e H_2 en función de x_{BD}^L , con y sin	209
	resistencia a la transferencia de materia externa.	

Figura 6.2Cociente $N_{1BEtotal}/N_{BD}$ en función de x_{BD}^{L} , con y sin209resistencia a la transferencia de materia externa.

Figura 6.3	Flujos del BD, 1BE, H ₂ y cociente N _{1BEtotal} /N _{BD} en función	210
	de x ^L _{BD} , para el modelo de una y dos zonas,	
	correspondientes al caso base.	
Figura 6.4	$\chi_{_{1BE}}$ (ecuación (7)) en función de x^L_{BD} , para el caso base.	212
Figura 6.5	Sh_{des}^{C} , Sh_{des}^{BD} , Sh_{des}^{N} , Sh_{ds} y Sh_{ls} en función de x_{BD}^{L} ,	212
	para el caso base.	
Figura 6.6	Flujos molares del H ₂ , BD y 1BE para el modelo de una	213
	zona y para cada zona del modelo de dos zonas,	
	estanca y dinámica, en función de x_{BD}^{L} , para el caso	
	base.	
Figura 6.7	$\chi_{_{1BE}}$ (ecuación (7)) en función de x_{BD}^{L} para tres valores	214
	de la presión parcial de H ₂ : 1, 3 y 5 Kg/cm².	
Figura 6.8	χ_{1BE} (ecuación (7)) en función de x_{BD}^{L} para $k_{BD}=1~10^{7}$, 1	215
	10^{6} (caso base), 5 10^{5} y 1 10^{5} mol/ (m ³ s).	
Figura 6.9	χ_{1BE} en función de x_{BD}^{L} , para $v_{L}=5 \ 10^{-3}$, 1 10^{-3} , 5 10^{-4} y 1	216
	10^{-4} m/s.	
Figura 6.10	χ _{1BE} (ecuación (7)) en función de en función de p _{H2}	217
	(Kg/cm ²) para k_{BY} =1 10 ⁶ , 1 10 ⁵ (caso base) y 1 10 ⁴ mol/(m ³ s)	

Figura 7.1	Perfiles de las fracciones molares de los hidrocarburos	225
	y del hidrogeno en las películas líquidas y gaseosas.	
Figura 7.2	Esquema de una pastilla esférica en un elemento de	232
	volumen del reactor	
Figura 7.3	Flujos del BD y del 1BE en las zonas seca y mojada de la	239
	superficie de la pastilla, y flujos totales de ambas	
	especies, N_{BD}^{t} y N_{1BE}^{t} , para el caso base, en función de	
	la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} .	
Figura 7.4	$x_{H2,S}^k / y_{BD,S}^k$ en ambas zonas de la pastilla, seca (k=s) y	241
	mojada (k=w), en función de la fracción molar del BD	
	en el seno del líquido, x_{BD}^{L} .	
Figura 7.5	Fracción molar del H2 en la superficie de la zona seca	241
	$x^{s}_{H2,S}$, fracción molar del H ₂ cuando se consume el BD,	
	$x_{H2,I}$, y fracción molar del H_2 cuando se consume el	
	1BE, $x_{H2,II}$, en función de x_{BD}^{L} .	
Figura 7.6	$\mathrm{N_{1BE}}/\mathrm{N_{BD}}$ evaluado en la zona seca ($\mathrm{N_{1BE}^{s}}/\mathrm{N_{BD}^{s}}$),	242
	mojada (N_{1BE}^{w} / N_{BD}^{w}) y el valor correspondiente a los	
	flujos totales N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} , en función de x_{BD}^{L} .	

Figura 7.7	Flujos del BD y del 1BE en cada zona de la pastilla, seca y mojada, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para G= 4 10 ⁻² y 4 10 ⁻¹ Kg/ (m ² s) (caso base).	243
Figura 7.8	N ^t _{1BE} , N ^t _{BD} y N ^t _{1BE} / N ^t _{BD} en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x^{L}_{BD} , para G= 4 10 ⁻² y 4 10 ⁻¹ Kg/ (m ² s) (caso base).	244
Figura 7.9	Flujos del BD, en cada zona de la pastilla, seca y mojada, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para v_{L} = 5 10 ⁻³ , 1 10 ⁻³ y 5 10 ⁻⁴ m/s.	245
Figura 7.10	Flujos del 1BE, en cada zona de la pastilla, seca y mojada, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para v_{L} = 5 10 ⁻³ , 1 10 ⁻³ y 5 10 ⁻⁴ m/s.	246
Figura 7.11	Flujos totales del BD y 1BE, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para $v_{L}=5 \ 10^{-3}$, 1 10 ⁻³ y 5 10 ⁻⁴ m/s.	247
Figura 7.12	N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para v_{L} = 5 10 ⁻³ , 1 10 ⁻³ y 5 10 ⁻⁴ m/s.	248
Figura 7.13	N_{1BE}^{s} y N_{1BE}^{w} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de Hidrógeno, p _{H2} , 1, 3 y 5 Kg/cm ²	249

Figura 7.14	N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión	250
	parcial de Hidrógeno, p _{H2} = 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².	
Figura 7.15a	N_{BD}^{w} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión	251
	parcial de hidrógeno, p _{H2} = 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².	
Figura 7.15b	N^{s}_{BD} y N^{t}_{BD} en función de x^{L}_{BD} , para tres valores de la	251
	presión parcial de hidrógeno, p _{H2} = 1, 3 (caso base) y 5	
	Kg/cm ² .	
Figura 7.16a	N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la	253
	presión parcial de hidrógeno, p _{H2} , 1, 3 (caso base) y 5	
	Kg/cm ² .	
Figura 7.16b	(Zoom de la Figura 7.16a) N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de	253
	x ^L _{BD} , para tres valores de la presión parcial de	
	hidrógeno, p _{H2} = 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².	
Figura 7.17a	N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para v_{L} =5 10 ⁻³ m/s, y p_{H2} =	254
	1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm ² .	
Figura 7.17b	(Zoom de la Figura 7.17a) N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de	254
	x_{BD}^{L} , para $v_{L}=5 \ 10^{-3}$ m/s, y $p_{H2}=1$, 3 (caso base) y 5	
	Kg/cm ² .	

Figura 7.18	N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} , y N_{1HE}^{t} / N_{HD}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para $v_{L}=1$	256
	10^{-3} m/s y p _{H2} =3 Kg/cm ² .	
Figura 7.19	$(1 - f_w)N_{1BE}^s / N_{1BE}^t$, $(1 - f_w)N_{1HE}^s / N_{1HE}^t$, $(1 - f_w)N_{BD}^s / N_{BD}^t$ y $(1 - f_w)N_{HD}^s / N_{HD}^t$ en función de x_{BD}^L y x_{HD}^L .	256
Figura 7.20	N ^t _{BD} , N ^t _{1BE} y N ^t _{1BE} / N ^t _{BD} , calculados con la ecuación (14) y con la correlación de Fukushima y Lusaka (1977), en función de x ^L _{BD}	258

Figura 8.1	x ^L _{BD} en función del tiempo de residencia, θ (s), sin	271
	resistencias a la transferencia de materia externa y para	
	$v_{L} = 2.97 \ 10^{-2} \text{ m/s} \ (f_{w} = 1).$	

- Figura 8.2 ξ_{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, sin272resistencias a la transferencia de materia externa y para v_L = 2.97 10^{-2} m/s (fw=1).
- Figura 8.3 x_{BD}^{L} vs. θ (seg), para v_{L} = 2.97 10^{-2} m/s (f_w=1), v_{L} = 5 10^{-3} 274 m/s (f_w=0.985), v_{L} = 5 10^{-3} m/s (considerando f_w=1) y v_{L} = 1 10^{-3} m/s (f_w=0.713).
| Figura 8.4 | ξ_{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm de BD en el lecho, para v_L = | 274 |
|-------------|--|-----|
| | 2.97 10^{-2} m/s (f _w =1), v _L = 5 10^{-3} m/s (f _w =0.985) y v _L = 5 10^{-3} | |
| | $m/s (con f_w=1)$. | |
| Figura 8.5 | ξ _{1BE} (ecuación (8)), en función de las partes por millón | 275 |
| | del BD en el lecho, para v_L = 5 10^{-3} m/s (f _w =0.985) y v_L = 1 | |
| | $10^{-3} \text{ m/s} (f_w = 0.713)$. | |
| Figura 8.6 | x_{BD}^{L} vs. θ (seg), para v_{L} = 5 10 ⁻³ m/s (f _w =0.985) y p _{H2} =1, 3, 5 | 277 |
| | Kg/cm ² . | |
| Figura 8.7 | ξ _{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, sin | 277 |
| | resistencias externas con p _{H2} =1, 3, 5 Kg/cm², y para | |
| | v_{L} = 2.97 10 ⁻² m/s (f _w =1) con p _{H2} = 3 Kg/cm ² . | |
| Figura 8.8 | ξ _{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, para | 278 |
| | $v_L = 5 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ (f _w =0.985) y $p_{H2} = 1$, 3, 5 Kg/cm ² . | |
| Figura 8.9 | ξ _{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, para v _L = | 279 |
| | 5 10 ⁻³ m/s (f _w =0.985) con p _{H2} =3 Kg/cm ² y v _L = 1 10 ⁻³ m/s | |
| | $(f_w=0.731) \operatorname{con} p_{H2}=1 \text{ Kg/cm}^2.$ | |
| Figura 8.10 | ξ _{1BE} (ec. (8)) vs. ppm del BD en el lecho, para el caso | 280 |
| | base, $k_{iso} = 2.5 \ 10^4 \ mol/(s \ m^3)$, y $k_{1BE} = 2.5 \ 10^6 \ mol/(s \ m^3)$. | |

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

CAPÍTULO 9

Figura 9.1	Sección transversal de una pastilla catalítica cilíndrica	299
	de diez agujeros (10H) de relación altura/radio	
	externo=1.6.	
Figura 9.2	Esquema de una pastilla 3D hipotética	300
Figura 9.3	Solución analítica del factor de efectividad, η, para una	309
	pastilla esférica (σ=2) y aproximaciones para bajos y	
	altos módulos de Thiele, Φ .	

CAPÍTULO 10

Figura 10.1	Región lisa. Sistema de coordenadas	320
Figura 10.2	Intersección de dos regiones planas	326
Figura 10.3	Intersección de dos regiones curvas	329
Figura 10.4	Intersección de tres regiones planas	332
Figura 10.5	Pastilla cilíndrica (4H) de altura H, radio externo b, con cuatro agujeros internos de radio a, corte transversal y	342
	vista 3D.	

CAPÍTULO 12

Figura 12.1	Error del modelo CG- Γ en función de $ 1-\gamma/\gamma^{\Gamma} $, para las	370
	formas geométricas de las Tablas 10.1, 10.2 y 10.3, del	
	Capítulo 10, y para distintas relaciones de aspecto de	
	las mismas: w=H/(H+b).	

Figura 12.2Gráfico de γ versus Γ . La línea continua es la relación371entre ambos parámetros, γ y Γ , del modelo CG:

$$\gamma=\frac{1}{3-2\Gamma}.$$

- Figura 12.3a γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b)373para el cilindro con ocho lóbulos (8L)
- **Figura 12.3b** γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) 373 para el cilindro trilobular con tres agujeros (3L-3H)
- Figura 12.3c γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b)374para el cilindro circular con cuatro agujeros (4H)
- **Figura 12.3d** γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) 374 para el cilindro circular con siete agujeros (7H)
- **Figura 12.3e** γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) 375 para el cilindro circular con diez agujeros (10H)
- **Figura 12.3f** γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) 375 para el cilindro con cuatro agujeros modificado (4HM)

Figura 12.3g	γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b)	376
	para el cilindro circular con siete agujeros triangulares	
	(7H-triangulares)	
Figura 12.3h	γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b)	376
	para la estrella (Star 1)	
Figura 12.4	Errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 en	382
	función de w, para la pastilla 7H.	
Figura 12.5a	Error de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 versus Φ ,	384
	para 3L-3H en w=1.	
Figura 12.5b	Error de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 versus Φ ,	385
	para Star 1 en w=1.	
Figura 12.6	Sección transversal de las estrellas: Star 1, Star 2, Star 3	386
	y Star 4, donde R es la distancia desde el centro de la	
	estrella al extremo de la misma.	
Figura 12.7	Sección transversal de los 3L3H.	390
Figura 12.8	Esquema de la sección transversal para las tres pastillas	392
	4H.	

ÍNDICE DE TABLAS

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

PARTE 1: DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1Condiciones operativas, propiedades, coeficientes y73datos cinéticos.

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1	Condiciones Operativas y Técnicas experimentales.	106
Tabla 4.2	Resumen de los criterios de análisis empleados en los trabajos estudiados.	115
Tabla 4.3	Condiciones empleadas en la simulación de las regiones de líquido estanco.	154
Tabla 4.4	Parámetros de la correlación de Sh ^C _{des} para H _e =0.02 y H _e =0.03.	164

CAPÍTULO 5

Tabla 5.1Condiciones empleadas en el análisis de la velocidad177de reacción observada.

CAPÍTULO 6

Tabla 6.1	Condiciones operativas, propiedades, coeficientes y	202
	datos cinéticos	

CAPÍTULO 7

Tabla 7.1	Propiedades, condiciones operativas, coeficientes y	223
	parámetros cinéticos.	
Tabla 7.2	Sumario de las correlaciones usadas.	229
Tabla 7.3	Sumario de los valores estimados de a_{LV} para v_{G} =3.11	231
	10^{-2} m/s.	

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

CAPÍTULO 9

Tabla 9.1Máximas diferencias relativas (Δ) entre un cilindro de299diez agujeros (10H) de relación altura/radioexterno=1.6 y un cilindro sólido circular de relaciónaltura/radio=1.7.

Tabla 9.2Diferentes secciones transversales de pastillas; y=a/b;312(*): valor obtenido con evaluación numérica, (**):expresión aproximada.

CAPÍTULO 10

Tabla 10.1	Sección transversal de pastillas multilobulares; y=a/b,	338
	w=H/(H+b)	
Tabla 10.2	Sección transversal de pastillas con múltiples agujeros; y=a/b, w=H/(H+b)	339
Tabla 10.3	Pastillas con formas variadas; y=a/b, w=H/(H+b)	340

CAPÍTULO 12

Tabla 12.1	Pastillas multilobulares; w=H/(b+H) ; y=a/b.	377
Tabla 12.2	Pastillas con múltiples agujeros y estrella; w=H/(b+H); y=a/b.	378
Tabla 12.3	Parámetros propios de la pastilla 8L y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w	379
Tabla 12.4	Parámetros propios de la pastilla 3L-3H y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w	380

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED ÍNDICE DE

Tabla 12.5	Parámetros propios de la pastilla 4H y errores de los	380
	modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas	
	adimensionales w	
Tabla 12.6	Parámetros propios de la pastilla 7H y errores de los	380
	modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas	
	adimensionales w	
Tabla 12.7	Parámetros propios de la pastilla 10H y errores de los	381
	modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas	
	adimensionales w	
Tabla 12.8	Parámetros propios de la pastilla 4HM y errores de	381
	los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales w	
Tabla 12.9	Parámetros propios de la pastilla 7H-triangulares y	381
	errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para	
	distintas alturas adimensionales w	
Tabla 12.10	Parámetros propios de la pastilla Star 1 y errores de	382
	los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales w	
Tabla 12.11	Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla 7H	383
	en función de la altura adimensional w	

Tabla 12.12	Parámetros geométricos de las cuatro estrellas	386
	estudiadas y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y	
	MDV-A5, en w=1.	
Tabla 12.13a	Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla Star	388
	1 en función de la altura adimensional w .	
Tabla 12.13b	Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla Star	388
	2 en función de la altura adimensional w.	
Tabla 12.13c	Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla Star	388
	3 en función de la altura adimensional w.	
Tabla 12.13d	Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla Star	388
	4 en función de la altura adimensional w.	
Tabla 12.14	Parámetros propios de la pastilla Star 2 y errores de	389
	los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales w	
Tabla 12.15	Parámetros propios de la pastilla Star 3 y errores de	389
	los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales w	
Tabla 12.16	Parámetros propios de la pastilla Star 4 y errores de	389
	los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales w	
Tabla 12.17	Efecto de las características geométricas en 3L-3H	391

Tabla 12.18	Efecto de las características geométricas en 4H	393
Tabla 12.19	Error del modelo CG con los parámetros promediados, σ ^M , σ ^{M2} y σ ^{M3} para la pastilla 4H de la Tabla 12.2 a distintas alturas adimensionales w.	395
Tabla 12.20	Error del modelo MDV con las distintas alternativas para D(x) para la pastilla 3L-3H, a distintas alturas adimensionales w	396
Tabla 12.21	Error del modelo MDV con las distintas alternativas para D(x) para la pastilla 7H-triangulares, a distintas alturas adimensionales w.	396

APÉNDICE C

Tabla C.1	Parámetros propios de la pastilla RSSR y errores de	404
	los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales w	
Tabla C.2	Parámetros propios de la pastilla 7L-1H y errores de	404
	los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales w	
Tabla C.3	Parámetros propios de la pastilla 5LM-1H y errores	404
	de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas	
	alturas adimensionales	

Tabla C.4	Parámetros propios de la pastilla 7L-1HMatros y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para	404
Tabla C.5	Parámetros propios de la pastilla 3L y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimonsionales w	405
Tabla C.6	Parámetros propios de la pastilla 4L y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w	405

INTRODUCCIÓN

MENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

El análisis y diseño de reactores multifásicos es una de las áreas más intensamente estudiadas en la ingeniería de las reacciones químicas. Los reactores multifásicos, y en particular los de lecho fijo, con dos fases fluidas, son extensamente utilizados en la industria del petróleo, en plantas químicas y petroquímicas, en procesos biotecnológicos, en la formulación de productos de química fina y, especialmente en los últimos tiempos, en el tratamiento de efluentes industriales. En una revisión de este tipo de reactores Dudukovic y col. (2002) presentan numerosos procesos industriales donde se emplean los mismos. Los autores señalan, refiriéndose a reactores multifásicos en general, que "...la selección del tipo de reactor y su eficiencia en la operación impactan enormemente en los costos de todo el proceso".

Los reactores trickle-bed o de escurrimiento están compuestos por una fase líquida y una fase gaseosa fluyendo, en cocorriente descendente, a través de un lecho fijo de partículas catalíticas. Debido a ser un reactor catalítico multifásico con características hidrodinámicas complejas, en el cual se pueden identificar diversas etapas de transferencia de masa, que deben acoplarse con las reacciones catalíticas, el desarrollo de un modelo generalizado para el mismo presenta un grado significativo de dificultad. A pesar de haber un gran número de contribuciones en las cuales se estudian los reactores multifásicos de lecho fijo (la mayoría de las cuales han sido mencionadas por ejemplo en las revisiones de Mederos y col., 2009; Dudukovic y col., 2002; Saroha y Nigam, 1996), no existe un cuerpo completo de conocimiento que permita alcanzar un modelado confiable para los mismos. La razón puede encontrarse en la complejidad intrínseca del sistema, la diversidad de procesos y condiciones de trabajo que pueden identificarse y finalmente, aunque asociado a la investigación sobre los mismos, a la necesidad de emplear diferentes técnicas experimentales para su estudio.

En un reactor multifásico la evaluación de la velocidad de reacción observada constituye un aspecto de crucial significación. En particular, los reactores de escurrimiento presentan características propias que tornan especialmente

compleja la evaluación de la velocidad de reacción observada. Por una parte, la baja difusividad efectiva en el interior de los poros llenos de líquido conduce a que típicamente deba enfrentarse un problema de difusión-reacción en el medio poroso. Por otra parte, las características fluidodinámicas del sistema generan que el exterior de la partícula catalítica no presente condiciones uniformes, debido a las irregularidades del flujo de líquido sobre las partículas, incluso cuando la distribución de líquido en la sección perpendicular al flujo sea uniforme. Un aspecto distintivo de estos sistemas es que el mojado externo de las partículas no es uniforme, pudiendo distinguirse zonas con muy buena irrigación externa y otras con mala irrigación. Esta última condición puede deberse a dos razones. Por una parte, se reconocen zonas de líquido estanco (específicamente en los puntos de contacto del relleno); en este caso la superficie externa de la partícula está mojada, pero la velocidad del líquido sobre la misma es despreciable, lo que impacta directamente en los procesos de transporte. Por otra parte, se identifican zonas con un mojado muy pobre, donde prácticamente no hay líquido fluyendo y que comúnmente se reconocen como "zonas secas" de la partícula.

Estos problemas han sido tratados en la literatura, pero en forma parcial. Por otra parte, existen numerosas contribuciones orientadas a la simulación de reactores de escurrimiento, sin embargo, no se encuentra una absoluta correspondencia entre los estudios fluidodinámicos y su aplicación al modelado.

Por lo tanto, atendiendo a la complejidad planteada, a que no existe un cuerpo de conocimientos absolutamente confiable y a la importancia que tiene evaluar correctamente la velocidad de reacción observada en un modelo de reactor, se focalizaron las tareas en esta problemática a través de tres líneas de acción:

- 1- Evaluación e impacto de las zonas de líquido estanco sobre la velocidad de reacción observada.
- 2- Evaluación e impacto de las zonas secas de las pastillas sobre la velocidad de reacción observada.
- 3- Evaluación del problema de reacción-difusión en el interior de una pastilla catalítica tridimensional.

A continuación se realiza una breve descripción de las perspectivas de cada una de las líneas de acción.

Con relación a la distribución de líquido sobre la pastilla catalítica, la situación más frecuente ha sido que se divida la pastilla en dos zonas, una mojada, con pleno acceso del reactivo en fase líquida, y una seca por donde no se verifica acceso en fase líquida (Dietz y col., 2003). La utilización de tres zonas, incluyendo una de líquido estanco fue considerada en el modelado de reactores en algunos trabajos (Iliuta y Larachi, 2001; Rajashekharam y col., 1996). Sin embargo, se encuentran limitaciones en la estimación y empleo de los parámetros fluidodinámicos y de transporte representativos de las mismas, especialmente porque los estudios experimentales, y la interpretación de los mismos, suelen estar orientados a algunos estudios específicos y no se alcanza una consistencia adecuada entre diferentes fuentes de información. Con el objeto de explorar estas características fluidodinámicas al identificar las tres zonas de la pastilla catalítica, y especialmente para cuantificar su efecto en la velocidad de reacción observada, se originan las líneas de acción 1 y 2.

La tercera línea de acción se origina en que los reactores de escurrimiento emplean frecuentemente rellenos catalíticos de formas no convencionales, tales como pastillas con tres, cuatro o más lóbulos. Éstas, y una diversidad de otras formas ofrecidas por productores comerciales de catalizadores, tienden a incrementar la superficie externa específica del relleno, respecto a las formas tradicionales como la esfera o el cilindro circular. Para tales geometrías, como así también para las empleadas en reactores de lecho fijo con flujo monofásico, resulta necesario analizar el fenómeno de difusión-reacción en más de una dimensión espacial. El caso general es un problema tri-dimensional (3D). La magnitud de esta tarea en la simulación de un reactor conlleva a que los procedimientos de tipo numéricos aplicados a más de una dirección espacial resulten una alternativa poco viable. Ante esta situación, una opción válida es el empleo de modelos que reduzcan la dimensión espacial del problema. Con lo cual, bajo el objetivo de desarrollar modelos unidimensionales capaces de representar el problema de reacción-difusión en una pastilla tridimensional de forma arbitraria y validar su empleo, se genera la línea de acción 3.

El tipo de estudios mencionados previamente en las tres líneas de acción requieren, en alguna etapa de su desarrollo, definir un sistema cinético

específico. En este sentido se han llevado a cabo dos políticas. Por una parte emplear reacciones catalíticas genéricas, sin una identificación precisa de un dado proceso, lo que permite llevar a cabo estudios de tipo paramétrico en amplios rangos de las variables. Por las características y necesidades de cada línea de acción este enfoque se empleó siempre en la línea de acción 3 y en casos puntuales de la línea 1. Por otra parte, se definió un sistema específico que es la purificación de 1-buteno en una corriente de C4 mediante hidrogenación catalítica selectiva. Este sistema se aplicó en las líneas 1 y 2. La elección de este proceso se debe a diversas razones. Por una parte, por un interés del grupo de trabajo, ya que es una temática que se ha desarrollado durante un largo tiempo, tanto académicamente como por la vinculación con la empresa que lleva a cabo este proceso en un reactor trickle-bed en el Polo Petroquímico de Ensenada. Por otra parte, presenta un desafío técnico de gran interés por las propias características del proceso. El sistema de reacciones es complejo, ya que el número de reacciones es alto pero bajo cierta óptica pueden realizarse ciertas simplificaciones. Los hidrocarburos intervinientes son relativamente volátiles en las condiciones típicas de trabajo, lo que constituye un aspecto distintivo del sistema que ha sido escasamente estudiado en forma sistemática. En la actualidad se posee amplia información cinética, conociéndose que para los catalizadores comerciales empleados actualmente la velocidad de reacción es muy alta, lo que conduce a la existencia de severas restricciones debido a la transferencia de materia. Finalmente, y por los requerimientos del proceso, se debe alcanzar una alta conversión de los contaminantes, dienos y acetilénicos, minimizándose la reacción por hidrogenación e hidro-isomerización del compuesto deseado, 1-buteno, por lo que la selectividad es un aspecto crítico del proceso (Ardiaca, 2002).

ESTRUCTURA DE LA TESIS

En acuerdo con la descripción previa se ha llevado a cabo la estructuración de la Tesis en dos partes. La primera parte comprende las líneas de acción 1 y 2, la cual abarca los Capítulos 2 a 8. Primeramente se realiza en el Capítulo 2 una revisión bibliográfica de los reactores trickle-bed, focalizando en sus características fluidodinámicas. Por otra parte, dado que en el desarrollo de las líneas de acción 1 y 2 se empleará como ejemplo el proceso específico de

hidrogenación selectiva de un corte C_4 , en el Capítulo 3 se abordarán diversos aspectos de este sistema. Finalmente, las líneas de acción 1 y 2 se desarrollarán en los Capítulos 4 a 6 y 7 a 8, respectivamente. La segunda parte comprende la línea de acción 3, abarcando los Capítulos 9 a 12. El Capítulo 13 está destinado a las Conclusiones Generales. A continuación se describe someramente el contenido de cada capítulo.

En el Capítulo 2 se revisan las principales características y aplicaciones de los lechos rellenos catalíticos con flujo bifásico descendente. Se discuten conceptos fluidodinámicos, primeramente se revisan las características generales de los regímenes de flujo, y luego la distribución de los fluidos en el lecho. Se analizan los modelos que han sido empleados en los estudios de reactores trickle-bed. A partir de la revisión se identifican parámetros fluidodinámicos y de transporte, y se realiza una revisión de los mismos.

En el Capítulo 3 se describe el proceso de hidrogenación selectiva de una corriente rica en 1-buteno, así como también los antecedentes del grupo de trabajo y las principales características del comportamiento cinético. Por otra parte, puesto que el sistema está formado por reacciones múltiples con expresiones cinéticas no lineales, se desarrolló un sistema ideal simplificado que representa las principales características cinéticas del sistema original, y resalta la selectividad del mismo, pero reduce la complejidad.

En el Capítulo 4 se efectuó una revisión bibliográfica del modelado de la transferencia de masa en los volúmenes de líquido estanco en reactores tricklebed. Los parámetros fluidodinámicos encontrados en bibliografía para representar la transferencia de masa en las zonas de líquido estanco muestran una gran dispersión entre sí, razón por lo cual se abordó el modelado matemático de la transferencia de masa en dichas zonas, conjuntamente con la obtención de sus parámetros fluidodinámicos característicos. Los resultados obtenidos se agruparon en correlaciones.

En el Capítulo 5 se analizó el impacto de los volúmenes de líquido estanco en la velocidad de reacción observada en un reactor trickle-bed, considerando distintas expresiones cinéticas para un sistema con una única reacción. Asimismo se extendió el estudió a un sistema de dos reacciones en serie de

primer orden. Para llevar a cabo dichos análisis se emplearon los parámetros fluidodinámicos modelados en el Capítulo 4.

En el Capítulo 6 se evaluó la incidencia de los volúmenes de líquido estanco en el sistema de hidrogenación selectiva de una corriente rica en 1-buteno presentado en el Capítulo 3. Se analizó el efecto en la selectividad del sistema para distintas condiciones operativas.

En el Capítulo 7 se evaluó la incidencia de las zonas secas de la pastilla catalítica en la velocidad de reacción observada en un reactor trickle-bed, para lo cual se trabajó con el sistema de hidrogenación selectiva de una corriente rica en 1buteno presentado en el Capítulo 3. Asimismo, se modificaron las condiciones operativas a fin de estudiar su impacto en el sistema. Por otra parte, se estudió el efecto de la volatilidad de los componentes, para lo cual se llevó a cabo un análisis similar para un sistema de iguales características pero compuesto por C_6 .

En el Capítulo 8 se efectuó un análisis integral del reactor. Con tal fin, se buscó cuantificar el efecto de la presencia de zonas secas en las pastillas en el proceso de hidrogenación selectiva de una corriente rica en 1-buteno, evaluando la conversión del producto deseado, 1-buteno, siendo el mismo una medida directa de la selectividad.

En el Capítulo 9 se presenta el problema de reacción-difusión para una pastilla catalítica tridimensional de forma arbitraria. Además, se describe el modelo unidimensional propuesto por Datta y Leung (1985), denominado Cilindro Generalizado (CG), el cual posee un único parámetro. El mismo brinda una aproximación unidimensional de la ecuación de reacción-difusión para la pastilla catalítica real. Luego se desarrolla el problema de reacción-difusión a bajas velocidades de reacción, y se muestra el criterio propuesto para ajustar el parámetro del modelo CG, junto a los resultados alcanzados al aplicar este enfoque.

En el Capítulo 10 se describe pormenorizadamente el desarrollo del problema de reacción-difusión a altas velocidades de reacción, el cual brinda un criterio alternativo, y de más sencilla evaluación, para ajustar el parámetro del modelo CG. Asimismo, se muestran los resultados obtenidos al estimar el factor de efectividad con el modelo CG, ajustando el parámetro del mismo con el criterio surgido del desarrollo correspondiente a altas velocidades de reacción.

En el Capítulo 11 se deduce un nuevo modelo unidimensional general que posee tres parámetros. Los parámetros del mismo se ajustan a partir de representar el comportamiento del problema de reacción-difusión a altas y bajas velocidades de reacción.

En el Capítulo 12 se estudian los límites de aplicación del modelo CG. Para lo cual se trabaja con una vasta cantidad de formas geométricas de pastillas catalíticas, no necesariamente asociadas con formas comerciales disponibles. Asimismo, se validó el uso del modelo unidimensional de tres parámetros, obteniendo excelentes resultados.

El Capítulo 13 está destinado a las conclusiones y observaciones generales surgidas en el marco de los temas estudiados, indicándose las perspectivas para futuros estudios en las tres líneas de acción.

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

PARTE 1

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

REVISIÓN DE REACTORES TRICKLE-BED

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

2.1 CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS REACTORES TRICKLE-BED

Los lechos rellenos catalíticos con flujo bifásico descendente son comúnmente denominados reactores trickle-bed (RTB). Consisten en una columna rellena con pastillas sólidas, generalmente porosas, constituyendo un lecho fijo, a través del cual fluyen una corriente gaseosa y una líquida en co-corriente descendente. Los reactivos están presentes normalmente en ambas corrientes de fluidos, dependiendo de la volatilidad de los componentes de la fase líquida, y el sólido actúa como catalizador.

Aunque en algunos sistemas existen razones particulares para operar con uno de los reactivos en fase líquida y no vaporizar toda la carga, en general, la justificación para emplear los reactores trickle-bed como alternativa, con relación a un proceso con una sola fase fluida, es evitar el costo energético que implica vaporizar y luego, eventualmente, tener que condensar la corriente líquida.

Teniendo en cuenta lo expresado precedentemente, este tipo de reactores es extensamente utilizado, desde hace tiempo, en la industria petrolera y operaciones Son especialmente importantes las de petroquímica. hidrotratamiento (Furimsky, 1998; Martínez y col., 1994) (hidrodesulfurización, catalítico, hidrodenitrogenación, hidrorefinado, hidrocracking etc.), adicionalmente encuentran aplicación en procesos de hidrogenación (Biardi y Baldi, 1999; Bressa y col., 1998), oxidaciones catalíticas (Kiared y Zoulalian, 1998) o en la producción de hidrocarburos por medio de procesos de síntesis del tipo Fischer-Tropsch (Sie y Krishna, 1999). Por otra parte, el uso más tradicional de los RTB ha sido expandido, encontrándose nuevos campos de aplicación (Dudukovic y col., 1999), como procesos de tipo bioquímico, electroquímico o de tratamiento de efluentes. Con relación a las bioaplicaciones de los RTB puede mencionarse el empleo de los mismos como biofiltros para eliminar compuestos orgánicos (VOC's) en corrientes de aire (Smith y col., 1998), o para oxidar catalíticamente la materia orgánica contenida en los efluentes líquidos (Fortuny y col., 1999; Horowitz y col., 1999). Alentado por el amplio espectro de utilización mencionado anteriormente, este tipo de reactores ha sido frecuentemente estudiado en los últimos treinta años, existiendo diversas revisiones sobre el tema (Biardi y Baldi, 1999; Dudukovic y col., 1999; Al Dahhan y col., 1997; Saroha y Nigam, 1996; Gianetto y Specchia, 1992; Zhukova y col., 1990).

Dado que existen otras alternativas para llevar a cabo un proceso catalítico operando con dos fases fluidas (lecho fijo operando en contracorriente, lecho fluidizado trifásico, reactor tipo slurry, lecho fijo con flujo bifásico en cocorriente ascendente o "upflow") es interesante realizar un análisis exhaustivo de las características de los RTB y llevar a cabo una comparación frente a otros sistemas de reacción, factibles de ser empleados frente al mismo proceso, a efectos de puntualizar las principales ventajas y desventajas que surgen como consecuencia de su utilización:

Ventajas

Capacidad de operar a altas temperaturas y presiones.

 Reducción apreciable de los costos de mantenimiento debida a la ausencia de partes móviles.

Se elimina la posibilidad de inundación (operación en co-corriente descendente) que si es factible en los sistemas con flujo en contracorriente.

Las pérdidas de catalizador son relativamente bajas comparadas con los sistemas de lecho fluidizado ó lecho móvil.

El flujo de líquido a través del lecho puede considerarse aproximadamente como flujo pistón, circunstancia que conduce a mayores conversiones.

Capacidad de proceso relativamente alta.

Desventajas

Se alcanzan menores valores del factor de efectividad debido al mayor tamaño de las partículas de catalizador utilizadas.

La performance del reactor puede verse reducida a bajos caudales de líquido a causa de una inconveniente distribución de flujo o de un mojado incompleto de las pastillas, especialmente para relaciones de aspecto bajas (a = $d_T/d_P < 15$ -20).

En reacciones fuertemente exotérmicas y dado que la remoción de calor es dificultosa, pueden generarse puntos calientes dentro del reactor ocasionando el sinterizado del catalizador, y la consiguiente pérdida de la actividad catalítica.

Su empleo es menos conveniente en el caso de procesar líquidos viscosos o que generen espumas.

Para el análisis, diseño, simulación o cambio de escala de este tipo de reactores es necesario conocer, además del sistema de reacciones involucrado y sus parámetros cinéticos, las características fluidodinámicas de cada fase en el reactor y poseer una correcta evaluación de los parámetros de transporte que pueden afectar su comportamiento (Dudukovic y col., 1999; Saroha y Nigam, 1996; Martínez y col., 1994). Esta necesidad dio lugar a numerosos estudios de diversos aspectos fluidodinámicos y de transporte en RTB, como se verifica al analizar las referencias citadas en los trabajos de revisión mencionados previamente.

2.2 FLUIDODINAMICA DE LOS REACTORES TRICKLE-BED

En los reactores de escurrimiento un aspecto determinante es el comportamiento fluidodinámico, esencialmente de la corriente líquida. El estudio de las características fluidodinámicas en estos reactores ha sido enfocado desde diversos puntos de vista (estudios de régimen de flujo, pérdida de carga, retención de líquido, modelo de flujo, distribución de líquido) y empleando diferentes técnicas (Attou y Boyer, 1999; Al Dahhan y col., 1997; Saroha y Nigam, 1996; Iliuta y col., 1996).

En el presente Capítulo se hará una breve reseña de las características que resultan relevantes para el objetivo del estudio propuesto. La revisión que se presentará a continuación no tiene por objetivo realizar un análisis crítico de los enfoques que se encuentran en la literatura para estudiar la fluidodinámica de los RTB, sino definir sus características esenciales y retener y profundizar aquellos aspectos sobre los cuales se centrará el estudio a desarrollar. En primer lugar se revisarán las características generales de regímenes de flujo y la

distribución de los fluidos en el lecho. Luego, se presentarán los modelos que han sido empleados en los estudios de RTB. Finalmente, a partir del análisis se podrán identificar parámetros fluidodinámicos y de transporte cuya revisión se realizará en forma acotada, de acuerdo a los objetivos del estudio.

2.2.1 REGÍMENES DE FLUJO

El flujo de gas y líquido a través de un tubo, relleno o no, presenta diferentes grados de interacción afectando, por lo tanto, la forma de contacto entre las fases presentes.

Cuando fluyen en co-corriente descendente un gas y un líquido a través de un lecho relleno, para líquidos que no forman espuma, pueden reconocerse básicamente cuatro regímenes de flujo (Attou y Boyer, 1999), los cuales están esencialmente determinados, aunque no en forma excluyente, por las velocidades de cada fase fluida:

- Flujo trickle (goteo de líquido) o continuo de gas, a bajas velocidades de gas y líquido.
- Flujo en burbujas o continuo de líquido, a altas velocidades de líquido.
- Flujo pulsante, a velocidades moderadas y altas de gas y líquido.
- Flujo spray o niebla, a altas velocidades de gas.

Si se trata de sistemas con líquidos que forman espumas los regímenes de flujo se modifican ligeramente, así como los límites de transición entre los mismos. La Figura 2.1 (Llamas, 2009) esquematiza la ubicación de cada régimen en un diagrama donde las velocidades superficiales de gas y de líquido se ubican en las coordenadas.



Figura 2.1. Esquematización de los regímenes de flujo en función de las velocidades superficiales de gas y líquido

La interacción entre las fases fluyentes ha dado lugar a otra clasificación de los regímenes de flujo,

- ▶ Régimen de baja interacción, que corresponde al flujo trickle.
- Régimen de alta interacción: incluye al flujo pulsante, en burbujas y spray.

Los flujos trickle y pulsante son usualmente encontrados en los reactores trickle-bed, ya sea a escala de laboratorio, piloto o industrial. Un aumento simultáneo de las velocidades superficiales de las corrientes líquida y gaseosa define la orientación para pasar de flujo trickle a flujo pulsante. Por esta razón, el flujo pulsante suele presentarse especialmente en las unidades industriales, como por ej. en reactores de hidrotratamiento. Por su parte, el flujo trickle, además de encontrarse en reactores industriales, es muy frecuente en sistemas de laboratorio y escala banco (Sie y Krishna, 1998).

Se han realizado numerosos estudios fluidodinámicos a efectos de desarrollar herramientas que permitan predecir "a priori" en que régimen de flujo se encontrará un sistema bajo determinadas condiciones operativas. La técnica más utilizada ha sido la observación visual (Burghardt y col., 2004; Tosun, 1984), la cual a pesar de la subjetividad del observador en definir el cambio de régimen, mantiene su importancia, ya que no requiere ningún tratamiento adicional. Técnicas alternativas han sido desarrolladas, particularmente teniendo en cuenta el interés en estudiar condiciones de trabajo, a elevadas presiones o temperaturas, en las cuales no resulta sencillo implementar dispositivos que permitan la observación visual (Attou y Boyer, 1999). Entre las mismas se puede mencionar la utilización de series temporales de fluctuaciones de presión (Horowitz y col., 1997), el empleo de medidas de conductividad, utilizando diferentes tipos de electrodos, y posterior procesamiento de las señales adquiridas (Aydin y Larachi, 2005), señales acústicas (Urseanu y col., 2005) o la utilización de técnicas no invasivas, como MRI (Magnetic Resonante Imaging), las cuales dan una información más detallada de las características fluidodinámicas locales del lecho (Anadon y col., 2008).

En los estudios se ha verificado que la transición entre los diferentes regímenes depende también de las propiedades de los fluidos (viscosidad y tensión superficial del líquido, densidades), de las condiciones operativas (presión y temperatura, por el efecto que ejercen sobre las propiedades de los fluidos) y características del lecho relleno (porosidad, tamaño, forma y condición superficial del relleno, relación de aspecto). Asimismo, se ha verificado que la transición entre el régimen trickle y pulsante no es uniforme y simultánea en todo el lecho (Wilhite y col., 2005), lo que indudablemente provoca cierta dispersión en la información experimental, ya que depende cómo se ha llevado a cabo la obtención del dato experimental.

Las herramientas desarrolladas para predecir el régimen de flujo de un dado sistema han sido de naturaleza teórica, con parámetros de ajuste a partir de la información experimental (Attou y Boyer, 1999) o de naturaleza estrictamente empírica.

Un resumen de diversos desarrollos teóricos fue presentado por Carbonell (2000). Algunas de las propuestas realizadas (por ej. Grosser y col., 1988) presentan una tendencia correcta respecto a la incidencia de algunas variables, como velocidades superficiales de cada flujo, sobre la transición tricklepulsante, pero la precisión cuantitativa es cuestionable. Otros trabajos posteriores han alcanzado algunas predicciones razonables, incluso empleando fluidos no newtonianos (Iliuta y col., 2006), sin embargo aun no se cuenta con un modelo completamente verificado y relativamente sencillo capaz de predecir con certeza los límites entre los diferentes regímenes de flujo.

Las herramientas generadas a partir de datos experimentales exclusivamente son normalmente los mapas de flujo, representación gráfica de la curva caudal de líquido en función del caudal de gas, o alguna magnitud asociada a las anteriores, por ejemplo Re_{L} y Re_{G} , número de Reynolds del líquido y gas, respectivamente, donde se indican los distintos regímenes de flujo y sus correspondientes fronteras de transición (Tosun, 1984; Talmor, 1977; Charpentier y Favier, 1975). En general, han sido desarrollados originalmente para el sistema aire-agua en condiciones ambientes, y luego se introdujeron modificaciones a efectos de tener en cuenta las propiedades de los fluidos (Tosun, 1984; Charpentier y Favier, 1975), las condiciones operativas (Larachi y col., 1993) o intentando retener en alguna de las coordenadas las relaciones entre las fuerzas actuantes en el sistema (Talmor, 1977).

La importancia de la determinación del régimen de flujo radica en las diferencias existentes en diversas características fluidodinámicas y propiedades de transporte de acuerdo al régimen imperante. Por esta razón, tanto en un estudio experimental como para la elección de qué correlación emplear en la evaluación de los parámetros requeridos en una simulación, el primer paso es determinar cuál es el régimen de flujo del sistema en estudio.

2.2.2 DISTRIBUCIÓN DE FLUIDOS EN EL LECHO

La distribución de los fluidos en la sección transversal del reactor, en particular de la corriente líquida, constituye un aspecto crítico de las características fluidodinámicas de los reactores trickle-bed, por lo que su conocimiento e incorporación en los modelos de reactores son muy importantes a efectos de evaluar su comportamiento.

Se han realizado numerosos estudios teóricos y/o experimentales tendientes a poseer un mayor conocimiento de la distribución de fases en el lecho. Siguiendo la definición de Wang y col. (1998), puede realizarse una diferenciación entre dos escalas de distribución no uniforme del líquido:

Escala global o del lecho: se trata de la distribución de la fase líquida en todo el lecho. En esta escala puede encontrarse una distribución no uniforme en dos sentidos, el radial y el angular.

Escala local o de la partícula: está referida a la distribución de líquido en el nivel de una partícula de sólido o de un reducido número de partículas.

Ambas escalas están íntimamente vinculadas, pero la vinculación no es absolutamente biunívoca, ya que un sistema puede tener una distribución no uniforme en la escala local, pero buena distribución en la escala global; en cambio, una mala distribución global normalmente conducirá a que las partículas, o al menos una fracción de las mismas, presenten una distribución local no uniforme.

A continuación, se analizará la información sobre ambas escalas.

2.2.2.1 DISTRIBUCIÓN DE LÍQUIDO: ESCALA DEL LECHO

Los factores que primariamente afectan la posibilidad de alcanzar una distribución uniforme de ambas fases en la escala global son: una distribución eventualmente inadecuada de la alimentación, especialmente de líquido, y la canalización de líquido por la pared de la columna. Sin embargo, se han reportados otros aspectos que también influyen en la distribución y que están ligados al procedimiento seguido para alcanzar la condición en la cual se lleva a cabo la medición de la distribución, destacándose particularmente el fenómeno de histéresis. Existe un número importante de estudios sobre la distribución de la fase líquidos en el lecho. Esencialmente, se hará referencia a la distribución de la fase líquida.

Se han empleado diversos métodos para estudiar experimentalmente la distribución de líquido en el lecho, que se pueden resumir en:

- a- Estudio de la pérdida de carga
- b- Estudio con trazadores
- c- Estudio con técnicas no invasivas (Resonancia magnética, diversos tipos de tomografías)
- d- Estudios con sensores de transferencia de calor
e- Estudios con colectores de líquido

Una exhaustiva revisión y comparación de diferentes métodos fue realizada recientemente por Llamas (2009). No todos los métodos brindan el mismo tipo de información, resultando difícil en muchos casos obtener una información directa de los resultados generados. En este sentido resulta remarcable el trabajo de Marcandelli y col. (2000) quienes comparan la información proporcionada por diferentes métodos sobre un mismo sistema.

El método a-, empleado por ejemplo por Marcandelli y col. (2000) y por Wang y col. (1998) es sencillo de implementar, pero brinda una información cualitativa y esencialmente una tendencia de la influencia de ciertas variables sobre la distribución, basándose en que hay una correspondencia entre un aumento de la pérdida de carga y también de la retención de líquido.

El método b-, empleado por Marcandelli y col. (2000) y Hanratty y Dudukovic (1992) también proporciona una información global, a partir de un análisis de la distribución de tiempos de residencia. Para avanzar en el conocimiento de la distribución de líquido se debe modelar adecuadamente el lecho para representar la distribución de tiempos de residencia y ajustar los parámetros del modelo. Si bien también brinda una información razonable sobre la mala distribución de líquido, la cuantificación a través de un modelo es una tarea compleja dado que existen diversas razones que pueden afectar la distribución de tiempos de residencia.

Los métodos c- son de aplicación reciente (Sederman y Gladden, 2001; Marcandelli y col., 2000; Llamas, 2009). Tienen una gran potencialidad ya que permiten obtener información *in situ* de la fluidodinámica del sistema, brindando una información local que otros métodos no permiten obtener. Hasta el momento han sido aplicados normalmente para obtener una descripción cualitativa de la fluidodinámica. Probablemente sea una de las alternativas más interesantes hacia el futuro, en la medida en que se superen algunos inconvenientes de implementación. Otro aspecto a tener en cuenta en esta metodología es el alto costo del equipamiento requerido.

El método d- aplicado por Marcandelli y col. (2000) brinda esencialmente una información localizada y tiene el inconveniente de introducir el sensor en el lecho, que siempre puede afectar al flujo, aunque se minimiza con elementos sensores muy pequeños. Presentaría interés esencialmente para medidas locales.

El método e-, con diferentes variantes, ha sido sin duda el más empleado (Mariani y col., 2005; Kundu y col., 2001; Marcandelli y col., 2000; Wang y col., 1998; Saroha y col., 1998; Møller y col., 1996). En general se trata de ubicar un colector de líquido en la salida del lecho y colectar el líquido en distintas zonas. Las variantes se refieren al tipo de geometría que tiene el colector, la cual puede ser de anillos concéntricos, lo cual permite obtener información sobre la distribución radial del líquido, o anillos concéntricos y con divisiones radiales, lo que permite obtener información radial y angular de la distribución de líquido; o ubicar múltiples colectores de líquido para obtener una información más detallada de toda la superficie de flujo. Salvo esta última alternativa, que permite obtener cierta información detallada, la información que se obtiene corresponde a la escala global del lecho. Las ventajas son que la implementación es relativamente sencilla, pero fundamentalmente que se obtiene una información cuantitativa sobre la distribución de líquido en el lecho.

Se ha estudiado la distribución de líquido para diferentes tipos de fluidos, aunque predominantemente se han utilizado agua y aire como fluidos modelo. Se han empleado partículas de diferentes geometrías, como esferas, extrudados, 3-lobular, cilindros con diferentes relaciones diámetro/altura, cilindros con agujeros axiales (uno central, tipo anillo Raschig, o múltiples agujeros, tipo minilith). Asimismo, se han cubierto diversos rangos de caudales de líquido y gas, tanto en la zona de baja como de alta interacción. Se ha analizado la incidencia del tipo de distribuidor de líquido. Se han empleado partículas o lechos de diversos tamaños, a efectos de cubrir diferentes relaciones de aspecto. Las principales conclusiones obtenidas respecto a la incidencia de las diferentes variables son:

La distribución, tanto global como local, tiende a ser más uniforme en la medida en que aumentan el caudal de gas o de líquido, particularmente en la zona de baja interacción y para caudales bajos de cada fase fluida. Al aumentar los caudales parece verificarse una disminución de la influencia de estas variables sobre la distribución de líquido.

- Las características del distribuidor, geometría y tamaño del relleno y propiedades de los fluidos influyen en la distribución de líquido. Llamas (2009) ha realizado una adecuada recopilación de la información existente.
- En general se han empleado relaciones de aspecto medianas a grandes, más típicas de sistemas adiabáticos que con transferencia de calor con un medio externo a través de las paredes del reactor. Bajas relaciones de aspecto han sido estudiadas por Sederman y Gladden (2001), quienes trabajaron con una relación de aspecto de 8 y Mariani y col. (2005), quienes llegaron a relaciones de aspecto de 4.8.
- Se ha demostrado que la forma de empaquetamiento del lecho (Mariani y col., 2005; Llamas y col., 2010) incide en la distribución de líquido.
- Diversos autores (Sederman y Gladden, 2001; Møller y col., 1996) analizaron detalladamente el procedimiento empleado para alcanzar la condición operativa en la cual se realiza la medida de distribución de líquido así como la incidencia de cambiar la condición operativa y luego volver a la condición original (Wang y col., 1998). Estos aspectos también tienen influencia en la distribución de líquido.

La posibilidad de alcanzar herramientas predictivas para evaluar si la distribución radial y angular del líquido es uniforme o presenta desviaciones, y cuál es la magnitud de las mismas, es delicada atento al gran número de variables, de diseño, operativas y propiedades de los fluidos, que pueden influir dicha distribución. En este sentido cabe mencionar la contribución de Alopaeus y col. (2006), quienes presentan un modelo que permite representar algunos efectos que inciden en la distribución de líquidos en RTB.

2.2.2.2 DISTRIBUCIÓN DE LÍQUIDO: ESCALA DE LA PARTÍCULA

La distribución de líquido en la escala de una partícula (eventualmente un conjunto de las mismas) es un aspecto que ha sido extensamente analizado

porque tiene un fuerte impacto en el comportamiento de los reactores tricklebed y está intrínsecamente asociada a su comportamiento.

En principio se pueden diferenciar dos alternativas en cuanto al mojado de una partícula: el mojado interno y el externo. En la generalidad de los casos, y atribuyéndolo a razones de capilaridad, el mojado interno suele aceptarse que es completo, por lo que se considera que todos los poros están llenos de líquido. Se ha considerado la influencia de que el mojado interno no sea completo (Lemcoff y col., 1988), situación que puede llegar a presentarse con una distribución altamente no uniforme a nivel del lecho, con regiones prácticamente sin flujo de líquido, y eventualmente la presencia de reacciones altamente exotérmicas que conducen a la vaporización del líquido en el interior de la partícula. En cambio, la posibilidad de un mojado uniforme en la superficie exterior de la partícula, y sumado a que la capacidad de transferencia de materia en toda la superficie sea la misma, es una situación idealizada, imposible de verificarse en la práctica, como se verá en el desarrollo de la presente Tesis. Por esta razón, las características del mojado de la superficie externa de la partícula han sido abordadas en numerosas contribuciones y se analizará con cierto nivel de detalle.

Boussaron (2005) divide los métodos empleados para estudiar el mojado externo de una partícula en:

- Métodos indirectos
 - Empleo de una reacción catalítica (método químico)
 - Métodos con trazadores o estímulo-respuesta
 - Medidas de gradientes de presión
- Métodos directos
 - Obtención de imágenes por métodos no invasivos (por ej. Resonancia Magnética)
 - Otras técnicas ópticas (colorimetría)

Todos los métodos han sido empleados en diferentes trabajos que se encuentran en la bibliografía. Una amplia revisión de los mismos ha sido realizada recientemente en forma independiente por Boussaron (2005) y van Houwelingen (2006). Boussaron (2005) analiza críticamente y con muy buen nivel de detalle las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos y quienes lo han utilizado, por lo tanto aquí solo se presenta un resumen de algunas características esenciales. Los métodos indirectos requieren invariablemente de un modelo del sistema en estudio que permita realizar el análisis de las respuestas experimentales. En consecuencia, la información que se obtenga sería estrictamente válida en la medida en que se continúe empleando el modelo utilizado en la regresión. Adicionalmente, otros aspectos pueden afectar la calidad de la información obtenida. Por una parte, en ocasiones aparece un número grande de parámetros que deben ajustarse simultáneamente a partir de una información limitada, lo que pone en duda la calidad del parámetro obtenido. Asimismo, las resoluciones matemáticas, ocasionalmente numéricas, pueden incidir en el resultado final. Los métodos directos no tienen estos inconvenientes, pero también tienen ciertas Los métodos no invasivos normalmente limitaciones. requieren de equipamiento de alto costo, son técnicas relativamente nuevas, lo que suele conducir a que los trabajos en donde se las emplea se focalicen más en la descripción de la propia técnica que en obtener información cuantitativa, para un gran número de condiciones geométricas y operativas, que eventualmente conduzcan al desarrollo de correlaciones. Quizá se las pueda valorar más por la potencialidad de su empleo en el futuro, y por la calidad de la información obtenida, a medida que la propia técnica se perfecciona, que por la información derivada de las mismas hasta el presente. La técnica colorimétrica es esencialmente muy trabajosa, ya que se debe armar y desarmar el lecho para cada condición estudiada, lo que suele limitar el volumen de información que se obtiene con la misma.

Es obvio que esta diversidad de técnicas difícilmente conduzca a un único valor de un parámetro (en el supuesto de que se empleen las mismas condiciones geométricas y operativas), pero también es cuestionable si en todos los casos se está identificando exactamente el mismo fenómeno. No obstante, se pueden alcanzar algunas conclusiones del conjunto de la información obtenida.

En primer lugar debe señalarse que la distribución del líquido en la superficie exterior de una partícula en un reactor trickle-bed es **no-uniforme**. En este sentido pueden identificarse en principios dos condiciones para la superficie externa: zonas mojadas o cubiertas de líquido y zonas secas, donde no hay líquido en la superficie externa y el sólido está en contacto directo con la fase vapor. A su vez, las características del flujo de líquido en la zona mojada son no uniformes. En algunos trabajos (van Houwelingen, 2006; Ravindra y col., 1997) se intenta describir el flujo de líquido en términos de su "morfología" o "textura". Probablemente una de las más claras evidencias de las diferencias en la velocidad del líquido al fluir sobre el lecho de partículas ha sido presentada recientemente por Sankey y col. (2009), quienes utilizaron MRI (Magnetic Resonance Imaging) para esta determinación. Esta descripción es de gran interés, pero el nivel de detalle que surge de este tipo de estudio es de muy difícil implementación en el planteo de los modelos tradicionales de reactores. Presumiblemente la implementación de técnicas del tipo CFD, de muy incipiente utilización en sistemas de estas características (Augier y col., 2010) permitan en un futuro compatibilizar el detalle brindado por la información experimental con la representación matemática del sistema físico.

De esta forma, la no uniformidad en el mojado externo de las partículas se ha abordado a partir de dos modelos. El modelo más simple considera a la superficie externa dividida en dos zonas, una seca y otra mojada. En este caso aparece un único parámetro que caracteriza el mojado, denominado eficiencia o fracción de mojado externa, que es la relación entre el área externa mojada y el área externa total de la partícula. El segundo modelo parte de la misma idea, pero a su vez subdivide la zona mojada en dos zonas: una zona dinámica y una zona estanca, por lo tanto en la superficie externa de la partícula se diferencian tres zonas. Esta división conduce a considerar un área externa seca, un área externa mojada dinámica y un área externa mojada estanca. Se revisará brevemente la información existente sobre ambos enfoques.

El enfoque que emplea exclusivamente dos zonas ha sido, largamente, el más utilizado. A partir del empleo de las metodologías mencionadas previamente se ha estudiado la influencia de diversas variables operativas y geométricas, así como propiedades de los fluidos y se ha tratado de establecer correlaciones que permitan la predicción de la eficiencia de mojado. Los trabajos de Boussaron (2005) y van Houwelingen (2006) constituyen revisiones muy buenas de la información existente. Respecto a la influencia de las diferentes variables, y desde un punto de vista cualitativo, existe una coincidencia total en que la eficiencia de mojado aumenta con la velocidad superficial de líquido. Esta evidencia fue indicada por Satterfield (1975), como se muestra en la Figura 2.2 adoptada de Sie y Krishna (1998), donde se aprecia una "nube" de valores probables de la eficiencia de mojado para cada velocidad superficial del líquido. Incluso en algunas correlaciones, si bien algo simples, la velocidad superficial del líquido es la única variable de la cual depende la eficiencia de mojado. La expresión propuesta por Herskowitz (1981), es un ejemplo de las mismas:

 $f_{w} = 0.961 + 0.0739 \ln(100v_{L})$ ⁽¹⁾

En la Figura 2.2 se muestran, indicados con círculos, tres valores de la eficiencia de mojado calculados con esta correlación, mostrando que los valores predichos por la misma están dentro de la "nube" del gráfico.



Figura 2.2. Valores probables de la eficiencia de mojado externo en función del número de Reynolds, Re_L.

También existe una coincidencia generalizada que la eficiencia de mojado aumenta al disminuir el tamaño de partícula, fenómeno asociado al aumento de la retención de líquido. Sin embargo, para otras variables, por ejemplo la velocidad superficial del gas, no existe una coincidencia generalizada sobre su influencia, ni siquiera en forma cualitativa. Se presenta, a modo de ejemplo, la correlación de Mills y Dudukovic (1981), para mostrar la forma de correlaciones que incluyen diversas variables que afectan la eficiencia de mojado:

$$f_{w} = 1 - \exp\left[-2.6 \operatorname{Re}_{L}^{0.395} \operatorname{Fr}_{L}^{0.316} \operatorname{We}_{L}^{-0.137} \left(a_{P} d_{P} / \varepsilon_{L}\right)^{-0.11}\right]$$
(2)

También existe una coincidencia generalizada que a cierta velocidad superficial de líquido la superficie exterior de la partícula está completamente cubierta de líquido, aunque para alcanzar esa condición también influyen otras variables del sistema.

Si bien en los párrafos precedentes se intentó revisar la caracterización de la superficie exterior de una partícula, al informar el valor de la eficiencia de mojado prácticamente se da por descontado que todas las partículas del lecho presentan esa condición en su superficie externa. Es obvio que en un sistema altamente no uniforme, en cuanto a las características fluidodinámicas locales, no puede existir un único valor de eficiencia de mojado externo para todas las partículas. Esta condición, de alguna manera, trató de ser incorporada en la modelización del reactor por Beaudry y col. (1987), asumiendo valores arbitrarios del mojado externo y asignándoles un peso de tal manera que se combinasen para satisfacer el valor único de mojado externo promedio de todo el lecho. Este planteo resulta casi inevitable en la medida en que se empleen exclusivamente los métodos indirectos para determinar la eficiencia de mojado, ya que estos métodos solo permiten obtener un único valor de eficiencia de mojado para todas las partículas. La utilización de los métodos directos permite, de alguna manera, llevar a cabo una caracterización mucho más detallada de las condiciones de mojado de cada partícula. Esto fue llevado a cabo por van Houwelingen (2006), quien empleó colorimetría. Parte de los resultados corresponden a histogramas que muestran la existencia de una distribución de la fracción de mojado externa de las partículas. Adicionalmente, en su trabajo van Houwelingen (2006) analizó diferentes procedimientos para alcanzar una dada condición operativa de estudio, demostrando que existe una diferencia apreciable en la fracción, y en la distribución de mojado, de acuerdo al procedimiento empleado.

En resumen, la cuantificación de la eficiencia de mojado externa es de una gran complejidad por la cantidad de aspectos que pueden afectarla. Se ha avanzado de manera importante en su conocimiento, pero para una situación específica es difícil asegurar que la predicción de alguna de las correlaciones disponibles sea absolutamente confiable, aunque muchas de ellas presentan una tendencia correcta de la influencia de las principales variables.

Como se mencionara previamente, el segundo modelo para identificar las condiciones de la superficie exterior de la partícula conduce a considerar un área externa seca, un área externa mojada dinámica y un área externa mojada estanca. La zona estanca normalmente se ubica físicamente en las regiones de los puntos de contacto de las partículas, lo que conduce a un esquema como el presentado en la Figura 2.3, donde se ha representado la situación para un sistema alimentado por una corriente líquida de hidrocarburos (HC) y una corriente gaseosa de H_2 .



Figura 2.3. Esquema de un reactor trickle-bed alimentado con una corriente líquida de hidrocarburos (HC) y una corriente gaseosa de H_2 , con regiones de líquido estanco en la superficie exterior de la pastilla.

Este enfoque ha sido mucho menos empleado al estudiar la eficiencia de mojado externo. Sin embargo, es muy frecuente incorporar la existencia de una zona estanca al realizar estudios fluidodinámicos empleando la técnica de estímulo-respuesta (ver referencias en la Tabla 4.1 del Capítulo 4). Esta situación parece ser una contradicción general de la bibliografía sobre el tema, ya que de acuerdo al tipo de estudio realizado se caracteriza de diferente manera la superficie externa de la partícula.

Presumiblemente esta contradicción encuentra una justificación en la dificultad del empleo de este enfoque en la interpretación de estudios de eficiencia de mojado. Los métodos directos no siempre son aplicables para discriminar entre zona estanca y dinámica del líquido. Los métodos no invasivos requieren determinar la velocidad de la corriente líquida, ya que no es suficiente que se determine que la superficie este mojada o no. Sólo las técnicas más recientes han comenzado a evaluar la velocidad del líquido, como se mencionó previamente, pero no han alcanzado una madurez suficiente como para obtener correlaciones confiables. La técnica colorimétrica emplea una sustancia como colorante. Dicha técnica es de dudosa aplicación ya que la sustancia colorante puede difundir de la zona dinámica a la estanca y adsorberse tornando delicada la identificación de cada zona. Por su parte los métodos indirectos podrían emplearse en identificar una zona estanca y una dinámica. Esto requiere incorporar dicho enfoque en el modelo utilizado para interpretar los datos experimentales. La complejidad surge del número de parámetros que aparecen en los modelos. Esto será analizado con detalle en el Capítulo 4.

En algunos trabajos (Mogalicherla y col., 2009; Llano y col., 1997) se evaluó la eficiencia de mojado a partir del "método químico", empleando el enfoque de dos zonas. Dado que la fracción de mojado obtenida era menor que los valores obtenidos con correlaciones derivadas del método de estímulo-respuesta, se atribuyó esta discrepancia a la existencia de una zona estanca en el exterior de la partícula. Para ello se empleó la relación:

$$f_{corr} = f_{qco} \left(1 - f_{e}\right) + f_{e}$$
(3)

donde f_{corr} es la eficiencia de mojado obtenida de correlaciones (método de estímulo-respuesta), f_{qco} la obtenida con el método químico y f_e es la fracción de área externa de la pastilla mojada con el líquido estanco. Aunque ambos autores emplearon la misma expresión, la utilizaron de diferente forma, ya que Llano y col. (1997) la emplean para evaluar $f_{e'}$ obteniendo un valor promedio de 0.16, mientras que Mogalicherla y col. (2009) asumen $f_e = 0.25$ y reevalúan f_{corr} para compararlo con los valores de literatura. Esta expresión reconoce la existencia de tres zonas en el exterior de la partícula, pero tiene un inconveniente en su

concepción. Para comprender este inconveniente se debe interpretar por qué se emplea esta relación. Implícitamente se considera que a través de la zona estanca no se produce ningún aporte de reactivos cuando hay reacción química, en cambio si hay transferencia del trazador en el método estímulo-respuesta. Esta concepción no es enteramente correcta, ya que en ambos casos hay un aporte a través de la zona estanca y en ambos casos dicho aporte es diferente al que realiza la zona dinámica. La influencia de la zona estanca en el análisis de las respuestas del método estímulo-respuesta fue mencionada por Ring y Missen (1991) quienes emplearon dicho método. Por otra parte, inclusive aceptando la idea implícita mencionada previamente, la expresión es incorrecta. En la expresión se usa como función de peso (1 - f_e) pero esta diferencia, al reconocer tres zonas externas de la partícula, tiene incorporada la fracción de área seca de la misma. No tiene sentido que aparezca dicha información si sólo se evalúa cómo identificar las dos zonas de la fracción mojada de la partícula. Realmente, en el método químico la influencia de la zona seca ya se tuvo en cuenta al evaluar f_{qco} .

Otras aproximaciones (por ej. Rajashekharam y col., 1998; Sicardi y col., 1980), para determinar la fracción de la superficie externa vinculada a la zona estanca, f_e , surgen de diversos análisis llevados a cabo para evaluar teóricamente la retención estanca o la retención residual (ver punto 2.4.1 del presente Capítulo). Estas aproximaciones serán discutidas en profundidad en el Capítulo 4, planteando los modelos geométricos empleados en las mismas, por lo tanto no se revisarán exhaustivamente en este punto las referencias bibliográficas que emplean esta alternativa.

Esta diversidad de enfoques para abordar el problema ha generado en ciertos trabajos una incorrecta combinación de parámetros para plantear y resolver modelos de reactores dividiendo la superficie exterior de la partícula en tres zonas. En consecuencia, este será un aspecto que se desarrollará en la presente Tesis y por lo tanto, aunque deben profundizarse ciertos estudios y enfoques de la bibliografía, estos se llevarán a cabo en los respectivos capítulos a efectos de no incurrir en reiteraciones.

2.3 MODELOS DE REACTORES TRICKLE-BED

Los problemas de distribución de líquido, en la escala del reactor o de la partícula, tienen orígenes y formas de abordar la problemática que se deben diferenciar claramente. Esta situación incide en el planteo de modelos de reactores trickle-bed.

La distribución no uniforme en la escala del reactor es un aspecto que está fuertemente determinado por el diseño y forma de operación del reactor y, por lo tanto, debería enfocarse esencialmente al momento del diseño del mismo. En este sentido el análisis del tipo de distribuidor de líquido (Maiti y Nigam, 2007) o la posibilidad de emplear redistribuidores (Vergel y col., 1995) pueden permitir mejorar la distribución radial y angular para alcanzar una condición aproximadamente uniforme. En principio, sólo los efectos de pared, que afectan la distribución en reactores de baja relación de aspecto, son "naturales" del comportamiento del reactor y difíciles de eliminar en forma práctica.

En cambio la distribución no uniforme a nivel de la partícula es una característica prácticamente intrínseca de la fluidodinámica del sistema para determinadas condiciones operativas. La posibilidad de tomar acciones que permitan incrementar la eficiencia de mojado a efectos de intentar alcanzar, por ejemplo, un mojado exterior uniforme, se ha estudiado en reactores de escala laboratorio a piloto incorporando partículas inertes de un tamaño mucho menor que las partículas catalíticas (Al-Dahhan y Dudukovic, 1994). Este procedimiento de dilución es frecuentemente sugerido para estudiar el comportamiento de catalizadores de hidrotratamiento (Sie y Krishna, 1998). Más allá de cierta complejidad en su implementación, la utilización de partículas tan pequeñas conduce a un gran aumento de la pérdida de carga y por lo tanto es aceptable sólo para un sistema de estudio, como los de las escalas mencionadas, pero no parece razonable extenderlo a reactores de escala comercial. En consecuencia, en el modelado de reactores trickle-bed para su análisis y diseño parece inexorable incorporar adecuadamente la no uniformidad en la distribución del mojado en el exterior de la partícula.

Teniendo en cuenta el análisis previo, es obvio que debe tenerse presente la influencia del comportamiento fluidodinámico, en particular de la fase líquida, en el modelado de reactores trickle-bed. Si bien esta característica ha sido reconocida desde hace mucho tiempo, ha sido frecuente que los modelos

constituyesen ligeras variantes de las modelo de un empleados pseudohomogéneo, empleando constantes cinéticas "efectivas" o "aparentes" que, en diferentes formas, incorporaban ciertas características fluidodinámicas del reactor (Martínez y col., 1994; Shah, 1979). Sin embargo, el avance del conocimiento del comportamiento fluidodinámico, la disponibilidad de correlaciones más confiables y mayores capacidades de cómputo han permitido que progresivamente se utilizasen modelos con mayor nivel de detalle, lo que permite una evaluación más precisa de la influencia de los parámetros geométricos, operativos y las características cinéticas del sistema en estudio. Para revisar los modelos empleados, nuevamente resulta conveniente establecer las escalas del reactor y la partícula.

En la escala del reactor la situación más frecuente ha sido la utilización de un modelo de flujo pistón y distribución uniforme de líquido. La principal variante a esta situación ha sido la utilización de modelos de flujo pistón más dispersión axial (por ej., Tsamatsoulis y Papayannakos, 1998). Por otra parte, Guo y col. (2008) postularon dos alternativas de modelos de celdas. En un caso se trata de un modelo 1D, que al igual que el modelo de dispersión axial está destinado a interpretar la desviación respecto al flujo pistón. La otra variante es un modelo 2D que además puede incluir una distribución radial no uniforme. Un enfoque diferente ha sido empleado por Vergel y col. (1995) y Kennedy y Jaffe (1986) quienes utilizaron un modelo de dos zonas (que no guardan relación directa con regiones geométricamente identificables del lecho), ambas con flujo pistón, pero asumiendo diferentes velocidades de líquido, lo que permite de alguna manera incorporar el concepto de no uniformidad en la distribución de fluidos. Recientemente, Mariani y col. (2003b) han empleado un modelo que considera una distribución radial no uniforme de líquido pero en un sistema sin reacción química. El empleo de este modelo permitió interpretar resultados experimentales de transferencia de calor que no encontraban una adecuada explicación considerando flujo pistón.

Con relación a la distribución de líquido a nivel local, la situación más frecuente ha sido que se divida la superficie externa de la pastilla en dos zonas, una mojada, con pleno acceso del reactivo en fase líquida, y una seca por donde no se verifica acceso en fase líquida. En estos casos se consideró normalmente mojado interno total de la partícula. Las resistencias externas a la transferencia de materia son claramente diferentes en la zona adyacente a la superficie externa seca (transferencia seno del gas-superficie del sólido) o en la zona mojada (transferencia desde el seno del gas a la interfase gas-líquido, desde la interfase gas-líquido al seno del líquido y desde el seno del líquido a la superficie del sólido) y obviamente la necesidad de evaluar cada una depende si el reactivo originalmente está en fase gas o líquida y, en este último caso, si es volátil o no. Este enfoque ha sido utilizado en sistemas en los cuales hay un único reactivo controlante, ya sea en fase líquida (Wu y col., 1996) como en fase gaseosa (Horowitz y col., 1999), pero también se empleó en sistemas donde ambos reactivos tenían incidencia en el comportamiento del sistema y el esquema cinético global correspondía a reacciones múltiples (Dietz y col., 2003). Esta representación puede acoplarse con cualquiera de los modelos mencionados previamente para representar el nivel del reactor. Asimismo, puede emplearse si se considera que todas las partículas tienen la misma eficiencia externa de mojado, como en las referencias mencionadas previamente, o si se considera que existe una distribución de la misma (van Houwelingen y col., 2007).

Uno de los primeros trabajos donde se planteó la utilización de un modelo de tres zonas, incluyendo una estanca, para el análisis de sistemas con reacción fue el de Sicardi y col. (1980). Una generalización del planteo fue realizada por Lemcoff y col. (1988). Sin embargo, no se avanzó en su implementación en el modelado de reactores hasta años recientes (Liu y col., 2006; Nijhuis y col., 2003; Eftaxias y col., 2003; Iliuta y Larachi, 2001; Rajashekharam y col., 1998). En este caso básicamente se parte del modelo de dos zonas, pero se divide la zona mojada en dos subzonas, una mojada dinámica y otra mojada estanca. La zona estanca está en contacto con el sólido y el flujo global del líquido, por lo tanto cualquier reactivo, desde el seno del líquido se debe transferir a la zona estanca y, desde allí, a la superficie de la partícula catalítica. Nuevamente, este enfoque puede acoplarse con cualquiera de los modelos mencionados previamente para representar el nivel del reactor.

En esta revisión sobre modelos de RTB se ha limitado fuertemente el número de referencias, reteniendo sólo algunas representativas de las diversas situaciones planteadas. Si bien es cierto que existe una información abundante respecto al modelado de RTB, diversos aspectos han sido escasamente abordados y otros

requieren un análisis adicional. Entre los aspectos salientes a revisar se encuentran:

a) Las correlaciones a utilizar para evaluar los parámetros de cada modelo

Si bien para cada parámetro fluidodinámico y de transporte hay numerosas correlaciones, y en general presentan una apreciable dispersión (Saroha y Nigam, 1996), el cuestionamiento en este punto no se refiere estrictamente a la correlación seleccionada por cada autor, sino a la consistencia del uso de las mismas. Este es un aspecto particularmente crítico en el modelo que postula tres zonas en el exterior de la partícula. Este modelo involucra un mayor número de parámetros y prácticamente no ha sido empleado en el análisis de datos experimentales de sistemas orientados al estudio de transferencia de materia. En consecuencia, es común que se empleen correlaciones que han sido obtenidas empleando el modelo de dos zonas en el exterior de la partícula, lo cual no siempre es correcto utilizarlos directamente en el modelo que plantea tres zonas en el exterior de la partícula. Asimismo, para algunos parámetros fluidodinámicos se han realizado estimaciones que deben ser reanalizadas y/o corregidas.

b) La volatilidad del reactivo de fase líquida

Este aspecto ha sido abordado en forma muy limitada. En muchos sistemas ha sido correcto asumir que el reactivo de fase líquida sea no volátil (depende obviamente de cada sistema y su condición de trabajo). Este aspecto cobra relevancia cuando el mojado externo de la partícula no es total, y puede haber acceso de los reactivos en fase vapor al interior de la partícula a través de la zona seca, que ofrecerá menor resistencia a la transferencia de materia. Es muy difícil en esta situación anticipar un tipo de comportamiento, especialmente cuando se tienen sustancias con una volatilidad apreciable, un sistema de reacciones complejos y la selectividad es determinante, como en los procesos de hidrogenación selectiva de cortes C_4 .

c) La resolución del problema de reacción-difusión en el interior de la partícula El planteo de un modelo de, al menos, dos zonas en el exterior de la partícula, con diferentes resistencias externas, genera la necesidad de la resolución numérica, aun en el caso de cinéticas lineales, ya que se convierte en un problema 3D para una geometría sencilla como la esférica. Este enfoque riguroso rara vez es abordado en el planteo y resolución de los modelos de RTB, teniendo en cuenta el esfuerzo computacional que puede representar, especialmente si el sistema de reacciones es complejo. En muchos casos, y como un abordaje razonable, se llevan a cabo aproximaciones "ponderadas", utilizando las fracciones de área externa, como funciones de peso.

2.4 PARÁMETROS FLUIDODINÁMICOS Y DE TRANSPORTE

Para el análisis del comportamiento de un RTB puede ser necesario obtener información de un gran número de parámetros fluidodinámicos y de transporte. En los trabajos de revisión mencionados en la sección 2.1 del presente Capítulo, por ej. Al Dahhan y col. (1997) o Saroha y Nigam (1996), se presentan revisiones de la bibliografía sobre estudios realizados y correlaciones de algunos de estos parámetros. Teniendo en cuenta esta situación, en los párrafos siguientes se llevará a cabo una somera recopilación de la información existente, orientándola a la utilización que se realizará en el resto de la Tesis y sólo se extenderá la revisión sobre aquellos parámetros que tengan una incidencia específica en el desarrollo propuesto en los siguientes Capítulos.

2.4.1 RETENCIÓN Y SATURACIÓN LÍQUIDA

Se denomina retención líquida, H_t, a la fracción de volumen de reactor ocupada por el líquido contenido en el lecho.

La retención líquida puede clasificarse según su naturaleza en externa (H_{te}) e interna (H_i) . Además, se puede formularse como la suma de ambas:

 $H_t = H_{te} + H_i$

Retención Externa (H_{te} **):** se refiere al líquido ubicado en el espacio exterior a las pastillas. Además, la saturación líquida, β_{L} , es la fracción de volumen de huecos externos ocupada por el líquido contenido en el lecho. Para pastillas no porosas se relaciona con la retención de líquido mediante:

 $H_{te} = \varepsilon_L \beta_L$

siendo ε_L la porosidad del lecho.

La retención externa puede dividirse en estática (H_r) y dinámica de drenaje (H_D) :

$$H_{te} = H_r + H_D$$
(5)

Estática o residual: fracción de líquido que permanece en el espacio interparticular del lecho una vez drenado completamente el mismo (habiendo interrumpido la alimentación) (H_r). La retención residual depende de propiedades del relleno, como tamaño, forma, método de carga del lecho, propiedades del líquido tanto como de la superficie del sólido (Ortiz-Arroyo y col., 2003; Mao y col., 1993; Saez y col., 1991; Saez y Carbonell, 1985). En particular, se empleó la correlación propuesta por Mersmann (1972) para evaluar la retención residual en la presente Tesis:

$$H_r = \epsilon_L \beta_r = 3.7 \ 10^{-2} B_n^{-0} \qquad B_n = \rho_L g / (\sigma_L a_p)$$

con:

 υ = -0.07 para B_n<1

 υ = -0.65 para B_n>1

También existen evaluaciones teóricas que permiten determinar H_r a partir de principios termodinámicos e hidrostáticos (Ortiz-Arroyo y col., 2003; Mao y col., 1993). Dinámica de drenaje: fracción de líquido colectado durante el drenado del lecho (H_D). Depende de los caudales de gas y líquido, de las propiedades físicas de ambos fluidos y de las características del relleno. Para evaluar la misma se empleó la correlación de Specchia y Baldi (1977), que debe resolverse simultáneamente con la correspondiente expresión para la evaluación de pérdida de carga:

 $H_{\rm D} = \varepsilon_{\rm L} \beta_{\rm D} = 3.86 \varepsilon_{\rm L} \operatorname{Re}_{\rm L}^{0.545} \operatorname{Ga}^{*-0.42} (a_{\rm P} d_{\rm P} / \varepsilon_{\rm L})^{0.65}$ donde

$$Ga^{*} = \frac{d_{P}^{3} \rho_{L} [g \rho_{L} + (\Delta P / \Delta z)]}{\mu_{L}^{2}}$$

Asimismo, existen en bibliografía numerosas correlaciones para obtener directamente la retención externa (H_{te}), se cita como ejemplo la correlación de Rao y col. (1983):

$$H_{te} = \varepsilon_L \beta_L = 0.4 \varepsilon_L X^{0.23} a_P^{1/3}$$

siendo X el parámetro de Lockhart-Martinelli (X= $\sqrt{\Delta P_L / \Delta P_G}$).

Por otra parte, existe otra división para la retención de líquida externa, la cual está dada en un volumen de líquido estanco y otro dinámico:

Estanca: corresponde al líquido con escasa movilidad alojado en el reactor, principalmente en los puntos de contacto entre las pastillas sólidas y entre las pastillas sólidas y las paredes del reactor. Se obtiene durante la operación del lecho (H_e) mediante el método del trazador o con métodos no invasivos (van der Merwe y col., 2004). En el Capítulo 4 se realizará una revisión bibliográfica sobre la retención de líquido estanco, H_e.

Dinámica: fracción de líquido que fluye en sentido descendente sobre el relleno, en forma de un fino film (H_d). En general, se obtiene mediante:

$$H_{d} = H_{te} - H_{e}$$
(6)

En la simulación del reactor resulta correcto emplear las retenciones estanca y dinámica, H_e y H_d , respectivamente, puesto que corresponden a las fracciones de líquido durante la operación del reactor.

Retención Interna (H_i): en el caso de pastillas porosas, la retención interna corresponde al líquido alojado dentro de los poros.

Teniendo en cuenta que normalmente se considera que por capilaridad los poros están llenos de líquido, esta magnitud está directamente vinculada con el volumen de poros de la partícula. La excepción la constituyen situaciones con una muy mala distribución de líquido o la presencia de reacciones altamente exotérmicas que generen puntos calientes localizados que ocasionan el secado en el interior de la pastilla.

2.4.2 ÁREAS DE TRANSFERENCIA DE MASA

Se pueden identificar en los modelos de reactores planteados en la sección 2.3 tres áreas donde se lleva a cabo la transferencia de materia: área interfacial líquido-sólido, área líquido dinámico-líquido estanco y área interfacial líquido-vapor. A continuación se realiza una somera descripción de las mismas.

2.4.2.1 ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-SÓLIDO

El área interfacial líquido-sólido corresponde al área externa de la pastilla catalítica mojada con el líquido. La misma se evalúa mediante el área externa de la pastilla y la eficiencia de mojado (ecuaciones (1) ó (2)). Usualmente, se define por unidad de volumen de lecho, a_{LS} :

 $a_{\rm LS} = f_w a_{\rm P}$

siendo $a_{\rm p}$ el área externa de la pastilla catalítica por unidad de volumen de lecho.

En el modelo de una zona de líquido existe una única área líquido-sólido, dada por a_{LS} . En cambio, en el modelo de dos zonas de líquido existen dos áreas, una correspondiente a la zona estanca (dada por el contacto entre el líquido estanco y el sólido), a_{es} , y otra correspondiente a la zona dinámica (generada por el contacto entre el líquido dinámico y el sólido), a_{ds} las cuales están dadas por:

$$a_{\rm es} = f_{\rm e} a_{\rm P};$$
 $a_{\rm ds} = f_{\rm d} a_{\rm H}$

donde, como ya ha sido definido f_e es la fracción de área externa de la pastilla en contacto con el líquido estanco y f_d es la fracción de área externa de la pastilla en contacto con el líquido dinámico. Además, se cumple:

$$f_w = f_d + f_e$$

Debido a que es muy dispersa la información existente en bibliografía sobre las áreas líquido-sólido para el modelo de dos zonas de líquido, a_{es} y a_{ds} , en el Capítulo 4 se desarrollará un procedimiento de estimación de las mismas a partir de una representación geométrica del volumen de líquido estanco. Además, se evaluará la consistencia de las aproximaciones existentes en bibliografía para estimar dichas áreas.

2.4.2.2 ÁREA LÍQUIDO DINÁMICO-LÍQUIDO ESTANCO

En el modelo de dos zonas de líquido se puede identificar el área generada por el contacto entre el líquido dinámico y el líquido estanco, A_{de} . En el Capítulo 4 se abordará la estimación de la misma a partir de una representación geométrica del volumen de líquido estanco puesto que no se encuentra en bibliografía información sobre dicha área.

2.4.2.3 ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-VAPOR

El área interfacial líquido vapor es una medida del área disponible para el transporte de materia entre ambas fases. Una magnitud asociada de uso frecuente es el área interfacial líquido-vapor por unidad de volumen de lecho, a_{LV} . Valores típicos de la misma informados por Saroha y Nigam (1996) se encuentran en el intervalo 200-900 m⁻¹. En el Capítulo 7 se realizará una revisión de correlaciones para estimar el área interfacial, a_{LV} , para un amplio rango de condiciones operativas, y además, se desarrollará un modelo geométrico que permitirá tener una aproximación de la misma.

2.4.3 TRANSPORTE DE MATERIA

En esta sub-sección se realiza una descripción de coeficientes de transferencia de materia, los cuales son empleados en el modelado de un reactor trickle-bed.

2.4.3.1 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA VAPOR-SÓLIDO

No existe en bibliografía gran cantidad de información con respecto a la estimación del coeficiente de transferencia de masa entre el vapor y el sólido, k_{GS} , en reactores trickle-bed (Tan y Smith, 1981). Zhen Lu y col. (1984) proporcionan valores del coeficiente de transferencia de masa vapor-sólido en un reactor trickle-bed, pero para un rango estrecho de condiciones operativas. Sin embargo, para sistemas monofásicos existen numerosos estudios al respecto publicados en bibliografía (Dwivedi y Upadhyay, 1977). Por esta razón, se decidió emplear la correlación propuesta por Dhingra y col. (1984) para un sistema monofásico, expresando la velocidad superficial en función de la velocidad intersticial, $v_G = v_{Gi} \varepsilon_L$, y dividiendo está última por la fracción de volumen de hueco disponible para el gas:

$$\mathbf{v}_{Gi}^{*} = \frac{\mathbf{v}_{Gi}}{1 - \beta_{L}},$$

de esta manera se tiene en cuenta la presencia del líquido.

La correlación de Dhingra y col. (1984) modificada con la velocidad intersticial del gas está dada por:

$$Sh^{G} = 4 \left[1 + 0.7 \left(\frac{\epsilon_{L}}{1 - \beta_{L}} Re_{Gi}^{*} \right)^{0.2} \sqrt[3]{Sc^{G}} \right] + 0.6 \left(\frac{\epsilon_{L}}{1 - \beta_{L}} Re_{Gi}^{*} \right)^{0.7} \sqrt[3]{Sc^{G}}$$
(7)

donde Re_{Gi}^* es el número de Reynolds del gas definido con v_{Gi}^* .

2.4.3.2 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA GAS-INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR

Otro coeficiente de transferencia de masa necesario en la modelización del reactor es el respectivo a la transferencia de masa desde el seno del vapor a la interfase líquido-vapor, $k_{G,i}$. No se dispone en bibliografía de una vasta cantidad de información para estimar dicho coeficiente. Fukushima y Kusaka (1978) presentan correlaciones para régimen pulsante. Goto y col. (1975) obtuvieron valores del coeficiente, pero los autores no pueden explicar porqué los datos dependen del caudal de gas con una potencia mayor a la unidad. Por otra parte, Yaici y col. (1988) presentan una correlación que depende fuertemente del número de Reynolds del gas y débilmente del número del Reynolds del líquido:

$$Sh_{Vi}a_{LV} = 0.03\pi^{-1.6} \operatorname{Re}_{L}^{0.33} \operatorname{Re}_{G}^{0.87} Sc_{G}^{0.5} \left(d_{p} / d_{T} \right)^{-0.67} \left(1 - \beta_{L} \right) / d_{p}$$
(8)

En el presente trabajo se ha empleado dicha correlación para estimar el coeficiente $k_{G,i}$.

2.4.3.3 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA LÍQUIDO-INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR

El coeficiente de transferencia de masa entre el seno del líquido y la interfase líquido-vapor, k_{L,i}, ha sido ampliamente estudiado en bibliografía (Saroha y Nigam, 1996). Se ha escogido la correlación propuesta por Fukushima y Kusaka (1977a):

$$Sh_{L} = 5 \ 10^{2} \pi^{0.3} \ Re_{L}^{1/3} \ Re_{G}^{1/5} \ Sc^{1/2} \left(d_{P} \ / \ d_{T} \right)^{2.2}$$
(9)

La correlación propuesta por estos autores depende de la relación diámetro de pastilla a diámetro de reactor elevada a una potencia de 2.2 para régimen trickle. Puesto que en el trabajo utilizan una relación cercana a la unidad, se ha

empleado una relación similar $(d_P/d_T=0.1)$ para estimar el coeficiente de transferencia de masa.

2.4.3.4 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA LÍQUIDO-SÓLIDO

Existe una diferenciación en el coeficiente de transferencia de masa líquido sólido según el modelo que se emplee para representar la distribución local de líquido.

Para el modelo de una zona de líquido existe un único coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido, k_{ls} . En bibliografía hay numerosas correlaciones para estimar el mismo (Saroha y Nigam, 1996), en particular se adoptará la correlación propuesta por Rao y Drinkenburg (1985):

$$Sh_{ls}f_{w} = 0.24 \operatorname{Re}_{L}^{*0.75} \operatorname{Sc}^{1/3}$$
 (10)

Por otro lado, el modelo de dos zonas de líquido posee un coeficiente de transferencia líquido-sólido en cada zona de la pastilla, esto es un coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico- sólido, k_{ds} , y otro líquido estanco-sólido, k_{es} . La información disponible en bibliografía para ambos coeficientes es muy escasa y, en ciertos casos, incorrecta. En el Capítulo 4 se desarrollará un modelo de transferencia de masa en los volúmenes de líquido estanco, que junto a información de bibliografía correspondiente al modelo de una zona de líquido, permitirá obtener los coeficientes de transferencia de masa líquido-sólido para el modelo de dos zonas de líquido. Asimismo, en el Capítulo 5 se analizará la valides de las aproximaciones presentadas en bibliografía para estimar dichos coeficientes.

2.4.3.5 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA LÍQUIDO DINÁMICO-LÍQUIDO ESTANCO

El modelo de dos zonas de líquido posee además un coeficiente de transferencia de masa entre el líquido dinámico y el líquido estanco, k_{de} . En el Capítulo 4 se revisará exhaustivamente la información bibliográfica con respecto al mismo, y se desarrollará un modelo de transferencia de materia en los volúmenes de líquido estanco que permitirá obtener una estimación confiable de dicho coeficiente.

2.5 CONCLUSIONES

Para el análisis, diseño, simulación o cambio de escala de reactores de lecho fijo con flujo bifásico descendente (reactores trickle-bed, RTB) es necesario conocer, además del sistema de reacciones involucradas y sus parámetros cinéticos, las características fluidodinámicas de cada fase en el reactor y poseer una correcta evaluación de los parámetros de transporte que pueden afectar su comportamiento. A pesar que los reactores trickle-bed han sido extensamente estudiados, la complejidad que presenta su comportamiento fluidodinámico ha causado la ausencia de un cuerpo de conocimiento que permita modelizar y simular este tipo de reactores con satisfactorio nivel de confiabilidad.

En particular, la distribución de líquido en la escala de una partícula es un aspecto que ha sido extensamente analizado ya que tiene un fuerte impacto en el comportamiento de los reactores trickle-bed. La posibilidad de un mojado uniforme en la superficie exterior de la partícula, sumado a que la capacidad de transferencia de materia en toda la superficie sea la misma, es una situación idealizada.

Pueden identificarse en principios dos condiciones para la superficie externa: zonas mojadas o cubiertas de líquido y zonas secas, donde no hay líquido en la superficie externa y el sólido está en contacto directo con la fase vapor. A su vez, el flujo líquido en la zona mojada no es uniforme.

De esta forma, la no uniformidad en el mojado externo de las partículas se ha abordado a partir de dos modelos. El modelo más simple considera a la superficie externa dividida en dos zonas, una seca y otra mojada. El segundo modelo parte de la misma idea, pero a su vez subdivide la zona mojada en dos zonas: una zona dinámica y una zona estanca, por lo tanto en la superficie externa de la partícula se diferencian tres zonas. Esta división conduce a considerar un área externa seca, un área externa mojada dinámica y un área externa mojada estanca.

Los numerosos estudios que han abordado esta problemática lo han hecho, invariablemente, en forma parcializada (por ej. considerando una única reacción catalítica, un único reactivo controlante, etc.), o incurriendo en aproximaciones de los parámetros fluidodinámicos de los modelos cuya validez es cuestionable. En consecuencia, se requiere profundizar el estudio, especialmente considerando situaciones que presentan una mayor complejidad desde el punto de vista del sistema reaccionante. A partir de este enfoque, entre los aspectos salientes a revisar en la presente Tesis se encuentran:

La volatilidad del reactivo en fase líquida

Este aspecto ha sido abordado en forma muy limitada. La volatilidad del reactivo en fase líquida cobra relevancia cuando el mojado externo de la partícula no es total, y puede haber acceso de los reactivos en fase vapor al interior de la partícula a través de la zona seca.

😫 consistencia del uso de cada correlación

Este es un aspecto particularmente crítico en el modelo que postula tres zonas en el exterior de la partícula. Este modelo involucra un mayor número de parámetros y prácticamente no ha sido empleado en el análisis de datos experimentales de sistemas orientados al estudio de transferencia de materia. Asimismo, para algunos parámetros fluidodinámicos se han realizado estimaciones que deben ser reanalizadas y/o corregidas.

Como conclusión general, es evidente que un estudio cabal del comportamiento fluidodinámico de reactores trickle-bed es una tarea relevante, en vistas a alcanzar un modelo de reactores que incorpore dicha información, a fin de mejorar la calidad de la simulación de estos reactores.

ANÁLISIS DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CORTES DE C4

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

3.1 INTRODUCCIÓN

El análisis de la influencia de los procesos de transferencia de materia externos a la pastilla catalítica, y su impacto sobre la velocidad efectiva de reacción y el comportamiento del reactor, se llevarán a cabo orientados a su aplicación en procesos de hidrotratamiento de cortes de C_4 , destinados a la purificación de los mismos mediante hidrogenación selectiva. Teniendo en cuenta este objetivo, en este Capítulo se presentarán las herramientas que permitirán abordar este proceso específico en Capítulos posteriores.

Si bien existen diversos procesos de purificación de corrientes C_4 , la aplicación se orientará a la obtención de 1-buteno de alta pureza, que constituye uno de los casos más exigentes en cuanto a especificación de pureza y selectividad.

En primer lugar se llevará a cabo una somera revisión general del proceso de hidrogenación selectiva de cortes de C_4 , las condiciones de procesos industriales, tipos de reactores y catalizadores comerciales. Trabajos previos en esta temática permiten presentar el esquema general de reacciones, su comportamiento cinético y las características salientes de las expresiones capaces de representar las velocidades de reacción de las especies intervinientes en el sistema de reacción.

El paso siguiente en el Capítulo es capturar aquellos aspectos del sistema que, en definitiva, determinarán su comportamiento, con el fin de postular un tratamiento simplificado para la evaluación de las velocidades de reacción efectivas. Para este fin se deben tener en cuenta diversas características del sistema. Por una parte, básicamente se pueden identificar dos impurezas (1butino y 1,3 butadieno) y una sustancia deseada (1-buteno). Dado que las tres sustancias pueden reaccionar hidrogenándose (el 1-buteno además hidroisomeriza), la relación molar hidrógeno/insaturados en la superficie del catalizador tiene un impacto determinante en el comportamiento del conjunto de reacciones. Otro aspecto saliente es la extremadamente alta velocidad de todas las reacciones, lo que conduce a que la resistencia a la transferencia de materia en el interior de la partícula sea altamente significativa. En este contexto, y haciendo uso de expresiones simplificadas de la velocidad de reacción se llevará a cabo el desarrollo matemático de expresiones efectivas de la velocidad de reacción que serán utilizadas en los Capítulos posteriores. La mayor parte del Capítulo estará destinada a la presentación de este tratamiento.

3.2 GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO DE CORTES DE C₄

3.2.1 ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

La difusión tecnológica de los procesos catalíticos de hidrogenación selectiva, para diferentes cortes de hidrocarburos desde C_2 a C_5 es conocida desde hace un tiempo y, por lo tanto, en la actualidad, es usual encontrar en las refinerías unidades para la purificación de cortes de C_4 . El objetivo es obtener corrientes libres de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno atendiendo al uso de los nbutenos como monómeros en la producción de polibutenos y al empleo de 1buteno como comonómero en la fabricación de polietileno lineal de baja densidad. En estos procesos de polimerización, la presencia de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno debe reducirse a cantidades mínimas por requerimientos del proceso.

En la Argentina, YPF posee dos procesos de hidrogenación selectiva en su Polo de Ensenada y un tercero en Luján de Cuyo, Mendoza. Uno de los procesos de Ensenada está destinado a la obtención de una corriente de butenos (lineales e isobuteno) para poliisobutileno y el otro a la obtención de 1-buteno de alta pureza. Además, la empresa PASA lleva a cabo un proceso de purificación catalítica de 1-buteno.

La hidrogenación selectiva ha reemplazado otros métodos de purificación por numerosas razones (Derrien, 1986):

- la separación por destilación no resulta económicamente viable frente a los exigentes niveles de pureza requeridos, debido a que el 1,3-butadieno y el 1buteno presentan puntos de ebullición cercanos;
- # se emplea la tecnología usual de lechos fijos, a bajas temperaturas y

presiones medias, cuya operación es simple y requiere bajos costos de inversión y operativos;

- es un procedimiento eficiente dado que, prácticamente, no existen limitaciones termodinámicas para alcanzar los objetivos;
- el desarrollo de catalizadores eficientes ha permitido superar requisitos de pureza, manteniendo una operación estable durante un tiempo prolongado.

Sin embargo, se incrementan permanentemente los requisitos en cuanto a los límites de impurezas exigidos. Teniendo la premisa de mantener las características generales de los procesos establecidos, para satisfacer estas nuevas condiciones se puede atacar el problema desde dos ángulos, que deben ser complementarios: por una parte la formulación de nuevos catalizadores, que superen en performance a los existentes en el mercado, y por otra parte analizando, y tratando de optimizar, el impacto de las condiciones operativas. Una correcta apreciación del impacto de estas últimas puede, incluso, sugerir ciertas modificaciones en el diseño de los equipos.

Las fuentes de corrientes ricas en n-butenos provienen de las operaciones de "cracking" térmico o catalítico de hidrocarburos (Boitiaux y col., 1985). La composición de las corrientes de C_4 depende del tipo de "cracking" del cual provienen. Esta composición, junto al objetivo general de la planta, determinan los pasos a seguir para el tratamiento de la corriente y la obtención de cada compuesto. En caso de que la corriente posea un alto contenido de 1,3-butadieno, el mismo es removido en una unidad de destilación extractiva, a los fines de su recuperación, empleando solventes altamente selectivos. De esta manera, se obtiene un primer refinado rico en butenos, siendo mayoritario el isobuteno, pero con saturados (butano e isobutano) y con una fracción relativamente baja, del orden de 1 a 2 %, de acetilénicos y 1,3 butadieno.

La problemática de este proceso es que se busca obtener una conversión casi completa de acetilénicos y 1,3-butadieno, evitando la hidrogenación de los nbutenos o, en el caso en que la sustancia valiosa sea sólo el 1-buteno, que es el de interés directo en nuestro caso, evitando sus pérdidas tanto por hidrogenación como por isomerización.

El sistema de reacciones global se ilustra en la Figura 3.1. En este esquema no se ha incluido al isobuteno que pudiese existir, dado que los catalizadores de mayor difusión comercial, empleados en hidrotratamientos selectivos, exhiben una actividad despreciable para la hidrogenación e isomerización esqueletal del mismo. Por otra parte, en ciertos procesos el isobuteno es eliminado previamente a través de la producción de MTBE. Se ha considerado al 1-butino como el único representante de los compuestos acetilénicos.

Como se puede observar, la especie 1,3-butadieno, puede "a priori" hidrogenarse irreversiblemente para producir los tres n-butenos, reacciones identificadas como r_1 , r_2 , r_3 en la Figura 3.1, mientras que el acetilénico, 1-butino, sólo puede producir de su hidrogenación irreversible 1-buteno, reacción r_{10} .



donde:

BD: 1,3-Butadieno1BE: 1-ButenotBE: trans 2-ButenoBY: 1-ButinocBE: cis 2-ButenoBA: Butano

Las reacciones de isomerización reversible entre los tres n-butenos necesitan de la presencia de hidrógeno, por lo tanto, son reacciones de hidro-isomerización. Las mismas están representadas por las reacciones globales r_7 , r_8 , r_9 , que corresponden a las hidro-isomerizaciones 1BE-cBE, 1BE-tBE, y cBE-tBE, respectivamente.

El sistema concluye en las hidrogenaciones irreversibles de los tres n-butenos, formando n-butano, consideradas como r_4 , r_5 y r_6 .

3.2.2 CATALIZADOR

Los procesos de hidrorefinado destinados a la hidrogenación selectiva son llevados a cabo empleando catalizadores que aporten el requisito deseado de selectividad. Es conocido en la literatura que, entre los elementos del Grupo VIII, el Pd es el agente más selectivo para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y diolefinas (Bond y col., 1962). Específicamente, la habilidad del Pd para hidrogenar selectivamente a los compuestos acetilénicos y al 1,3-butadieno en presencia de los n-butenos, se debe a la preferencia termodinámica del metal a adsorber los hidrocarburos insaturados de acuerdo al siguiente orden de estabilidad: 1-butino, 1,3-butadieno y n-butenos (Hub y Touroude, 1988). En consecuencia, pequeñas cantidades de 1-butino y 1,3-butadieno serán suficientes para inhibir la adsorción y reacción de los n-butenos.

Otra característica sobresaliente del Pd es su elevada actividad para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados y para la hidro-isomerización de olefinas. Este comportamiento del Pd ofrece ventajas y desventajas para los procesos de hidrorefinado.

La elevada velocidad de hidrogenación de compuestos acetilénicos y 1,3butadieno es una característica positiva, pues permite conducir la purificación de corrientes de n-butenos a bajas temperaturas.

La facilidad de hidrogenación e hidro-isomerización del 1-buteno es perjudicial por cuanto conduce a pérdidas importantes de la sustancia valiosa. A los fines de obtener una selectividad alta, manteniendo una elevada velocidad de hidrogenación de acetilénicos y 1,3-butadieno, se recurre a modificar las propiedades electrónicas del Pd mediante la incorporación de un segundo metal (Hightower y col., 1993; Miura y col., 1993). La adición del segundo metal, además de promover la selectividad del catalizador, tiene por finalidad mejorar ciertas falencias del Pd tales como: sensibilidad al envenenamiento, formación de oligómeros, pérdida de metal activo por formación de complejos hiperestables con sustancias acetilénicas que lo desprenden del soporte (Boitiaux y col., 1985).

Las elevadas velocidades de las reacciones del proceso pueden, eventualmente, conducir al desarrollo de gradientes significativos de concentración en la pastilla catalítica, deteriorando severamente la selectividad observada. Por esta razón, los catalizadores comerciales son fabricados con un bajo contenido de metal activo, con el cual se impregna sólo una capa delgada situada sobre la superficie externa de la pastilla. No obstante, los efectos difusionales en la capa catalítica continúan existiendo. Estas características se observan en todos los catalizadores comerciales disponibles. Los mismos presentan capas activas con espesores entre 70-300 μ m, y contenidos de Pd de 0.3 – 0.05 % en peso.

3.2.3 UNIDADES DE REACCIÓN INDUSTRIALES: TIPOS DE REACTORES Y CONDICIONES OPERATIVAS

La mayoría de las tecnologías comerciales actuales de hidrogenación selectiva, particularmente para corrientes de C_4 , involucran reactores catalíticos de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido en cocorriente ascendente o descendente (Derrien, 1986).

Inicialmente, se emplearon catalizadores de Ni o Cu con baja actividad hidrogenante, motivo por el cual los procesos se implementaron a altas temperaturas y en fase gaseosa. El empleo de catalizadores de base Pd, de elevada actividad, permite llevar a cabo el proceso en condiciones moderadas de presión y temperatura, y operando en fase líquida, lo cual ofrece importantes ventajas. Por un lado, evita los costos de energía asociados a la evaporación de la alimentación líquida y posterior condensación del efluente. Por otra parte, la fase líquida lava la superficie catalítica disminuyendo la formación de oligómeros sobre la misma (Boitiaux y col., 1985).

La operación se lleva a cabo en el intervalo de temperatura, 25 – 65 °C, correspondiendo la menor temperatura al inicio de un ciclo operativo en el cual el catalizador no ha sufrido prácticamente efectos de desactivación, y presiones

moderadas, del orden de 10 atm.

En tales condiciones, la mezcla reactiva se compone de una fase líquida, en la cual predominan los C_4 , con H_2 disuelto, y una fase vapor formada mayoritariamente por H_2 , pero que contiene una cantidad apreciable de C_4 , debido a la volatilidad de los mismos. Las cantidades alimentadas de H_2 son muy bajas respecto a las del conjunto de hidrocarburos, debido a que las impurezas que se busca hidrogenar están presentes en contenidos del orden de 10^4 ppm. En consecuencia, la relación másica de fase líquida a vapor resulta elevada, motivo por el cual la mayor proporción de hidrocarburos es transportada en la fase líquida.

Las dos Unidades de Reacción destinada a la Hidrogenación Selectiva de cortes C_4 , del Polo Petroquímico de Ensenada presentan las características descriptas, pero se diferencian en el sentido del flujo, ya que una opera con el flujo bifásico en cocorriente descendente y otra con el flujo bifásico en cocorriente ascendente, y en las características del corte alimentado.

3.2.4 ESTUDIO CINÉTICO

La selectividad del sistema es afectada fuertemente por la presión parcial de hidrógeno. Esto se debe a que existen severas restricciones difusionales en el interior de las pastillas de catalizador y, simultáneamente, que los materiales catalíticos muestran una alta selectividad intrínseca para la hidrogenación de BY y BD, originadas por su alta capacidad de adsorción, que impide el acceso de los n-butenos. En estas condiciones, la cantidad de H₂ disuelta, proporcional a su presión parcial, cobra una importancia relevante.

Efectuaremos una breve descripción de la selectividad entre las especies del sistema, a fin de resaltar los rasgos más importantes del mismo.

SELECTIVIDAD ENTRE EL BD Y LOS n-BUTENOS

Para analizar la selectividad entre el BD y los n-butenos consideremos que no se encuentra presente el BY. Este sistema ha sido estudiado por Ardiaca (2002). Una característica importante, se presenta cuando la superficie catalítica está casi saturada de BD, dado que este hidrocarburo puede cubrir todos los sitios activos, evitando la adsorción de los n-butenos. Bajo esta situación, las reacciones del BD se comportan como de orden cero respecto a sí mismo, y se inhiben totalmente las reacciones de las olefinas. La acción inhibitoria del BD con respecto al 1BE tiene lugar aún cuando el BD se encuentra en bajas proporciones (Ardiaca, 2002; Ardiaca y col., 2001)

SELECTIVIDAD ENTRE LOS n-BUTENOS

Por otra parte, cuando el BD se agota antes que el H_2 en el interior de la capa catalítica activa, existen simultáneamente H_2 y sitios activos donde las olefinas, ya sin la presencia de BD, pueden adsorberse, y así reaccionar. En estas condiciones se verifica que el 1BE es la olefina que se adsorbe y reacciona más fuertemente. Bressa (2001) estudió la selectividad entre los n-butenos, encontrando que el 1BE es capaz de saturar los centros activos cuando está presente en alta concentración, produciéndose en mayor proporción las reacciones de isomerización a cBE y tBE frente a la reacción de hidrogenación a BA.

La mayor capacidad de adsorción del 1BE frente a los 2BE ocasiona que, aún cuando los niveles de concentración entre el 1BE y los 2BE (cBE y tBE) se equiparan, las reacciones de los 2BE se lleven a cabo a velocidades más bajas que las reacciones del 1BE (Bressa y col., 2003).

En adición, las hidrogenaciones de cBE y tBE resultan inhibidas mientras el 1BE se encuentre en considerable exceso. Bajo esta situación, las expresiones de las velocidades de reacción del 1BE exhiben un orden cero.

SELECTIVIDAD ENTRE BD Y BY

Por otra parte, Alves (2009) estudió el comportamiento del sistema cuando están presentes BD y BY, encontrando que ambos son competitivos. El BY posee una mayor capacidad de adsorción en relación al BD, por ende mientras el BY se encuentra presente en cantidades significativas, el BD se halla en parte inhibido, consumiéndose moderadamente. En efecto, la reacción del BD se ve postergada apareciendo a mayores tiempos, en los cuales el BY ha disminuido considerablemente su concentración.

Por otra parte, el BY presenta un orden de reacción negativo, siendo este más notorio cuando se encuentra sin el BD.
En síntesis, la capacidad de adsorción del BY es mayor a la del BD, aunque este último es un competidor no despreciable.

EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE HIDRÓGENO

Por otra parte, se enunciará brevemente el efecto preponderante de la presión parcial de hidrógeno en las expresiones cinéticas, r_1 - r_{10} , del esquema global de reacciones mostrado en la Figura 3.1.

Las expresiones de las velocidades de reacción de hidrogenación (r_1 - r_6 y r_{10}) poseen principalmente fuerzas impulsoras con respecto al hidrógeno de orden uno. (Alves, 2009; Ardiaca, 2002; Bressa, 2001).

Por otra parte, las reacciones de isomerización (r_7 - r_9) muestran una dependencia con la raíz cuadrada de la fracción molar del hidrógeno, con lo cual se denominan reacciones de hidro-isomerización (Bressa, 2001).

3.3 SISTEMA IDEALIZADO

Un parámetro importante del proceso de hidrogenación catalítica selectiva es obviamente la selectividad. Con lo cual, resulta interesante analizar como afectan en la selectividad del sistema los fenómenos de transporte estudiados en la presente Tesis.

Como se informó anteriormente, se han obtenido las expresiones cinéticas de las diez reacciones presentadas en la Figura 3.1, junto con sus correspondientes parámetros cinéticos. Además, se dispone de un programa que resuelve los balances de materia en el interior de la pastilla mediante un método numérico. No obstante, resulta propicio, acorde con la finalidad de este trabajo, emplear un sistema simplificado, que posea una menor cantidad de parámetros cinéticos y, además, que permita resolver analíticamente los balances de materia en el interior de la pastilla, evitando de esta manera emplear el programa numérico, el cual puede acarrear problemas de convergencia en determinadas condiciones.

A tal fin, se realizarán una serie de simplificaciones con el objeto de obtener un sistema idealmente selectivo que permita resaltar las principales características del proceso de hidrogenación catalítica selectiva de un corte de C_4 , con una

menor cantidad de parámetros que el sistema original. El sistema puede estar compuesto por las siguientes especies: BY, BD, 1BE, cBE, tBE y BA.

Se asume que todas las reacciones son lo suficientemente rápidas como para ocurrir antes de alcanzar el límite interno de la capa catalítica.

Se supone que una dada especie puede saturar completamente la superficie catalítica, inhibiendo de manera total la adsorción de las restantes especies y consecuentemente las reacciones de las mismas. Asimismo, la saturación total de la superficie catalítica por una dada especie conlleva a que dicha especie reaccione con orden cero respecto a sí misma. El orden de saturación de la superficie catalítica, determinado por la capacidad de adsorción de las especies, está dado por:

 $BY \gg BD \gg 1\text{-}BE \gg 2\text{-}BE$

Por ende, se considera que el BY posee la mayor capacidad de adsorción, y se asume que mientras este presente el mismo, el BD estará inhibido totalmente, ignorando el efecto competitivo que existe entre ambas especies en el sistema real. Asimismo, cuando ya no existe BY, el BD evita la adsorción de los n-butenos, inhibiendo completamente las reacciones de los mismos. Por último, cuando solo están presentes los n-butenos, el 1BE inhibe a los 2-butenos reaccionando por hidrogenación e hidro-isomerización. En la Figura 3.2 se grafica cualitativamente los perfiles de concentración del BY, BD, 1BE e H₂ en el interior de la pastilla, a fin de ejemplificar el comportamiento descrito. En la misma se ha considerado que existe suficiente H₂ para agotar al BY y BD pero no así al 1BE, en z_i se indica al lugar donde se agota el BY, z_{II} donde se agota el H₂.



Figura 3.2. Esquematización de los perfiles de concentración de BY, BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el caso de 1BE en exceso.

Con respecto a la dependencia del H_2 en las expresiones cinéticas, se consideró para las reacciones de hidrogenación una dependencia lineal, mientras que para las reacciones de hidro-isomerización un orden de reacción de 1/2.

Consecuentemente, las expresiones cinéticas para las reacciones de hidrogenación del BY, BD y 1BE, se expresan como:

$$\mathbf{r}_{i} = \mathbf{k}_{i} \mathbf{x}_{H2} \qquad \qquad i = BY, BD, 1BE \qquad (1)$$

siendo x_{H2} la fracción molar del H₂, y k_i el coeficiente cinético.

Por otra parte, la expresión cinética para la reacción de hidro-isomerización del 1BE está dada por:

$$r_{iso} = k_{iso} \sqrt{x_{H2}}$$
 (2)

3.4 RESOLUCIÓN DE BALANCES EN UNA PASTILLA PARA RÉGIMEN LÍMITE Y CATALIZADORES IDEALMENTE SELECTIVOS

Desarrollaremos la resolución de los balances de materia para las especies en el interior de la pastilla catalítica, a fin de obtener las velocidades de reacción observadas de las mismas. El análisis posee diferente resolución según el reactivo que se encuentre en exceso. A continuación llevaremos a cabo el análisis con la condición de 1BE en exceso. No obstante, en el Apéndice A se realiza el análisis con la condición de hidrógeno en exceso. De esta manera, se plantean todas las situaciones factibles de producirse en la pastilla catalítica.

Debido que se han asumido altas velocidades de reacción, la curvatura de la superficie de la pastilla catalítica no es determinante en la estimación de las velocidades de reacción observadas. Razón por lo cual, se ha empleado la forma geométrica de placa plana para la pastilla catalítica. La coordenada en la dirección de la normal a la superficie se denomina z, y el eje de coordenadas se ha establecido en la superficie de la placa. Se denotan las fracciones molares en la superficie del catalizador (z=0) para el H₂, BY, BD y 1BE por $x_{H2,S}$, $x_{BY,S}$, $x_{BD,S}$, $x_{1BE,S}$, respectivamente.

El flujo total de 1BE está compuesto por la cantidad consumida de 1BE, dada por la cantidad hidrogenada e hidro-isomerizada del mismo, así como también la cantidad producida, por hidrogenación de BY y BD. No obstante, no se tendrá en cuenta la producción de 1BE a partir de la hidrogenación de BY y BD, ya que como estas especies son impureza presentes en el sistema en cantidades menores al 1%, la cantidad de 1BE producida es pequeña, y por lo tanto se desprecia en el presente desarrollo para la obtención de los flujos de hidrogenación e hidro-isomerización del 1BE.

3.4.1 FORMULACIÓN CON 1BE EN EXCESO

Primeramente se considera que existe suficiente H_2 para consumir todo el BY y el BD, pero hay un exceso de 1BE.

El balance de masa para el H_2 correspondiente a la región de la pastilla en la que se consume el BY, está dado por:

$$D_{H2} C_{TL} d^2 x_{H2} / dz^2 = k_{BY} x_{H2}$$
(3)

donde D_{H2} es el coeficiente de difusión efectivo del hidrógeno y C_{TL} es la concentración molar total en el líquido. Se recuerda que el eje de coordenadas se ha establecido en la superficie de la placa.

A partir de definir $\dot{x}_{H2} = dx_{H2} / dz$, se obtiene la siguiente igualdad:

$$d(\dot{x}_{H2}^2)/dz = 2\dot{x}_{H2}(d\dot{x}_{H2}/dz) = 2(dx_{H2}/dz)(d^2x_{H2}/dz^2)$$
(4)

Sustituyendo d^2x_{H2}/dz^2 de la ecuación (4) en la ecuación (3),

$$d(\dot{x}_{H2}^2) = 2\kappa_{BY} x_{H2} \ dx_{H2} = \kappa_{BY} d(x_{H2}^2)$$
(5)

donde $\kappa_{BY} = k_{BY} / (D_{H2}C_{TL})$.

Integrando la ecuación (5) entre un dado z y la posición z_I , Figura 3.2, correspondiente a la posición donde se extingue el BY, *i. e.* : $x_{BY}=0$, se obtiene:

$$\dot{x}_{H2}^2 - \dot{x}_{H2,I}^2 = \kappa_{BY} (x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)$$
 (6a)

o bien

$$\dot{x}_{H2} = dx_{H2} / dz = -\sqrt{\dot{x}_{H2,I}^2 + \kappa_{BY} (x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)}$$
(6b)

donde el subíndice I indica valor correspondiente a z_I . Separando variables en la ecuación (6b) e integrando entre $0 < z < z_I$,

$$\kappa_{\rm BY}^{-1/2} \int_{x_{\rm H2,I}}^{x_{\rm H2,S}} \frac{dx_{\rm H2}}{\sqrt{x_{\rm H2}^2 - x_{\rm H2,I}^2 + \dot{x}_{\rm H2,I}^2 / \kappa_{\rm BY}}} = z_{\rm I}$$

resulta,

$$z_{I} = \kappa_{BY}^{-1/2} \ln \left(\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^{2} - x_{H2,I}^{2} + \dot{x}_{H2,I}^{2} / \kappa_{BY}}}{x_{H2,I} + \sqrt{\dot{x}_{H2,I}^{2} / \kappa_{BY}}} \right)$$
(7)

En la zona $0 < z < z_I$ se verifica mediante estequiometría, la siguiente igualdad de flujos:

$$\dot{x}_{H2} = \dot{y}_{BY} + \dot{x}_{H2,I}$$

con $y_{BY} = x_{BY} D_{BY} / D_{H2}$. Integrando dicha igualdad entre 0<z<z_I, se obtiene

$$x_{H2,S} - x_{H2,I} = y_{BY,S} - \dot{x}_{H2,I} z_{I}$$
(8)

Se ha usado $y_{BY, I}=0$, acorde con la definición del punto I en el interior de la pastilla.

Por otra parte, se define la posición z_{II} en el interior de la pastilla, en la cual se consume completamente el BD, $x_{BD}=0$ en z_{II} , Figura 3.2. Luego, el balance de masa para el H₂ en la zona $z_I < z < z_{II}$ está dado por:

$$D_{H2} C_{TL} d^2 x_{H2} / dz^2 = k_{BD} x_{H2}$$

Asimismo, haciendo uso de la expresión (4) se verifica para el H_2 una expresión análoga a la (5):

$$d(x_{H2}^2) = 2\kappa_{BD} x_{H2} dx_{H2} = \kappa_{BD} d(x_{H2}^2) ,$$

que luego de integrarla entre una posición genérica z y z_{II} , se obtiene:

$$\dot{x}_{H2}^{2} - \dot{x}_{H2,II}^{2} = \kappa_{BD} (x_{H2}^{2} - x_{H2,II}^{2})$$
(9)

con $\kappa_{BD} = k_{BD} / (D_{H2}C_{TL})$. Separando variables e integrando la ecuación (9) entre $z_{I} < z < z_{II}$,

$$\kappa_{BD}^{-1/2} \ln \left(\frac{x_{H2,I} + \sqrt{x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2 + \dot{x}_{H2,II}^2 / \kappa_{BD}}}{x_{H2,II} + \sqrt{\dot{x}_{H2,II}^2 / \kappa_{BD}}} \right) = z_{II} - z_{I}$$
(10)

En adición, a partir de la estequiometría en la zona $z_I < z < z_{II}$ se verifica la siguiente igualdad de flujos:

$$\dot{x}_{H2} = \dot{y}_{BD} + \dot{x}_{H2,II}$$

siendo $y_{BD} = x_{BD} D_{BD} / D_{H2}$. Integrando entre $z_I < z < z_{II}$.

$$x_{H2,I} - x_{H2,II} = y_{BD,I} - \dot{x}_{H2,II} (z_{II} - z_{I})$$
(11)

donde se ha empleado $y_{BD, II}=0$.

A su vez, planteando la igualdad de flujos para el BD y el H_2 en la zona $0 < z < z_{I,}$ se obtiene:

$$\dot{y}_{BD} = \dot{x}_{H2,I} - \dot{x}_{H2,II}$$

Integrando entre $0 < z < z_1$, con lo cual varía según $y_{BD,S} < y_{BD} < y_{BD,I}$, se obtiene:

$$y_{BD,I} = y_{BD,S} + (\dot{x}_{H2,I} - \dot{x}_{H2,II})z_{I}$$

Sustituyendo la expresión anterior de $y_{BD, I}$ en la ecuación (11) y combinando con la ecuación (8),

$$x_{H2,S} - x_{H2,II} = y_{BY,S} + y_{BD,S} - \dot{x}_{H2,II} z_{II}$$
(12)

A partir de evaluar la ecuación (9) en z_I se obtiene la expresión de $\dot{x}^2_{H2,I}$:

$$\dot{x}_{H2,I}^{2} = \dot{x}_{H2,II}^{2} + \kappa_{BD} (x_{H2,I}^{2} - x_{H2,II}^{2})$$
(13)

Por otra parte, para la zona, $z>z_{II}$, en donde se hidrogena el 1BE, se cumple por analogía con la ecuación (5):

$$d(\dot{x}_{H2}^2) = \kappa_{1BE} d(x_{H2}^2)$$
(13*)

Integrando la ecuación (13*) entre $z_{II} < z < \infty$ y teniendo en cuenta que hay un exceso de 1BE, por lo cual cuando $z \rightarrow \infty$, $x_{H2} \rightarrow 0$, y $dx_{H2}/dz \rightarrow 0$:

$$\dot{x}_{H2,II}^2 = \kappa_{1BE} x_{H2,II}^2$$
 (14)

donde $\kappa_{1BE} = k_{1BE} / (D_{H2}C_{TL})$. Despejando $\dot{x}_{H2,II}$ de la ecuación (14),

$$\dot{\mathbf{x}}_{\text{H2,II}} = -\sqrt{\kappa_{1BE}} \mathbf{x}_{\text{H2,II}}$$

reemplazando en la ecuación (12) y despejando z_{II}, se obtiene:

$$z_{\rm II} = \frac{x_{\rm H2,S} - x_{\rm H2,II} - (y_{\rm BY,S} + y_{\rm BD,S})}{x_{\rm H2,II} \sqrt{\kappa_{\rm 1BE}}}$$
(15)

Por otra parte, reemplazando la ecuación (14) en la ecuación (13), se obtiene la expresión de $\dot{x}_{H2,I}$:

$$\dot{x}_{H2,I} = -\sqrt{\kappa_{1BE} x_{H2,II}^2 + \kappa_{BD} (x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)}$$
(16)

Despejando z_I de la ecuación (8),

$$z_{I} = \frac{x_{H2,S} - x_{H2,I} - y_{BY,S}}{(-\dot{x}_{H2,I})}$$
(17)

y reemplazando en la ecuación (7), junto con la expresión de x_{H2,I} dada por la ecuación (16):

$$\ln\left(\frac{\kappa_{BY}^{0.5} x_{H2,S} + \sqrt{\kappa_{BY}(x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2) + \dot{x}_{H2,I}^2}}{\kappa_{BY}^{0.5} x_{H2,I} + \sqrt{\dot{x}_{H2,I}^2}}\right) = \frac{\kappa_{BY}^{0.5}(x_{H2,S} - x_{H2,I} - y_{BY,S})}{\sqrt{\dot{x}_{H2,I}^2}};$$
(18)

con $\dot{x}_{H2,1}^2 = \kappa_{1BE} x_{H2,II}^2 + \kappa_{BD} (x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)$

De la misma manera, reemplazando las expresiones de $\dot{x}_{H2,II}$, z_{II} , $y z_{I}$, ecuaciones (14), (15) y (17), respectivamente, en la ecuación (10), se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\kappa_{BD}^{0.5} x_{H2,I} + \sqrt{\dot{x}_{H2,1}^{2}}}{(\kappa_{BD}^{0.5} + \kappa_{1BE}^{0.5}) x_{H2,II}}\right) = \kappa_{BD}^{0.5} \left[\frac{x_{H2,S} - x_{H2,II} - (y_{BY,S} + y_{BD,S})}{\kappa_{1BE}^{0.5} x_{H2,II}} - \frac{x_{H2,S} - x_{H2,I} - y_{BY,S}}{\sqrt{\dot{x}_{H2,1}^{2}}}\right]$$
(19)

Puesto que se consideró que existe suficiente H_2 para consumir todo el BY y el BD, pero hay un exceso de 1BE, debe cumplirse que el flujo del H_2 en z_{II} (*i.e.* - $\dot{x}_{H2,II}$), $x_{H2,II}$ y z_{II} sean positivos, con lo cual de la ecuación (12) se obtiene la condición:

$$x_{H2,S} > y_{BY,S} + y_{BD,S}$$
 (20)

La inecuación (20) determina una cota superior para la fracción molar del H_2 en la superficie de la pastilla.

Finalmente, el consumo de 1BE por hidrogenación está determinado por:

$$N_{1BEhidro} = -D_{H2}C_{TL}\dot{x}_{H2,II}$$

Reemplazando por la expresión de $\dot{x}_{H2,II}$ alcanzada en la ecuación (14), se obtiene:

$$N_{1BEhidro} = D_{H2}C_{TL}\sqrt{\kappa_{1BE}} x_{H2,II} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}k_{1BE}} x_{H2,II}$$
(21)

Por otra parte, el consumo de BD, originado por la hidrogenación del mismo está dado por la diferencia entre los flujos de H₂ en $z_I y z_{II}$, *i. e.* $\dot{x}_{H2,I} y \dot{x}_{H2,II}$, por ende:

$$N_{BD} = -D_{H2}C_{TL}(\dot{x}_{H2,I} - \dot{x}_{H2,II})$$

A partir de reemplazar $\dot{x}_{H2,I}$ y $\dot{x}_{H2,II}$, de las ecuaciones (14) y (16), respectivamente, se obtiene:

$$N_{BD} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}} \left[\sqrt{k_{1BE} x_{H2,II}^2 + k_{BD} (x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)} - \sqrt{k_{1BE}} x_{H2,II} \right]$$
(22)

De manera similar, el consumo de BY está establecido por la diferencia entre los flujos de hidrógeno evaluados en la superficie de la pastilla (z=0) y en $z_{I'}$ esto es:

$$N_{BY} = -D_{H2}C_{TL}(\dot{x}_{H2,S} - \dot{x}_{H2,I})$$

En consecuencia, para conseguir la expresión de $\dot{x}_{H2,S}$, se evalúa la ecuación (6a) en z=0:

$$\dot{x}_{H2,S} = \sqrt{\kappa_{BY}(x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2) + \dot{x}_{H2,I}^2}$$
(23)

Luego, reemplazando las expresiones de $\dot{x}_{H2,S}$ y de $\dot{x}_{H2,I}$, ecuaciones (23) y (16), respectivamente, el consumo de BY queda expresado por:

$$N_{BY} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}} \left[\sqrt{k_{BY}(x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2) + k_{1BE}x_{H2,II}^2 + k_{BD}(x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)} - \sqrt{k_{1BE}x_{H2,II}^2 + k_{BD}(x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)} \right]$$
(24)

Por otra parte, se obtendrá el consumo de 1BE por hidro-isomerización. En el sistema idealizado planteado en la sección 3.3 se asumió para las reacciones de hidro-isomerización un orden de reacción de 1/2 con respecto al H₂ (ecuación (2)). Por lo tanto, suponiendo que el 1BE isomeriza de acuerdo a: $k_{iso} x_{H2}^{1/2}$, la cantidad total isomerizada está dada por:

$$N_{1BEiso} = k_{iso} \int_{z_{II}}^{\infty} x_{H2}^{1/2} dz$$
(25)

En consecuencia, para obtener N_{1BEiso} se necesita conocer la funcionalidad de la fracción molar de H₂ con la posición en el interior de la pastilla catalítica. Para hallar x_{H2} en función de *z*, se integra la ecuación (13*) entre una posición genérica z y $z \rightarrow \infty$, donde tanto x_{H2} como \dot{x}_{H2} valen 0:

$$\dot{\mathbf{x}}_{H2} = -\kappa_{1BE} \mathbf{x}_{H2}$$

Integrando, nuevamente, entre z_{II} y un valor z genérico, resulta:

$$x_{H2} = x_{H2,II} \exp[-\kappa_{1BE}^{1/2} (z - z_{II})]$$
(26)

Reemplazando la ecuación (26) en la integral dada por la ecuación (25), e integrando:

$$N_{1BEiso} = \frac{2k_{iso}}{\sqrt{\kappa_{1BE}}} x_{H2,II}^{1/2} = 2k_{iso} x_{H2,II}^{1/2} \sqrt{D_{H2}C_{TL}/k_{1BE}}$$
(27)

En conclusión, se han alcanzado las expresiones correspondientes a los flujos de 1BE, BD y BY, originados por la hidrogenación de los mismos, ecuaciones (21), (22) y (24), respectivamente, y también la expresión correspondiente al consumo de 1BE por hidro-isomerización, ecuación (27), ante la situación de 1BE en exceso. Para obtener los mismos, se deben conocer los valores de $x_{H2,I}$ y $x_{H2,II}$,

para lo cual se debe resolver un sistema de dos ecuaciones no lineales con dos incógnitas, ecuaciones (18) y (19). A continuación, se detalla un posible procedimiento de cálculo para llevar a cabo tal resolución, así como también las restricciones de las incógnitas: $x_{H2,I}$ y $x_{H2,II}$.

Posteriormente, se muestran distintas situaciones generadas al simplificar el sistema, mediante la eliminación de alguna de las posibles reacciones.

3.4.1.1 RESOLUCIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES PARA X_{H2,I} Y

X_{H2,II}

Con el objeto de calcular los flujos de consumo de las especies BY, BD y 1BE, se requiere disponer de los valores de $x_{H2,I}$ y $x_{H2,II}$, para lo cual se debe resolver el sistema de ecuaciones no lineales determinado por las ecuaciones (18) y (19). A continuación, se establecerán las restricciones de las variables $x_{H2,I}$ y $x_{H2,II}$.

El valor máximo que puede alcanzar $x_{H2,I}$ está sujeto por la condición de un valor positivo para z_I , $z_I > 0$, con lo cual de la ecuación (17), y puesto que $(-\dot{x}_{H2,I}) > 0$, surge:

$$x_{H2,I} < x_{H2,S} - y_{BY,S}$$
 (28)

Esta condición sirve para la búsqueda de $x_{H2,I}$, teniendo en cuenta que el límite inferior podrá tomarse cercano a cero, es decir, la solución se encontrará en:

$$0 < x_{H2,I} < (x_{H2,S} - y_{BY,S})$$
⁽²⁹⁾

De manera similar, $x_{H2,II}$ está sujeto por la condición de un valor positivo para z_{II} , $z_{II} > 0$, con lo cual de la ecuación (15) resulta:

$$x_{H2,II} < x_{H2,S} - (y_{BY,S} + y_{BD,S})$$
(30)

Por ende, el valor máximo que puede alcanzar $x_{H2,II}$ estará dado por el mínimo entre el valor dado por la ecuación (30) y $x_{H2,I}$:

$$x_{H2,II} < min[x_{H2,I}, x_{H2,S} - (y_{BY,S} + y_{BD,S})]$$

De manera análoga a como se planteó anteriormente, el límite inferior para $x_{H2,II}$ estará dado por un valor cercano a cero. Luego, siempre existirá solución si $x_{H2,II}$ satisface la siguiente restricción:

$$0 < x_{H2,II} < \min[x_{H2,I'} x_{H2,S} - (y_{BY,S} + y_{BD,S})]$$
(31)

Una alternativa de cálculo para resolver las ecuaciones (18) y (19), es plantear una solución anidada, de la siguiente forma. Se propone un valor de $x_{H2,I}$ que satisfaga la restricción (29). Luego, se resuelve la ecuación (19) en $x_{H2,II}$, recordando que siempre existe solución en (19), si se busca $x_{H2,II}$ en el intervalo dado por la inecuación (31).

Con el valor supuesto de $x_{H2,I}$ y con el valor hallado de $x_{H2,II}$ se comprueba si la ecuación (18) se verifica. Caso contrario, se propone un nuevo valor de $x_{H2,I}$ y se repite el procedimiento.

3.4.1.2 SIN HIDROGENACIÓN DE 1BE

Un caso particular del sistema surge cuando la cantidad de H_2 es tal que no alcanza para hidrogenar al 1BE, reaccionando únicamente BY y BD. En la Figura 3.3 se muestra un esquema cualitativo de los perfiles de concentración de BY, BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla.

Ante esta situación, la condición (20) no se verifica, pero se cumple que:

$$y_{BY,S} < x_{H2,S} \le (y_{BY,S} + y_{BD,S})$$
 (32)

con lo cual sólo reaccionarán el BY y el BD, y el H_2 no alcanzará para hidrogenar y/o hidro-isomerizar al 1BE, debido que $x_{H2,II}=0$. Se debe resolver solamente la ecuación (18) en $x_{H2,I}$. La ecuación (18) con $x_{H2,II}=0$ resulta:

$$\ln\left(\frac{\kappa_{BY}^{0.5} x_{H2,S} + \sqrt{\kappa_{BY}} (x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2) + \kappa_{BD} x_{H2,I}^2}{(\kappa_{BY}^{0.5} + \kappa_{BD}^{0.5}) x_{H2,I}}\right) = \frac{\kappa_{BY}^{0.5} (x_{H2,S} - x_{H2,I} - y_{BY,S})}{\kappa_{BD}^{0.5} x_{H2,I}}$$
(33)

que se resuelve teniendo en cuenta las restricciones determinadas en la inecuación (29). Luego, los flujos de consumo del BY y BD se obtienen al

evaluar las ecuaciones (24) y (22), respectivamente, con el valor hallado de $x_{H2,I}$ y con $x_{H2,II}=0$.

En adición, cuando se verifique que $x_{H2,S} \le y_{BY,S}$ sólo se llevará a cabo una única reacción en el sistema, correspondiente a la hidrogenación de BY. Por consiguiente, en tal caso $x_{H2,I} = x_{H2,II} = 0$, y el consumo de BY surge de (24) con $x_{H2,I} = x_{H2,II} = 0$:

$$N_{\rm BY} = \sqrt{D_{\rm H2} C_{\rm TL} k_{\rm BY}} x_{\rm H2,S}$$
(34)



Figura 3.3. Esquematización de los perfiles de concentración de BY, BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el caso de 1BE en exceso sin hidrogenación de 1BE.

3.4.1.3 SIN PRESENCIA DE BY EN EL SISTEMA

Cuando el BY no se encuentra presente en el sistema, y la única impureza es el BD, el sistema de ecuaciones se trata igual que el caso anterior, pero con el BD asumiendo el rol del BY y con el 1BE asumiendo el rol del BD, aunque el 1BE se encuentra en exceso frente al H₂. En la Figura 3.4 se muestra un esquema cualitativo de los perfiles de concentración de BD, 1BE e H₂ en el interior de la pastilla. Luego, considerando ahora que z_1 y $x_{H2,I}$ corresponden al punto de extinción del BD, y suponiendo que existe suficiente H₂ como para hidrogenar

completamente al BD, $x_{H2,S} > y_{BD,S'}$ pero sigue habiendo un exceso de 1BE, con lo cual $x_{H2,II} = 0$, la variable $x_{H2,II}$ se obtiene a partir de resolver la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{\kappa_{BD}^{0.5} x_{H2,S} + \sqrt{\kappa_{BD} (x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2) + \kappa_{1BE} x_{H2,I}^2}}{(\kappa_{1BE}^{0.5} + \kappa_{BD}^{0.5}) x_{H2,I}}\right) = \frac{\kappa_{BD}^{0.5} (x_{H2,S} - x_{H2,I} - y_{BD,S})}{\kappa_{1BE}^{0.5} x_{H2,I}}$$
(35)

Asimismo la posición en la pastilla donde se consume el BD, z_I, está dada por:

$$z_{1} = \frac{x_{H2,S} - x_{H2,I} - y_{BD,S}}{x_{H2,I} \sqrt{\kappa_{1BE}}}$$
(35*)

La condición para la incógnita x_{H2,I} se transforma en:

$$0 < x_{\rm H2,I} < (x_{\rm H2,S} - y_{\rm BD,S})$$
(36)

Finalmente, el flujo de BD por hidrogenación se expresa como:

$$N_{BD} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}} \left[\sqrt{k_{BD}(x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2) + k_{1BE}x_{H2,I}^2} - \sqrt{k_{1BE}x_{H2,I}^2} \right]$$
(37)

mientras que el correspondiente a la hidrogenación del 1BE:

$$N_{1BE} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}k_{1BE}} x_{H2,I}$$
(38)

Además, N_{1BEiso} se obtiene al reemplazar $x_{H2,II}$ en la ecuación (27) por $x_{H2,I}$ calculado mediante la ecuación (35).



Figura 3.4. Esquematización de los perfiles de concentración de BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el caso de 1BE en exceso.

3.5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA

A fin de ejemplificar el comportamiento en el interior de la pastilla, se analizan el caso presentado en la sección 3.4.1.3, donde la única impureza a eliminar es el BD (sin BY). Para llevar a cabo el análisis se considera que no existen resistencias a la transferencia de materia externa.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de los parámetros del sistema junto a las condiciones de operación para las cuales se llevó a cabo el análisis.

Se considera que el H_2 se disuelve en el líquido según su valor de equilibrio, con lo cual la fracción molar en el seno de líquido está dada por:

 $x_{H2}^{L} = p_{H2}H$, donde H es la constante de Henry. El valor de la misma, correspondiente a la temperatura de operación, se obtuvo de Ardiaca (2002).

El caso base para el análisis se completa con los valores de los coeficientes cinéticos de la hidrogenación del BD (k_{BD}), 1BE (k_{1BE}) e hidro-isomerización del 1BE (k_{iso}). Los valores de los coeficientes k_{BD} y k_{1BE} se han asignado de manera tal de lograr que las reacciones de ambos se produzcan en una delgada capa de la pastilla catalítica. Además, se ha escogido un coeficiente cinético pequeño para la reacción de hidro-isomerización del 1BE, k_{iso} , de manera tal que la cantidad de 1BE isomerizada sea pequeña. Esta elección se realizó con el fin de reducir la complejidad del sistema, en una etapa posterior de análisis se adoptará un valor de k_{iso} tal que resulte la cantidad isomerizada de 1BE del mismo orden de magnitud que la cantidad hidrogenada del mismo.

El valor de la presión parcial de hidrógeno para el caso base ha sido escogido de manera tal que corresponda al valor estequiométrico para el consumo simultáneo en los poros con relación al BD, evaluado para x_{BD}^{L} =1%, esto es:

$$p_{H2} = \frac{x_{BD}^L D_{BD}}{H D_{H2}}$$

Se remarca que al ser el BD una impureza que se encuentra presente en pequeñas cantidades se ha despreciado la cantidad de 1BE producida por hidrogenación de BD.

Proción D (atm)	<u>R</u>
	0
Temperatura T (K)	313
velocidad superficial v _L (m/s)	<u> </u>
Caudal másico del aire G(kg/ m ² s)	0.4
presión parcial de H ₂ p _{H2} (Kgf/cm ²)	3
x ^L _{1BE}	0.2
densidad ρ_L (Kg/m ³)	1 103
tensión superficial σ (dinas/cm)	10
viscosidad μ_L (Kg/(m s))	1 10-4
concentración molar de la fase líquida	9.4 10 ³
C_{TL} (mol/m ³)	
constante de Henry H ₂ H (atm ⁻¹)	9.4 10 ⁻⁴
diámetro de pastilla d _p (m)	3 10-3
porosidad del lecho ɛ L	0.4
H _e	0.03
coeficiente de difusión molecular HC	5 10-9
$\mathcal{O}_{_{mHC}}(\mathbf{m}^2/\mathbf{s})$	
coeficiente de difusión molecular H2	2 10-8
$\mathcal{D}_{m^{H2}}(\mathbf{m}^2/\mathbf{s})$	
coeficiente de difusión efectivo HC	1.3 10-9
$D_{HC}(m^2/s)$	
coeficiente de difusión efectivo H2	5.2 10-9
$D_{H2} (m^2/s)$	
fracción de área de pastilla mojada: f _w	Evaluada con la correlación de Herskowitz
	(1981)
coeficiente cinético BY k _{BY} (mol/ (m³ s))	1 10 ⁵
coeficiente cinético BD k _{BD} (mol/ (m ³ s))	1 10 ⁶
coeficiente cinético 1BE k _{1BE} (mol/ (m ³ s)	1 10^7
coeficiente cinético isomerización 1BE	
\mathbf{k}_{iso} (mol/ (m ³ s))	1 10°

Tabla 3.1. Condiciones operativas, propiedades, coeficientes y datos cinéticos.

En la Figura 3.5 se muestran los flujos de BD, H_2 y el flujo total de 1BE en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^L . El flujo total de

1BE, N_{1BE}, está dado por la suma de los flujos de hidrogenación e hidroisomerización del 1BE, ecuaciones (38) y (35), respectivamente. La Figura ha sido dividida mediante una línea vertical en dos regiones según el reactivo que se encuentre en defecto. Cuando el BD es el reactivo en defecto, existe suficiente H₂ para que se produzcan las reacciones del 1BE, hidrogenación e hidroisomerización. A bajos valores de x^L_{BD}, el flujo del BD, N_{BD}, es pequeño, y existe gran disponibilidad de H₂ para el 1BE. A medida que existe más BD en el lecho, el flujo del mismo aumenta, y en consecuencia, baja la disponibilidad de H₂ para el 1BE, y por ende el flujo del 1BE, N_{1BE} . Por otra parte, cuando el H₂ es el reactivo en defecto, sólo se lleva a cabo la reacción de hidrogenación del BD, con lo cual y en base a la aproximación realizada de despreciar la cantidad de 1BE producida por hidrogenación del BD, el flujo del 1BE es nulo, mientras que el flujo del H₂ es equivalente al del BD. En esta región el flujo del BD (y por ende del H₂) es constante con x^L_{BD}, dado que la velocidad de reacción es de orden cero con respecto al BD. Además, debido a que el coeficiente cinético del BD es menor al coeficiente cinético del 1BE, el flujo de H₂ es menor en la región donde sólo se hidrogena el BD.



Figura 3.5. Flujos totales de BD, H₂ y 1BE en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para las condiciones detallas en la Tabla 3.1.

Por otra parte, en la Figura 3.6 se grafica la relación entre los flujos de BD y 1BE en función de x_{BD}^{L} . Este cociente sirve como indicador de la selectividad del sistema. A bajos valores de x_{BD}^{L} el flujo del 1BE es considerablemente más alto que el flujo del BD. Esta relación disminuye a medida que aumenta x_{BD}^{L} , hasta llegar a la región donde el H₂ es el reactivo en defecto, donde sólo se produce la hidrogenación del BD, y el cociente N_{1BE}/N_{BD} pasa a ser nulo.

En la Figura 3.7 se analiza el efecto de la presión parcial de H₂. Como se puede observar, cuanto mayor es la presión parcial de hidrógeno, p_{H2}, mayor es el flujo del BD (N_{BD}). Este comportamiento es más notorio en la región donde el H₂ es el reactivo en exceso, dado que en dicha región sólo se lleva a cabo la reacción de hidrogenación del BD que depende linealmente de p_{H2}. Asimismo, cuanto mayor es la presión parcial de H₂, se requiere de una mayor x^L_{BD} para que el H₂ consiga ser el reactivo en defecto.

En adición, al aumentar p_{H2} también aumenta el cociente N_{1BE}/N_{BD} , perjudicando de esta manera la selectividad.

Finalmente, en la Figura 3.8 se analiza el efecto del coeficiente cinético del BD en el cociente N_{1BE}/N_{BD} , encontrando que el mismo disminuye cuanto mayor es el coeficiente cinético del BD (k_{BD}), dado que si bien aumenta N_{1BE} es mayor el efecto en N_{BD} .



Figura 3.6. Cociente entre los flujos totales del 1BE y BD (N_{1BE}/N_{BD}) en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para las condiciones detallas en la Tabla 3.1.



Figura 3.7. Flujo total de BD (N_{BD}) y cociente entre los flujos de 1BE y BD (N_{1BE}/N_{BD}) en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para distintas presiones parciales de H₂ (p_{H2}).



Figura 3.8. Cociente entre los flujos de 1BE y BD (N_{1BE}/N_{BD}) en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para distintos valores del coeficiente cinético del BD, k_{BD} .

3.6 CONCLUSIONES

El objetivo del presente Capítulo estuvo focalizado en la presentación del sistema de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 , el cual será utilizado para aplicar los fenómenos de transporte estudiados en el presente Trabajo. Se efectúo una somera descripción del proceso industrial y de los antecedentes del grupo de trabajo en dicha temática. Asimismo, se analizaron los principales rasgos del comportamiento cinético del sistema.

Por otra parte, se desarrolló un sistema idealizado que representa las principales características del comportamiento cinético del sistema real, pero reduce la complejidad matemática. El mismo, se desarrolló para diferentes composiciones de la mezcla reactiva bajo la condición de 1BE en exceso.

FORMULACIÓN CON HIDROGENO EN EXCESO

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

A.1 INTRODUCCIÓN

En el presente apéndice se obtendrán los flujos de consumo de las especies presentes en el sistema, bajo la condición de hidrógeno en exceso frente a los hidrocarburos.

El análisis se llevará a cabo para el sistema idealizado desarrollado en el Capítulo 3. Se emplearán dos sistemas en particular, los cuales se diferencian por las especies que lo componen. Primeramente se considera que solo se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización del 1BE. En cambio, en el segundo sistema se ha considerado la presencia de BD y 1BE, con lo cual se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación del BD y de hidrogenación e hidro-isomerización del 1BE.

A.2 SISTEMA COMPUESTO POR 1BE

Este es el caso más simple, donde solo dos reacciones se llevan a cabo, ellas son la hidrogenación de 1-buteno a n-butano y la isomerización de 1-buteno a cis 2-buteno y a trans 2-buteno. En la Figura A.1 se muestra un esquema de los perfiles del 1BE e H_2 en el interior de la pastilla.

Para esta situación z_1 corresponde a la distancia en el interior de la pastilla medida desde la superficie donde se consume el 1BE, y puesto que el H₂ se encuentra en exceso frente al 1BE, la variable $x_{H2,I}$ es no nula. El balance de materia para el hidrógeno en la región donde se consume el 1BE, 0<z< z_1 , está dado por:

$$d^{2}x_{H2}^{2} = \kappa_{1BE}^{2} x_{H2}^{2}$$
(A1)

con: $\kappa_{1BE} = k_{1BE} / (D_{H2}C_{TL})$.



Figura A.1. Esquema de los perfiles del 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el caso de H_2 en exceso.

A partir de definir $\dot{x}_{H2} = dx_{H2}/dz$, se obtiene la siguiente igualdad:

$$d(\dot{x}_{H2}^2)/dz = 2\dot{x}_{H2} (d\dot{x}_{H2}/dz) = 2(dx_{H2}/dz)(d^2x_{H2}/dz^2)$$
(A2)

Sustituyendo d^2x_{H2}/dz^2 de la ecuación (A2) en la ecuación (A1),

$$d(\dot{x}_{H2}^2) = 2\kappa_{1BE} x_{H2} \ dx_{H2} = \kappa_{1BE} d(x_{H2}^2)$$
(A3)

Integrando la ecuación (A3) entre la posición $z_{I'}$ a la que se extingue el 1BE, $x_{1BE}=0$ y una dada posición z genérica, se obtiene:

$$\dot{x}_{H2}^2 = \kappa_{1BE} (x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)$$
 (A4a)

o bien

$$\dot{x}_{H2} = dx_{H2}/dz = -\sqrt{\kappa_{1BE}(x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)}$$
 (A4b)

De manera análoga a lo plateado en la sección 3. 3 del Capítulo 3, se supone que el 1BE isomeriza de acuerdo a $k_{iso}\sqrt{x_{H2}}$ En consecuencia, la cantidad total isomerizada será:

$$N_{1BEiso} = k_{iso} \int_{0}^{z_{I}} x_{H2}^{1/2} dz$$
(A5)
Llamando I= $\int_{0}^{z_{I}} x_{H2}^{1/2} dz$ y empleando $\dot{x}_{H2} = dx_{H2}/dz$, se obtiene:

$$I = \int_{x_{H2,S}}^{x_{H2,I}} \frac{x_{H2}^{1/2}}{\dot{x}_{H2}} dx_{H2}$$
(A6)

recordando que en z=0, $x_{H2}=x_{H2,S}$ y en z= z_I , $x_{H2}=x_{H2,I}$.

Reemplazando la ecuación (A4b) en la ecuación (A6):

$$I = \kappa_{1BE}^{-\frac{1}{2}} \int_{x_{H2,I}}^{x_{H2,S}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{\sqrt{(x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)}} dx_{H2}$$
(A7)

Dado que la formulación de la integral en la ecuación (A7) presenta una indeterminación cuando $x_{H2} \rightarrow x_{H2,\nu}$ se efectúa la siguiente transformación:

$$I = \kappa_{1BE}^{-\frac{1}{2}} \int_{x_{H2,I}}^{x_{H2,S}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{\sqrt{(x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)}} dx_{H2} = \kappa_{1BE}^{-\frac{1}{2}} \int_{x_{H2,I}}^{x_{H2,S}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{\sqrt{(x_{H2} - x_{H2,I})(x_{H2} + x_{H2,I})}} dx_{H2}$$
(A8)

Definiendo la variable $u=x_{H2}-x_{H2,I}$ y remplazando en la ecuación (A8):

$$I = \kappa_{1BE}^{-\frac{1}{2}} \int_{0}^{u_{S}} \frac{(x_{H2,I} + u)^{1/2}}{\sqrt{u(u + 2x_{H2,I})}} du$$

donde $u_s = x_{H2,s} - x_{H2,I}$.

Transformando nuevamente mediante la variable $v=u^{1/2}$:

$$I = 2\kappa_{1BE}^{-\frac{1}{2}} \int_{0}^{v_{s}} \sqrt{\frac{x_{H2,I} + v^{2}}{2x_{H2,I} + v^{2}}} dv$$
(A9)

donde $v_s = (x_{H2,S} - x_{H2,I})^{1/2}$.

Finalmente, reemplazando la ecuación (A9) en la ecuación (A5) se obtiene la cantidad total de 1BE isomerizada:

$$N_{1BEiso} = \frac{2 k_{iso}}{\sqrt{\kappa_{1BE}}} \int_{0}^{v_{s}} \sqrt{\frac{x_{H2,I} + v^{2}}{2x_{H2,I} + v^{2}}} dv$$
(A10)

La integral en la ecuación (A10) debe ser resuelta numéricamente.

Por otra parte, en la zona $0 < z < z_1$ se verifica por estequiometría:

 $N_{1BE} = N_{H2} + N_{2BE}$

Por lo tanto:

$$\dot{y}_{1BE} = \dot{x}_{H2} - \frac{1}{D_{H2}C_{TL}} \int_{z}^{z_{1}} k_{iso} \sqrt{x_{H2}} dz$$
(A11)

con $y_{1BE} = x_{1BE} D_{1BE} / D_{H2}$. Además, se ha considerado que N_{2BE} está dado por la cantidad de 1BE que se isomeriza, N_{1BEiso} .

Definiendo:

$$P(z) = \int_{z}^{z_{1}} \frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \sqrt{x_{H2}} dz$$
(A12)

se puede expresar la ecuación (A11) como:

$$\dot{y}_{1BE} = \dot{x}_{H2} - P(z)$$
 (A13)

Integrando la ecuación (A13) entre 0 y z_{I} , se obtiene:

$$y_{1BE,S} = \left(x_{H2,S} - x_{H2,I}\right) + \int_{0}^{z_{I}} P(z) dz$$
(A14)

La integral en el miembro derecho de la ecuación (A14) puede ser resuelta integrando por partes:

$$E(P) = \int_0^{z_1} P(z) dz = z P(z) \Big|_0^{z_1} - \int_0^{z_1} z \frac{dP(z)}{dz} dz$$
(A15)

Asimismo, a partir de la ecuación (A12), se expresa:

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}}\sqrt{x_{H2}}$$
(A16)

Luego, reemplazado la ecuación (A16) en la integral del miembro derecho de la ecuación (A15):

$$\int_{0}^{z_{1}} z \frac{dP(z)}{dz} dz = -\int_{0}^{z_{1}} \frac{k_{iso}}{D_{H_{2}}C_{T}} \sqrt{x_{H2}} z dz$$

y haciendo uso de la definición de \dot{x}_{H2} , se obtiene:

$$\int_{0}^{z_{1}} z \frac{dP(z)}{dz} dz = \int_{x_{H2,I}}^{x_{H2,S}} \frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{\dot{x}_{H2}} z \, dx_{H2}$$
(A17)

Consiguientemente, para llevar a acabo la integral en la ecuación (A17), se requiere conocer la funcionalidad de la variable x_{H2} con z. Para lo cual, se integra la ecuación (A4b), entre la superficie de la pastilla, z=0 y una dada posición z genérica, obteniendo:

$$z = \kappa_{1BE}^{-\frac{1}{2}} \ln \left[\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2}}{x_{H2} + \sqrt{x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2}} \right]$$
(A18)

Reemplazando las ecuaciones (A4b) y (A18) en la ecuación (A17):

$$\int_{0}^{z_{I}} z \frac{dP(z)}{dz} dz = -\int_{x_{H2,I}}^{x_{H2,S}} \frac{k_{iso}}{\kappa_{1BE}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{\sqrt{(x_{H2}^{2} - x_{H2,I}^{2})}} \ln \left[\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^{2} - x_{H2,I}^{2}}}{x_{H2} + \sqrt{x_{H2}^{2} - x_{H2,I}^{2}}} \right] dx_{H2}$$
(A19)

Finalmente, remplazando la ecuación (A19) en la ecuación (A15), y aplicando los límites de integración:

$$E(P) = \int_{0}^{z_{I}} P(z) dz = \int_{x_{H2,I}}^{x_{H2,S}} \frac{k_{iso}}{\kappa_{1BE}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{\sqrt{(x_{H2}^{2} - x_{H2,I}^{2})}} \ln\left[\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^{2} - x_{H2,I}^{2}}}{x_{H2} + \sqrt{x_{H2}^{2} - x_{H2,I}^{2}}}\right] dx_{H2}$$

ya que:

$$P(z_{I}) = \int_{z_{I}}^{z_{I}} \frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \sqrt{x_{H2}} dz = 0$$

A fin de salvar la indeterminación en el límite inferior de la integral se realiza la transformación u= x_{H2} - $x_{H2,I}$:

$$E(P) = \int_{0}^{z_{I}} P(z) dz = \int_{0}^{u_{S}} \frac{k_{iso}}{\kappa_{1BE}} \frac{\sqrt{u + x_{H2,I}}}{\sqrt{u(u + 2x_{H2,I})}} \ln \left[\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^{2} - x_{H2,I}^{2}}}{u + x_{H2,I} + \sqrt{u(u + 2x_{H2,I})}} \right] du$$

 $con u_{s} = x_{H2,s} - x_{H2,I}$.

Transformando nuevamente la variable $u=v^2$:

$$E(P) = \int_{0}^{z_{I}} P(z) dz = \int_{0}^{v_{S}} \frac{2k_{iso}}{\kappa_{1BE} D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{v^{2} + x_{H2,I}}}{\sqrt{v^{2} + 2x_{H2,I}}} \ln \left[\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^{2} - x_{H2,I}^{2}}}{v^{2} + x_{H2,I} + v\sqrt{v^{2} + 2x_{H2,I}}} \right] dv$$
(A20)

En definitiva, para obtener el flujo de 1BE a un dado valor de $y_{1BE,S}$ y x _{H2,S}, se debe calcular el valor de x _{H2,V} para lo cual se resuelve la ecuación (A14):

$$y_{1BE,S} = (x_{H2,S} - x_{H2,I}) + E(P)$$
(A21)

con E(P) dada por la ecuación (A20).

La ecuación (A21) admite solución si x_{H2,I} cumple la condición:

$$\max [0; x_{H2,S} - y_{1BE,S}] < x_{H2,I} < x_{H2,S}$$

La cota inferior representa la máxima fracción molar del H_2 entre considerar que se consuma completamente el H_2 y que el 1BE solo se hidrogena.

Finalmente, el flujo de consumo de 1BE por hidrogenación esta dado por el flujo de H_2 :

 $N_{1BEhidro} = -D_{H2}C_{TL}(\dot{x}_{H2,S} - \dot{x}_{H2,I})$

En consecuencia, se obtiene al integrar la ecuación (A4b), entre z=0 (x_{H2}=x_{H2,S}) y $z=z_{I} (x_{H2}=x_{H2,I})$:

$$N_{1BEhidro} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}k_{1BE}(x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2)}$$
(A22)

Y la cantidad de 1BE isomerizada se obtiene de la ecuación (A10), como ya se ha planteado.

A.3 SISTEMA COMPUESTO POR BD Y 1BE

En esta sección se desarrolla la formulación que permita obtener los flujos de consumo del BD y 1BE. La posición en la pastilla donde se extingue el 1BE se denota como z_{II} , y la correspondiente fracción molar del hidrógeno x $_{H2,II}$, mientras que la posición en la pastilla donde se extingue el BD se indica con z_{I} , y la fracción molar de hidrógeno en dicha situación con x $_{H2,II}$. En la Figura A.2 se muestra un esquema de los del BD, 1BE e H₂ en el interior de la pastilla.

El balance para el hidrógeno en la zona donde se consume el BD, $0 < z < z_1$, esta dado por:

$$d^{2}x_{H2}/dz^{2} = \kappa_{BD} x_{H2}$$
(A23)

Haciendo uso de la definición de \dot{x}_{H2} (d x_{H2} /dz) y de la ecuación (A2), el balance de masa para el H₂, ecuación (A23), se expresa como:

$$d(\dot{x}_{H2}^2) = \kappa_{BD} d(x_{H2}^2)$$
(A24)



Figura A.2. Esquema de los perfiles del BD, 1BE e H_2 en el interior de la pastilla, para el caso de H_2 en exceso.

Por lo cual:

$$\dot{x}_{H2}^2 - \dot{x}_{H2,I}^2 = \kappa_{BD} (x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)$$
 (A25a)

o bien

$$\dot{x}_{H2} = dx_{H2} / dz = -\sqrt{\dot{x}_{H2,I}^2 + \kappa_{BD} (x_{H2}^2 - x_{H2,I}^2)}$$
 (A25b)

Separando variables e integrando, entre z=0 ($x_{H2}=x_{H2,S}$) y z=z₁ ($x_{H2}=x_{H2,I}$):

$$z_{I} = \kappa_{BD}^{-1/2} \ln \left(\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^{2} - x_{H2,I}^{2} + \dot{x}_{H2,I}^{2} / \kappa_{BD}}}{x_{H2,I} + \sqrt{\dot{x}_{H2,I}^{2} / \kappa_{BD}}} \right)$$
(A26)

Asimismo, el balance para el hidrógeno en la zona donde se consume el 1BE, $z_1 < z < z_{II}$, esta dado por:

$$d^{2}x_{H2}/dz^{2} = \kappa_{1BE} x_{H2}$$
(A27)

De manera análoga a lo efectuado para el BD, se obtiene:

$$d(x_{H2}^2) = \kappa_{1BE} d(x_{H2}^2)$$
(A28)

Separando variables e integrando entre $z=z_{I} (x_{H2}=x_{H2,I}) y z=z_{II} (x_{H2}=x_{H2,II})$:

$$\dot{x}_{H2,I} = -\sqrt{\kappa_{1BE}(x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)}$$
(A29)

A partir de la estequiometría se verifica para la zona donde se consume el BD, $0 < z < z_{I}$:

$$\dot{x}_{H2} = \dot{y}_{BD} + \dot{x}_{H2,I}$$
 (A30)

Integrando la ecuación (A30) entre z=0 ($x_{H2}=x_{H2,S}$) y z= z_I ($x_{H2}=x_{H2,I}$):

$$x_{H2,I} z_{I} = y_{BD,S} - x_{H2,S} + x_{H2,I}$$
(A31)

Reemplazado las ecuaciones (A26) y (A29) en la ecuación (A31):

$$x_{H2,S} - x_{H2,I} = y_{BD,S} + \frac{\sqrt{\kappa_{1BE} (x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)}}{\kappa_{BD}^{1/2}} \ln \left(\frac{x_{H2,S} + \sqrt{x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2 + \dot{x}_{H2,I}^2 / \kappa_{BD}}}{x_{H2,I} + \sqrt{\dot{x}_{H2,I}^2 / \kappa_{BD}}} \right)$$
(A32)

Por otra parte, efectuando un balance para el 1BE en $z=z_1$, se obtiene:

$$\dot{y}_{1BE,I} = \dot{x}_{H2,I} - \frac{N_{1BEiso}}{D_{H2}C_{TL}}$$
 (A33)

siendo N_{1BEiso} la cantidad total de 1BE isomerizada:

$$N_{1BEiso} = k_{iso} \int_{z_1}^{z_{II}} \sqrt{x_{H2}} dz$$

En la zona de la pastilla donde el 1BE no reacciona, $0 < z < z_1$, se puede plantear:

$$\dot{y}_{1BE,I} = \frac{y_{1BE,I-}y_{1BE,S}}{z_{I}}$$
 (A34)

Reemplazando la expresión de $\dot{y}_{1BE,I}$, ecuación (A34), en la ecuación (A33):

$$\frac{y_{1BE,I-}y_{1BE,S}}{z_{I}} = \dot{x}_{H2,I} - \int_{z_{I}}^{z_{II}} \frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \sqrt{x_{H2}} dz$$
(A35)

La cantidad total de 1BE isomerizada, N_{1BEiso} , se determina siguiendo un análisis similar al realizado en la sección A.2, obteniendo:

$$N_{1BEiso} = \frac{2 k_{iso}}{\sqrt{\kappa_{1BE}}} \int_{0}^{v_{s}} \sqrt{\frac{x_{H2,II} + v^{2}}{2x_{H2,II} + v^{2}}} dv$$
(A36)

donde $v_s = (x_1 - x_{H2,II})^{1/2}$. Cuando $x_{H2,II} = 0$ la integral de la ecuación (A36) admite solución analítica:

$$N_{1BEiso} = \frac{2 k_{iso}}{\sqrt{\kappa_{1BE}}} \sqrt{x_{H2,I}}$$

A partir de la estequiometría, se verifica en la zona $z_1 < z < z_{II}$:

$$\dot{y}_{1BE} = \dot{x}_{H2} - P(z)$$
 (A37a)

siendo:

$$P(z) = \int_{z}^{z_{\rm II}} \frac{k_{\rm iso}}{D_{\rm H2}C_{\rm TL}} \sqrt{x_{\rm H2}} dz$$
(A37b)

Integrando la ecuación (A37a) entre $z_I y z_{II}$:

$$y_{1BE,I} = \left(x_{H2,I} - x_{H2,II}\right) + \int_{z_{I}}^{z_{II}} P(z) dz$$
(A38)

con $y_{1BE,II} = 0$.

La integral en el miembro derecho de la ecuación (A38) puede ser resuelta integrando por partes, esto es:

$$E(P) = \int_{z_{I}}^{z_{II}} P(z) dz = zP(z) \Big|_{z_{I}}^{z_{II}} - \int_{z_{I}}^{z_{II}} z \frac{dP(z)}{dz} dz$$
(A39)

A partir de la definición de P(z), ecuación (A37b), se obtiene:

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}}\sqrt{x_{H2}}$$
(A40)

Luego,

$$\int_{z_{I}}^{z_{II}} z \frac{dP(z)}{dz} dz = -\int_{z_{I}}^{z_{II}} \frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \sqrt{x_{H2}} z dz$$

Utilizando la definición de \dot{x}_{H2} :

$$\int_{z_{\rm I}}^{z_{\rm II}} z \frac{dP(z)}{dz} dz = \int_{x_{\rm H2,II}}^{x_{\rm H2,I}} \frac{k_{\rm iso}}{D_{\rm H2}C_{\rm TL}} \frac{\sqrt{x_{\rm H2}}}{\dot{x}_{\rm H2}} z \, dx_{\rm H2}$$
(A41)

Consiguientemente, se debe encontrar la funcionalidad de z con la variable x_{H2} , a fin de llevar a cabo la integral en la ecuación (A41). Para lo cual, se integra el

balance de masa para el H_{2} , ecuación (A27) entre z_{II} y una dada posición genérica z:

$$\dot{x}_{H2} = -\sqrt{\kappa_{1BE} (x_{H2}^2 - x_{H2,II}^2)}$$
(A42)

Separando variables, e integrando entre z_I y una dada posición genérica z:

$$z = z_{I} + \kappa_{1BE}^{-\frac{1}{2}} \ln \left[\frac{x_{H2,I} + \sqrt{x_{H2,I}^{2} - x_{H2,II}^{2}}}{x_{H2} + \sqrt{x_{H2}^{2} - x_{H2,II}^{2}}} \right]$$
(A43)

Reemplazando las ecuaciones (A42) y (A43) en la ecuación (A41), se obtiene:

$$E_{1} = \int_{z_{1}}^{z_{11}} z \frac{dP(z)}{dz} dz = -\int_{x_{H2,II}}^{x_{H2,II}} \frac{k_{iso}}{\sqrt{\kappa_{1BE}} D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{x_{H2}}}{\sqrt{(x_{H2}^{2} - x_{H2,II}^{2})}} \left[z_{I} + \kappa_{1BE}^{-1/2} \ln \left[\frac{x_{H2,I} + \sqrt{x_{H2,I}^{2} - x_{H2,II}^{2}}}{x_{H2} + \sqrt{x_{H2}^{2} - x_{H2,II}^{2}}} \right] \right] dx$$

Puesto que la integral posee una indeterminación en $x_{H2}=x_{H2,II}$, se realiza una transformación de la variable x_{H2} en la variable $u=x_{H2}-x_{H2,II}$:

$$E_{1} = -\int_{0}^{u_{s}} \frac{k_{iso}}{\sqrt{\kappa_{1BE}} D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{u + x_{H2,II}}}{\sqrt{u(u + 2x_{H2,II})}} \left[z_{I} + \kappa_{1BE}^{-1/2} \ln \left[\frac{x_{H2,I} + \sqrt{x_{H2,I}^{2} - x_{H2,II}^{2}}}{u + x_{H2,II} + \sqrt{u(u + 2x_{H2,II})}} \right] \right] du$$

 $con u_{S} = x_{H2,I} - x_{H2,II}$.

Transformando, nuevamente, la variable u en la variable $v=\sqrt{u}$:

$$E_{1} = -\int_{0}^{v_{s}} \frac{2k_{iso}}{\sqrt{\kappa_{1BE}} D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{v^{2} + x_{H2,II}}}{\sqrt{v^{2} + 2x_{H2,II}}} \left[z_{1} + \kappa_{1BE}^{-1/2} \ln \left[\frac{x_{H2,I} + \sqrt{x_{H2,I}^{2} - x_{H2,II}^{2}}}{v^{2} + x_{H2,II} + v\sqrt{v^{2} + 2x_{H2,II}}} \right] \right] dv$$
(A44)

 $con v_{s} = \sqrt{x_{I} - x_{II}}$

Además, cuando x_{II}=0 la integral de la ecuación (A44) admite solución analítica:

$$E_{I} = -\frac{2k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{x_{H2,I}}}{\kappa_{1BE}} \left[2 + z_{I}\sqrt{\kappa_{1BE}} \right]$$
(A44*)

Remplazando la ecuación (A44) en la ecuación (A39), y aplicando los límites de integración:

$$E(P) = -z_I P(z_I) - E_1$$
(A45)

Con $P(z_I)$:

$$P(z_{I}) = \frac{k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \int_{z_{I}}^{z_{II}} \sqrt{x_{H2}} dz = \frac{N_{1BEiso}}{D_{H2}C_{TL}}$$

Finalmente, reemplazando la ecuación (A45) en la ecuación (A38):

$$y_{1BE,I} = \left(x_{H2,I} - x_{H2,II}\right) - E_1 - \frac{N_{1BEiso}}{D_{H2}C_{TL}} z_I$$
(A46)

donde E₁ esta dada por la ecuación (A44).

Además, reemplazando $y_{1BE,I}$ dado por la ecuación (A46) en la ecuación (A35), y reacomodando términos, se obtiene:

$$y_{1BE,S} + z_{I} \dot{x}_{H2,I} = (x_{H2,I} - x_{H2,II}) - E_{1}$$
(A47)

En definitiva, las ecuaciones (A32) y (A47) constituyen un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, las cuales son x _{H2,I} y x _{H2,II}. Una vez calculadas $x_{H2,I}$ y x _{H2,II}, quedan determinados los flujos de consumo del BD y 1BE.

En adición, el flujo molar del BD relativo a la hidrogenación del mismo está dado por:

$$N_{BD} = D_{H2} C_{TL} \left(\dot{x}_{H2,S} - \dot{x}_{H2,I} \right)$$
(A48a)

Evaluando la ecuación (A25b) en z=0, se obtiene:

$$\dot{x}_{H2,S} = -\sqrt{\dot{x}_{H2,I}^2 + \kappa_{BD}(x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2)}$$

Reemplazando en la ecuación (A48a) junto con la expresión para $\dot{x}_{H2,I}$, ecuación (A29):

$$N_{BD} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}} \left[\sqrt{k_{BD}(x_{H2,S}^2 - x_{H2,I}^2) + k_{1BE}(x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)} - \sqrt{k_{1BE}(x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)} \right]$$
(A48b)

Además, la cantidad de 1BE consumida por hidrogenación está dada por:

$$N_{1BEhidro} = D_{H2}C_{TL}\dot{x}_{H2,I} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}k_{1BE}(x_{H2,I}^2 - x_{H2,II}^2)}$$
(A49)

La cantidad de 1BE isomerizada se obtiene de la ecuación (A36), como ya se ha planteado.

A.3.1 RESTRICCIONES PARA $x_{H2,I}$ Y $x_{H2,II}$

Los flujos de consumo de las especies BD y 1BE, quedan determinados una vez calculados los valores de $x_{H2,I}$ y $x_{H2,II}$, mediante la resolución del sistema de ecuaciones no lineales, ecuaciones (A32) y (A47).

Bajo la condición de H₂ en exceso, el valor máximo de la fracción molar del 1BE en la superficie se determina al imponer un consumo completo del 1BE y del H₂, con lo cual x_{H2,II}= y_{1BE, II}=0. Por lo tanto, estableciendo x_{H2,II}=0 en la ecuación (A47):

$$x_{1BE,S}^{max} = \left(x_{H2,I} - E_1 - z_I \dot{x}_{H2,I}\right) \frac{D_{H2}}{D_{1BE}}$$
(A50)

con $\dot{x}_{H2,I} = -\sqrt{\kappa_{1BE}} x_{H2,I}$ y E_1 dado por la ecuación (A44*).

Por otra parte, el valor máximo para x_{H2,I} está determinado por la condición de $z_1>0$. Por ende, de la ecuación (A31) surge:

$x_{H2,I} < x_{H2,S} - y_{BD,S}$

Una alternativa para determinar un límite inferior para el valor de $x_{H2,I}$ es calcular $x_{H2,I}$ asumiendo que existe un consumo de BD y 1BE, pero bajo la condición de 1BE en exceso, con lo cual se está considerando un consumo de 1BE que puede llegar a ser incluso mayor al físicamente posible. A partir del desarrollo efectuado en la sección 3.4.1.3 del Capítulo 3, se obtiene el valor de $x_{H2,I}^{min}$ mediante la ecuación (35).

En consecuencia, el valor de la variable $x_{H2,I}$ está condicionado por:

$$x_{H2,I}^{\min} < x_{H2,I} < x_{H2,S} - y_{BD,S}$$
 (A51)

Conjuntamente, el valor de la variable $x_{H2,II}$ debe cumplir:

$$\max \left[0; x_{H2,S} - y_{BD,S} - y_{1BE,S}\right] < x_{H2,II} < x_{H2,I}$$
(A52)

Para resolver las ecuaciones (A32) y (A47), se puede emplear una solución anidada. Se propone un valor de $x_{H2,I}$ que satisfaga la restricción (A51). Luego, se resuelve la ecuación (A32) en $x_{H2,II}$, con $x_{H2,II}$ dentro del intervalo dado por la inecuación (A52).

Con el valor supuesto de $x_{H2,I}$ y con el valor hallado de $x_{H2,II}$ se comprueba si la ecuación (A47) se verifica. Caso contrario, se propone un nuevo valor de $x_{H2,I}$ y se repite el procedimiento.

A.4 RESTRICCIONES PARA LA FORMULACIÓN CON 1BE EN EXCESO

En el Capítulo 3 se obtuvieron los flujos de consumo de las especies presentes en el sistema cuando el 1BE es el reactivo en exceso. Para que dicha formulación resulte válida deben cumplirse una serie de condiciones. A continuación se desarrollarán las condiciones para el sistema compuesto por BD y 1BE.

A.4.1 SISTEMA COMPUESTO POR BD Y 1BE

Asumiendo que se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación del BD y 1BE, e hidro-isomerización del 1BE, para que el 1BE sea el reactivo en exceso, se debe cumplir que tanto en la posición en el interior de la pastilla donde se agota el BD, z_{I} , como en la posición en el interior de la pastilla donde se agota el H₂, z_{II} , exista 1BE, esto es:

$$1^{\circ}$$
- en z=z_I, x_{1BE, I}>0

2°- en z=z_{II}, $x_{1BE, II} > 0$

Para evaluar las dos condiciones se propone calcular los flujos del BD y 1BE mediante la formulación de 1BE en exceso, ecuaciones (37) y (38), del Capítulo 3, para lo cual se debe calcular el valor de $x_{H2,I}$ a partir de la ecuación (35). Luego, con los valores calculados se verifica si se cumplen las dos restricciones. Para evaluar la primera condición, planteada en z_I , se formula, haciendo uso de la ecuación (A34) del presente Apéndice, el flujo del 1BE en la zona donde reacciona el BD, $0 < z < z_{I}$,

$$N_{1BE} = D_{H2}C_{TL}\dot{y}_{1BE,I} = D_{H2}C_{TL} \left[\frac{y_{1BE,I-}y_{1BE,S}}{z_{I}} \right]$$

Despejando $y_{1BE, I'}$ teniendo en cuenta la primera restricción ($x_{1BE, I}$ >0 en z=z_I):

$$y_{1BE,I} = y_{1BE,S} - \frac{z_I N_{1BE}}{D_{H2} C_{TL}} \ge 0$$
 (A53a)

Por lo tanto, establecidas las fracciones molares en la superficie del 1BE y H₂, y el flujo del 1BE, y evaluado z_I de la ecuación (35*) del Capítulo 3, se calcula el valor de y_{1BE, I}, ecuación (A53a), y consecuentemente x_{1BE, I}, x_{1BE, I} = $\frac{D_{H2}}{D_{1BE}}$ y_{1BE, I}.

Para verificar la segunda condición establecida en z_{II} , se integra la ecuación (A37a), del presente Apéndice, entre z_{I} y z_{II} :

$$y_{1BE,I} - y_{1BE,II} = (x_{H2,I} - x_{H2,II}) + \int_{z_{I}}^{z_{II}} P(z) dz$$

con $x_{H2,II}=0$, puesto que se supone que el 1BE se encuentra en exceso. Además, haciendo uso de la ecuación (A45):

$$y_{1BE,I} - y_{1BE,II} = x_{H2,I} - E_1 - \frac{N_{1BEiso}}{D_{H2}C_{TL}} z_I$$

con E₁ dada por la ecuación (A44*):

$$E_{1} = -\frac{2k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{x_{H2,I}}}{\kappa_{1BE}} \left[2 + z_{I}\sqrt{\kappa_{1BE}} \right]$$

Luego:

$$y_{1BE,II} = y_{1BE,I} - x_{H2,I} + E_1 + \frac{N_{1BEiso}}{D_{H2}C_{TL}} z_1 \ge 0$$
 (A53b)

Finalmente, con la formulación de 1BE en exceso presentada en el Capítulo 3 se calculan los valores de z_1 y $x_{H2,I}$, ecuaciones (35*) y (35), respectivamente, y N_{1BEiso} con la ecuación (27), reemplazando x $_{H2,II}$ por x $_{H2,I}$. Luego, con y $_{1BE, I}$ calculada de la ecuación (A53a) se obtiene y $_{1BE,II}$, ecuación (A53b). Por consiguiente, si los valores de y $_{1BE,I}$ e y $_{1BE,II}$, obtenidos de las ecuaciones (A53a) y
(A53b) son positivos, se verifica que el 1BE se encuentra en exceso en el interior de la pastilla.

Por otra parte, también existe una restricción para el valor de la fracción molar de 1BE en la superficie, $x_{1BE,S}$, o equivalentemente $y_{1BE,S}$. Reemplazando la ecuación (A53a) en la ecuación (A53b):

$$y_{1BE,II} = y_{1BE,S} - \frac{z_I}{D_{H2}C_T} L(N_{1BE} - N_{1BEiso}) - x_{H2,I} + E_1 \ge 0$$

Por consiguiente:

$$y_{1BE,S} \ge \frac{z_{I}}{D_{H2}C_{TL}} \left(N_{1BE} - N_{1BEiso} \right) + x_{H2,I} - E_{1}$$
 (A54)

ANÁLISIS DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LAS REGIONES DE LÍQUIDO ESTANCO

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

4.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente Capítulo radica en analizar la transferencia de masa en las regiones de líquido estanco.

Primeramente se lleva a cabo una revisión de los parámetros empleados en bibliografía para representar dicha transferencia y de la estimación de los mismos.

Luego, se presenta un modelo geométrico de las regiones de líquido estanco y, adicionalmente, para representar la transferencia de masa en las mismas. El modelo es validado con información de bibliografía, para lo cual se modela la transferencia de masa en las regiones de líquido estanco en condición <u>de estado</u> <u>no estacionario</u>.

Posteriormente, se desarrolla un procedimiento que permite, a partir de resolver la transferencia de masa en las regiones estancas <u>en estado</u> <u>estacionario</u>, utilizando el modelo geométrico y empleando información de bibliografía, estimar los parámetros representativos de la transferencia de masa en las regiones de líquido estanco, los cuales serán necesarios para el modelado del reactor.

4.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MODELO E IDENTIFICACIÓN DE PARÁMETROS

En el Capítulo 2 se comentó que si bien el flujo de fluido en el exterior de las partículas de un reactor trickle-bed (RTB) posee características altamente no uniformes, a efectos de su descripción y evaluación los modelos detallados de bibliografía (Iliuta y Larachi, 2001; Rajashekharam y col., 1998; Lemcoff y col., 1988) reconocen tres zonas en dicha superficie: zona mojada dinámica, zona mojada estanca o "muerta" y una zona seca, en contacto con el gas. En este Capítulo sólo se analizarán los procesos de transporte en las regiones mojadas, en consecuencia en todos los esquemas y planteos se retendrán únicamente las zonas estanca y dinámica.

En forma esquemática, y aceptando la existencia de dos zonas mojadas, los procesos de transporte entre el seno de la fase líquida y la superficie del sólido se pueden representar como en la Figura 4.1.

En el Capítulo 2 se identificaron someramente los parámetros correspondientes a tal representación para la distribución del líquido en la pastilla (dos zonas de líquido, dinámica y estanca); a continuación se realizará un análisis detallado de dichos parámetros.



Figura 4.1. Esquematización de las zonas de líquido en la superficie de la pastilla, y de los procesos de transporte en la fase líquida.

En la superficie de la partícula se identifican dos áreas de la misma, correspondientes a la zona mojada dinámica y zona mojada estanca. En general, las regiones de líquido estanco se ubican alrededor de los puntos de contacto entre las partículas (van der Merwe y col., 2004; Ortiz-Arroyo y col., 2003; Mao y col., 1993), por lo tanto puede reconocerse la existencia de un volumen de líquido estanco, que ocupa dichos espacios y está en contacto con el flujo principal de líquido, que se denomina líquido dinámico, para diferenciarlo del líquido estanco. En la práctica no existe una diferenciación precisa entre el líquido dinámico y el líquido estanco, pero en la modelización puede aceptarse

que existe un "área interfacial" líquido dinámico-líquido estanco, A_{de} . De esta forma, quedan identificadas tres áreas que intervienen en la evaluación del transporte de materia, área de la pastilla mojada dinámica, A_{ds} , área de la pastilla mojada dinámico-líquido estanco, A_{de} .

Aunque el transporte de materia en la región estanca amerita una discusión, que se dará posteriormente, puede en principio asumirse que la concentración promedio en la región estanca es representativa en todo el volumen de la misma. Con esta configuración pueden identificarse cuatro flujos de materia entre el seno del fluido y la superficie del sólido, los cuales son:

- Flujo líquido dinámico/zona mojada dinámica, flecha (Fds) en la Figura 4.1.

- Flujo líquido dinámico/ interfase líquido dinámico- líquido estanco, flecha (Fdi) en la Figura 4.1.

- Flujo interfase líquido dinámico-líquido estanco/ líquido estanco, flecha (F_{ie}) en la Figura 4.1.

- Flujo líquido estanco/zona mojada estanca, flecha (Fes) en la Figura 4.1.

Estos cuatro flujos pueden asociarse con coeficientes de transporte (o resistencias), lo que permite llevar a cabo una representación general como la indicada en la Figura 4.2a. En esta Figura cada nodo representa una concentración: el nodo LD corresponde al seno del líquido dinámico, el nodo DE representa la interfase líquido dinámico- líquido estanco y el nodo RE el seno del líquido estanco. Los nodos ZD y ZE representan la superficie del sólido en contacto con el líquido dinámico y estanco, respectivamente. En el caso general de una partícula ubicada en un reactor catalítico, el valor de los mismos estará determinado por los procesos ocurrentes en el interior de la partícula. Un caso particular ocurre cuando la concentración es uniforme sobre toda la superficie del sólido. Tal situación se presenta en los estudios de transferencia de materia líquido-sólido, los cuales suelen estar basados en dos técnicas principales (Joubert, 2009): disolución de un sólido o la técnica electroquímica de corriente límite. En ambos casos la concentración en la superficie mojada del sólido es uniforme.



Figura 4.2a. Esquematización de los procesos de transporte en la fase líquida para el modelo heterogéneo o de dos zonas, para una pastilla catalítica.

Las resistencias indicadas en la Figura 4.2a se asocian con los coeficientes de transporte de los flujos de materia indicados con flechas en la Figura 4.1, esto es:

- R_{di}, dado por $\frac{1}{k_{di}A_{de}}$, siendo k_{di} el coeficiente pelicular de transferencia de masa asociado con el flujo líquido dinámico/ interfase líquido dinámico- líquido estanco, indicado con la flecha (F_{di}) en la Figura 4.1.

- R_{ie}, dado por $\frac{1}{k_{ie}A_{de}}$, siendo k_{ie} el coeficiente pelicular de transferencia de masa asociado con el flujo desde la interfase líquido dinámico- líquido estanco al seno de la región estanca indicado con la flecha (F_{ie}) en la Figura 4.1.

- R_{es}, dado por $\frac{1}{k_{es}A_{es}}$, donde k_{es} es el coeficiente pelicular de transferencia de masa asociado con el flujo desde el seno de la región estanca a la zona mojada estanca, indicado con la flecha (F_{es}) en la Figura 4.1.

- R_{ds} , dado por $\frac{1}{k_{ds}A_{ds}}$, siendo k_{ds} el coeficiente pelicular de transferencia de masa asociado con el flujo desde el seno del líquido dinámico a la zona mojada dinámica, indicado con la flecha (Fds) en la Figura 4.1.

En bibliografía no se encuentran estimaciones de los coeficientes k_{di} (R_{di}) y k_{ie} (R_{ie}) por separado, si no de un coeficiente resultante de la combinación de ambos, esto es un coeficiente (resistencia) representativo del flujo de materia desde el seno del líquido dinámico, nodo FD en la Figura 4.2a, al seno de la

región estanca, nodo RE en la Figura 4.2a, el cual se denomina k_{de} (R_{de}). De esta forma, el planteo del modelado del reactor, empleando un modelo que reconoce dos zonas mojadas diferentes, que se denominará modelo heterogéneo o de dos zonas, requiere el conocimiento de seis parámetros ligados a estas etapas de transporte: tres coeficientes de transferencia de materia, *i. e.* líquido dinámico/ líquido estanco (k_{de}), líquido dinámico/ zona mojada dinámica (k_{ds}) y líquido estanco/ zona mojada estanca (k_{es}), y tres áreas, *i. e.* área interfacial líquido dinámico-líquido estanco (A_{de}), área interfacial líquido dinámico-zona mojada dinámica (A_{ds}) y área interfacial líquido estanco-zona mojada estanca (A_{es}).

Por otra parte, el volumen de líquido contenido en las regiones estancas, denominado retención estanca (H_e) (Capitulo 2), también es un parámetro a estimar, puesto que resulta necesario cuando se opera en estado no estacionario. Asimismo, la ubicación física del volumen de líquido estanco, normalmente asociado a los puntos de contacto entre las partículas, establece un vínculo que debe satisfacerse con el área interfacial líquido dinámico-líquido estanco y el área de la zona mojada estanca.

El quid del empleo del modelo heterogéneo no reside tanto en la complejidad de su planteo, sino en disponer adecuada información para la evaluación de sus parámetros. En este sentido, se comentará en la sección siguiente las técnicas empleadas para la obtención de los diferentes parámetros a la luz del esquema general planteado.

Un enfoque simplificado es el que puede realizarse con el modelo homogéneo o de una zona, el cual considera que el líquido posee características uniformes. En este caso, representado por la Figura 4.2b, sólo se considera una única zona mojada, indicada en la Figura con el nodo "Sólido", y un coeficiente de transferencia de materia global líquido-sólido (R_{ls}) que agrupa un conjunto de fenómenos diferentes, como se evidencia al comparar las Figuras 4.2a y 4.2b.



Figura 4.2b. Esquematización de los procesos de transporte en la fase líquida para el modelo homogéneo o de una zona.

En definitiva, aunque se han empleado modelos de reactores que identifican dos zonas en la superficie mojada de la pastilla (Capítulo 2), la consistencia de los parámetros utilizados, particularmente los seis mencionados previamente al considerar la Figura 4.2a es cuestionable. Por lo tanto, este es un aspecto que se abordará y tratará de dilucidar en este Capítulo.

Con este fin se realizará una revisión crítica de la información bibliográfica, en particular la referente a la obtención del coeficiente de transferencia de materia entre el líquido dinámico y el líquido estanco (k_{de}). Sin embargo, como se notará posteriormente, la información bibliográfica resultará insuficiente, con gran dispersión y, en algunos casos, con valores incoherentes, por lo cual se llevará a cabo una segunda tarea, la cual consistirá en desarrollar un modelo para evaluar la transferencia de masa en las regiones estancas.

4.3 **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

La obtención de los parámetros que aparecen al considerar una región de líquido estanco, identificados en el punto previo, pueden obtenerse utilizando, y complementando, diferentes técnicas experimentales, pero sin duda la que ha sido empleada más profusamente ha sido la técnica de estímulo-respuesta, por lo tanto esta revisión se enfoca directamente en aquellos trabajos donde se ha utilizado la misma.

En la técnica de estímulo-respuesta (método del trazador) se utiliza un trazador no volátil, *i. e.* sustancia radioactiva o una solución salina eléctricamente conductora, en la corriente de proceso. El trazador se inyecta en la corriente de entrada en forma de una función escalón o pulso. La distribución de tiempos de residencia se obtiene luego al medir la concentración del trazador en la corriente de salida en función del tiempo.

La técnica no proporciona una información directa de los parámetros que se desean evaluar, sino que se debe plantear un modelo matemático a efectos de realizar la interpretación de la respuesta experimental. En la sección 4.3.1 se desarrollarán los modelos empleados en bibliografía.

Los trabajos de literatura analizados se focalizaron en el caso de cocorriente descendente (trickle), pero a efectos de complementar la información también se retuvieron algunos trabajos con diferentes modos de operación: ambas fases en cocorriente ascendente (upflow) u operación en contracorriente, fase líquida descendente y fase gaseosa ascendente.

En la Tabla 4.1 se muestra un resumen de la variedad de condiciones y características físicas encontradas en los trabajos analizados, así como variantes en la técnica experimental empleada, de acuerdo esencialmente al número y posición de medida del trazador.

Entre los diversos trabajos existen diferencias en el tipo de relleno. En el caso de partículas no porosas se encuentran: esferas de vidrio, cilindros, anillos Raschig, extrudados y partículas de arena. Para pastillas porosas, las formas geométricas utilizadas fueron esferas, tabletas, tabletas perforadas, y extrudados. En la mayoría de los trabajos las corrientes de proceso fueron agua y aire, sin embargo algunos autores trabajaron con aire y una solución de carboximetilcelulosa, hidrógeno y un hidrocarburo, aire y una solución de etilenglicol, o nitrógeno y metanol. Asimismo, se han empleado diferentes tipos de trazadores, en ocasiones vinculados al tipo de líquido utilizado.

Para el caso de sistemas con flujo descendente, gran parte de los trabajos han operado bajo régimen trickle, sin embargo en algunos casos se han efectuado medidas en rangos de velocidades superficiales de líquido y gas correspondientes a régimen de transición o régimen pulsante. **CAPÍTULO 4**

Tabla 4.1. Condiciones Operativas y Técnicas experimentales. Se denota con d_r al diámetro de pastilla, v_L a la velocidad superficial del líquido y $v_{\rm G}$ a la velocidad superficial del gas.

	Turador	IIazauur	KSCN	NaCl	KCI	KCl/ZnSO4	Sulfuro
	Método	Experimental	Función pulso medida en 2 puntos del lecho	Función pulso Medida dentro del lecho	Función pulso Medida en 2 puntos del lecho	Función escalón Medida fuera del lecho	Función escalón Medida fuera del lecho
	\mathbf{v}_{G}	(m/s)	≤0.085		0.02-0.2	0-0.61	5.48 10 ⁻⁴ - 3.2 10 ⁻³
	¹ A	(mm/s)	1-10	2-10	2-100	0.55 - 7.29	0.1-10
	Fluidos	de Proceso	Nitrógeno/ Metanol	aire/agua	aire/agua	aire/agua	Hidrógeno/ HVGOs
	\mathbf{d}_{P}	(mm)	4.76	6.4/ 10.3/ 22	1.2 2.6 4.3	2.7	0.4/ 2.5
	Forma	pastilla	esferas	anillos Raschig	esferas	cilindros	arena/ extrudados
	Dallano	Olialian	No Poroso	No Poroso	No Poroso	No Poroso	No Poroso
	Onorroión	Operacion	Trickle	Trickle	Trickle	Trickle	Trickle
•	Doformation	Nelelelicids	Hochman y col. (1969)	Van Swaaij y col. (1969)	Matsuura y col. (1976)	Sicardi y col. (1980)	Tsamatsoulis y col. (1995)

Tabla 4.1 (continuación) Condiciones Operativas y Técnicas experimentales. Se denota con d_P al diámetro de pastilla, v_L a la superficial del líquido v v $_{c}$ a la velocidad superficial del gas. velocidad

						
	Trazador	KCI	KCI	KBr	KCI	Sustancia radioactiva
	Método Experimental	Función pulso Medida fuera del lecho	Función pulso Medida dentro del lecho	Función pulso medida en 2 puntos del lecho	Función pulso Medida fuera del lecho	Función pulso Medida dentro del lecho
	V _G (m/s)	0.028- 0.41	0.028- 0.7	≤ 0.14	0.028- 0.41	0-27.4
	v _L (mm/s)	2.1-9.2	5-17	1-10	2.1-9.2	4.6- 18.3
.01	Fluidos De Proceso	aire/agua aire/CMC	aire/agua aire/CMC	aire/agua // sol ETG	aire/CMC	aire/agua
<u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>	d _P (mm)	3	3	ε	3.3	3 (esfera)
ALIVELAU UN UN UN UN UN	Forma pastilla	esferas	esferas	esferas	esferas	Esferas/tabletas/ extrudados
n n d a d a	Relieno	Poroso	No Poroso	No Poroso	Poroso	Poroso
ninhii nn mhiin	Operación	Trickle	Trickle	Trickle	Trickle	Trickle
ververade oup	Referencias	Iliuta y col. (1996)	Iliuta y col. (1996)	Stegeman y col. (1996)	Iliuta y col. (1999)	Nigam y col. (2002)

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1 (continuación) Condiciones Operativas y Técnicas experimentales. Se denota con d_p al diámetro de pastilla, v_L a la velocidad superficial del líquido y v_G a la velocidad superficial del gas.

H D e	pastilla d _p	elleno Forma pastilla d _p	Operación Relleno Forma pastilla d _p
2			
ai	illos chig 12.7	No anillos 12.7 oroso Raschig 12.7	Contracorriente Poroso Raschig 12.7
ai	Raschig 6.35	No anillos Raschig 6.35 6.35	Contracorriente Poroso anillos Raschig 6.35
ai	eras 2.2	oroso esferas 2.2	Upflow Poroso esferas 2.2

4.3.1 MODELOS EMPLEADOS PARA EL ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

Dentro de los modelos utilizados para interpretar la información experimental obtenida con la técnica de estimulo-respuesta se puede realizar una clasificación basada en dos criterios. El primero es relativamente arbitrario y está basado en la forma en cómo se plantea el flujo axial del sistema; las alternativas han sido considerar un modelo de flujo pistón (*piston-exchange* o PE) o un modelo de dispersión axial (superpuesta al flujo pistón) (*piston-dispersion-exchange* o PDE). El segundo criterio de clasificación está basado en el tipo de material empleado, de acuerdo a que el mismo sea poroso o no poroso.

Para sólidos no porosos, utilizando el modelo PE se asume que la fase líquida dinámica está representada por el modelo de flujo pistón y se incluye la existencia de un intercambio de masa entre la fase líquida dinámica y la fase líquida estanca. Por lo cual, el modelo posee tres parámetros característicos: la retención de líquido total, H_t, la retención de líquido dinámica (o estanca), H_d (H_e), las cuales, como se definió en el Capítulo 2, están relacionadas como H_t = $H_d + H_{e'}$ y el coeficiente volumétrico de transferencia de masa entre las dos regiones de líquido, $k_{de}a_{de'}$ donde k_{de} es el coeficiente de transferencia de masa entre las dos regiones de líquido dinámico y el líquido estanco (combinación de las resistencias R_{di} y R_{ie} en la Figura 4.2a) y a_{de} es el "área interfacial" líquido dinámico-líquido estanco, A_{de} (Figura 4.1), por unidad de volumen de lecho. El balance de masa para el trazador en la corriente de líquido dinámico está dado por:

$$v_{L} \frac{\partial C^{d}}{\partial z} + H_{d} \frac{\partial C^{d}}{\partial t} = k_{de} a_{de} (C^{e} - C^{d})$$
(1)

Mientras que para el líquido estanco:

$$H_{e}\frac{\partial C^{e}}{\partial t} = k_{de}a_{de}(C^{d} - C^{e})$$
⁽²⁾

donde C^d es la concentración en el líquido dinámico, C^e es la concentración en el seno del volumen de líquido estanco, v_L , es la velocidad superficial del líquido y z, es la coordenada axial del lecho.

En este modelo la única fuente de desviación respecto a la respuesta del flujo pistón es el intercambio con la región estanca.

Por su parte, el modelo PDE, considera que la fase líquida dinámica está representada bajo el modelo de dispersión axial. Por consiguiente, este modelo posee un parámetro adicional al modelo PE, esto es el coeficiente de dispersión axial, D_L. En consecuencia, el balance de masa para el líquido dinámico tiene la forma:

$$v_{L} \frac{\partial C^{d}}{\partial z} + H_{d} \frac{\partial C^{d}}{\partial t} + k_{de} a_{de} (C^{d} - C^{e}) = H_{d} D_{L} \frac{\partial^{2} C^{d}}{\partial z^{2}}$$
(3)

Este término de dispersión axial por sí mismo origina una diferencia en la respuesta del trazador respecto al flujo pistón, por lo tanto este modelo incluye dos fenómenos que permiten representar esa diferenciación.

El balance de masa para el líquido estanco permanece igual al planteado para el modelo PE, ecuación (2).

Por otra parte, cuando se emplea sólidos porosos el modelo de flujo global puede ser el modelo de flujo pistón o el de dispersión axial, según corresponda al sistema. Los trabajos de literatura que utilizaron como relleno sólido poroso han utilizado el modelo de dispersión axial. Las etapas de transporte desde el seno del líquido a la superficie del sólido comprenden todas las etapas indicadas como resistencias, en la Figura 4.2a. Adicionalmente, deben evaluarse los procesos en el interior de la partícula, que incluyen difusión en el medio poroso y eventual adsorción del trazador (Julcour-Lebigue y col., 2007). Estrictamente, el planteo de las ecuaciones debe ser no estacionario y en 3D, ya que las condiciones de borde en la superficie de la partícula no son uniformes. Asimismo, ante esta situación debería incluirse la posibilidad de una zona externa seca, donde la condición de borde (flujo nulo para trazador no volátil) es diferente a las de las zonas mojadas. Esta complejidad ha conducido a que en algunos trabajos se planteen simplificaciones. No obstante, dado que discutir las mismas no es el objetivo principal de este análisis, el planteo de las ecuaciones y simplificaciones se remite a los trabajos originales (Nigam y col., 2002; Iliuta y col., 1999; Iliuta y col., 1996), de manera tal de centralizarse en los parámetros utilizados en los modelos, los cuales deberían determinarse a partir de estos ensayos.

En general, los parámetros del modelo de dos zonas de líquido son: la retención de líquido total, H_{tr} la retención de líquido dinámica (o estanca), H_{d} (H_{e}), el coeficiente de transferencia de masa entre las dos regiones de líquido, $k_{de}a_{der}$ el coeficiente de dispersión axial, D_{Lr} el coeficiente de difusión efectivo en el interior del relleno, D_{effr} y los coeficientes peliculares de transferencia de masa desde el líquido dinámico a la superficie de la pastilla mojada con el líquido dinámico, k_{dsr} y desde el líquido estanco a la superficie de la pastilla mojada con el líquido estanco, k_{es} . Asimismo, se deben incluir las fracciones de área de la pastilla mojadas con el líquido dinámico, f_{dr} y con el líquido estanco, f_{e} . En los trabajos analizados, algunos de los parámetros se estiman mediante información de bibliografía, mientras que otros se determinan a partir de la regresión de los datos experimentales.

4.3.2 MÉTODOS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Las técnicas usadas para determinar los parámetros del modelo incluyen el método de los momentos, minimización de una función objetivo y comparación gráfica entre las curvas de Distribución de Tiempos de Residencia, DTR, experimentales y teóricas.

El método de los momentos consiste en obtener las expresiones de los momentos para un dado modelo en función de sus parámetros característicos, luego igualar estas expresiones a los momentos obtenidos de las curvas de distribución de tiempos de residencia, DTR. Finalmente, a partir de este ajuste, se obtienen los parámetros del modelo que caracterizan las curvas de respuesta. La resolución, analítica o numérica, de las ecuaciones de un dado modelo, para obtener las expresiones de los momentos, ha sido realizado en el campo de la Transformada de Laplace o en el dominio temporal.

En el caso de la minimización de una función objetivo, la misma puede definirse, por ejemplo, como la suma de cuadrados de las diferencias entre la función teórica y los datos experimentales relativa a los datos experimentales,

$$F_{rel} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{E(\theta)_{i,e} - E(\theta)_{i,model}}{E(\theta)_{i,model}} \right)^{2}}{n},$$

asignándole, de esta forma, igual importancia a todos los puntos de la curva, y por consecuencia teniendo en cuenta la cola de la distribución, DTR.

Una técnica usada en algunos trabajos para estimar la retención de líquido dinámico implica determinar en las curvas de DTR el tiempo al cual comienza a aparecer la concentración de trazador, en el caso en que se haya inyectado en la entrada del lecho una señal en forma de pulso o escalón (o el tiempo al cual comienza a caer la concentración de trazador, en el caso en que la señal a la entrada del lecho haya sido una interrupción en el agregado de trazador). Se establece que dicho tiempo corresponde al tiempo de residencia del líquido dinámico, y por consiguiente, se determina de esta manera la fracción de líquido (H_t), a partir del primer momento, se determina la retención de líquido estanco, H_e.

Por su parte, Naor y Shinnar (1963) proponen una técnica gráfica para analizar específicamente la zona estanca en las curvas de DTR. La técnica implica reconocer en un gráfico semi-logarítmico el cambio de pendiente en la curva de DTR. Un punto de inflexión o una región de disminución en la pendiente indican la existencia de una región de líquido estanco. Para esto, se necesitan suficientes datos experimentales en la región de interés. Una técnica similar fue desarrollada por Bennett y Goodridge (1970), quienes emplearon el modelo PDE. Los autores muestran en un gráfico semi-logarítmico que las curvas de DTR presentan dos regiones rectas. La primera porción recta es atribuida a la dispersión axial en la región de líquido dinámico. Esta región depende principalmente del coeficiente de dispersión axial, D_L, dado que el efecto del líquido estanco es pequeño. La transición entre el primer y segundo tramo lineal determina la situación en la cual la mayor parte del trazador ha abandonado el lecho. En este punto, el líquido dinámico es relativamente libre de trazador, y la segunda porción lineal de las curvas corresponde a la transferencia de masa entre el líquido estanco y dinámico. A partir de esta técnica, determinan el coeficiente volumétrico de transferencia de masa entre el líquido dinámico y estanco, k_{de}a_{de}. Focalizando el análisis en la segunda parte recta de las curvas, y considerando que en dicha zona la concentración del trazador en el líquido dinámico es despreciable frente a la concentración en el líquido estanco, alcanzan la siguiente expresión: $C_e \propto e^{-k_{de}a_{de}t}$ Por lo tanto, la

pendiente de la segunda porción recta, en un gráfico semi-logarítmico, de las curvas DTR coincide con el coeficiente $k_{de}a_{de}$. Luego, obtienen el valor de la ordenada al origen de la segunda porción lineal de las curvas, B. A partir del mismo obtienen la fracción de líquido dinámico, H_d/H_t .

En la Tabla 4.2 se resumen los criterios de análisis utilizados en cada trabajo estudiado. H_r corresponde a la retención residual, definida en el Capítulo 2.

4.3.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En primer lugar resulta de interés puntualizar las características generales de las curvas de DTR obtenidas experimentalmente. La totalidad de las curvas de distribución de tiempos de residencia, DTR, mostradas en los trabajos analizados presentan colas muy largas. Este comportamiento indica que en el reactor existen elementos de fluido con tiempos de residencia de aproximadamente un orden de magnitud mayor al tiempo de residencia medio del fluido total, por lo cual dichos elementos de fluido pueden considerarse estancos y la región corresponde a un espacio muerto en el reactor (Himmelblau y Bischoff, 1976). En adición, en bibliografía algunos autores emplearon el modelo de Dispersión Axial, sin considerar las regiones de líquido estanco, para representar el comportamiento fluidodinámico, no obteniendo buenos resultados, dado que no pudieron representar adecuadamente la cola de las curvas DTR (Matsuura y col., 1976; Van Swaaij y col., 1969; Villermaux y Van Swaaij, 1969; Hoogendoorn y Lips, 1965; De Maria y White, 1960).

Esta situación presenta una problemática básica de la metodología empleada, ya que resulta dificultoso el manejo de los datos cuando existen regiones de líquido estanco en el lecho, puesto que al poseer las curvas de distribución de tiempos de residencia colas pronunciadas, se torna más incierta la estimación del tiempo medio de residencia, e incluso imposible de obtener en algunos casos. Asimismo, los datos experimentales para tiempos de residencia muy grandes, son de menor exactitud para su utilización en los cálculos (Bischoff y McCracken, 1966).

Si bien la información que se puede obtener a partir de estos ensayos depende de si se emplean partículas porosas o no, y para ambas situaciones se incluyen varios parámetros, el objeto de análisis en esta instancia son dos parámetros que aparecen en cualquier modelo y con cualquier tipo de partícula: por una parte el producto del coeficiente de transferencia de materia líquido dinámico-líquido estanco por el área interfacial líquido dinámico-líquido estanco, $k_{de}a_{de}$, y por el otro, la retención estanca, H_e .

De acuerdo a lo informado en la Tabla 4.2 se ha obtenido $k_{de}a_{de}$ en un número importante de trabajos y condiciones operativas. La información ha sido reportada de la siguiente forma: algunos autores informan sólo los datos experimentales mientras que en otros casos se han obtenido correlaciones a partir de los datos experimentales. La revisión se realiza a partir de comparar los resultados obtenidos en diferentes trabajos, para lo cual se ha definido un número de Sherwood modificado, expresado por:

$$\operatorname{Sh}^{*} = \frac{\mathrm{k}_{\mathrm{de}} a_{\mathrm{de}} \mathrm{d}_{\mathrm{P}}^{2}}{(1 - \varepsilon_{\mathrm{L}}) \mathcal{D}_{m}}, \qquad (4)$$

siendo \mathcal{D}_m el coeficiente de difusión molecular del trazador.

En la Figura 4.3 se representa el número de Sherwood así definido en función del número de Reynolds del líquido, $\text{Re}_L = \rho_L v_L d_P / \mu_L$ (definido con la velocidad superficial del líquido, v_L), para todos los trabajos estudiados. Los puntos experimentales han sido extraídos directamente de cada trabajo. En aquellos casos en que se informaron correlaciones, las mismas se han representado como líneas de rayas. Las representaciones en líneas continuas horizontales no corresponden a información obtenida directamente de bibliografía, la que será discutida posteriormente en la sección (4.6).

Tabla 4.2. Resumen de los criterios de análisis empleados en los trabajos estudiados. En la Tabla, v_L es la velocidad superficial del líquido y v_G es la velocidad superficial del líquido y v_G es la velocidad superficial del gas.

Referencias	Modelo	Criterios de Estimación	H	Ů	Influ en	encia k _{de}	Observaciones
					\mathbf{v}_{L}	v _G	
Hochman y col. (1969)	PE	Método de los Momentos/ H _d gráficamente	0.03	0.026-0.04	aumenta		Consideran que H _r =H _e , pero los datos muestran una diferencia e/ H _r y H _e . Incluso H _e >H _r
Van Swaaij y col. (1969)	PDE	Método de los Momentos	0.035/ 0.035/ 0.016	H	aumenta		Fijan H _r igual a H _e , determinan 3 parámetros. La curva del modelo no ajusta bien a los datos experimentales.
Matsuura y col. (1976)	PDE	θ: 1º Momento MMC	0.04 0.06	0.018- 0.035	aumenta	aumenta para v _G >0.05	Gran dispersión en la fracción de liq. dinámico
Sicardi y col. (1980)	PE/PDE	Método de los momentos/ MMC / aprox. de Bennett	0.07	PE: 0.01- 0.04 PDE: 0.001- 0.004	aumenta		Los parámetros obtenidos difieren según el criterio de estimación empleado.
Tsamatsoulis y col (1995)	PE	MMC/ H _d gráficamente		0.11 /0.094	aumenta		Determinan que H _e depende de d _e a través de ε _ι

115

CAPÍTULO 4

Tabla 4.2. (Continuación) Resumen de los criterios de análisis empleados en los trabajos estudiados. En la Tabla, v_L es la velocidad superficial del gas.

				Influe	ncia	
elo	Criterios de Ectimorión	H	Н	en k	de	Observaciones
	Estillideliui			n L	v _G	
DE iusión erna	MMC FO relativa a los datos exp.	0.025-0.036	H	aumenta		k _{ds} calculado con correl. del modelo homogéneo. La FO es muy sensible con D _{eff} . D _{eff} fue estimada en trabajos previos.
DE	MMC FO relativa a los datos exp.	0.03- 0.05	Hr	aumenta		Asumen H _r =H _e , pero los valores de H _e calculados muestran una tendencia a ser menores a H _r .
DE	 θ: 1[°] Momento MMC FO relativa a los datos exp. 	0.0468	~0.02	aumenta		Gran dispersión en los datos
DE + fusión iterna	MMC FO relativa a los datos exp.	0.065	Η	aumenta	aumenta muy leve- mente	Aproximación: $\frac{f_d}{f_e} = \frac{H_d}{H_e}$ k _{ds} calculado con correl. del modelo homogéneo. k _{es} aumenta más con la v _L que k _{de} .

Tabla 4.2. (Continuación) Resumen de los criterios de análisis empleados en los trabajos estudiados. En la Tabla, v_L es la velocidad superficial del líquido y v_G es la velocidad superficial del gas.

			-	2		
1	Criterios			Influe	ncia	
	de	H	Н	en l	¢ _{de}	Observaciones
	Estimación				v _G	
	MMC FO relativa a	0.05	}			Aproximación: $\frac{f_d}{f_a} = \frac{H_d}{H_a}$
	los datos exp.	(esfera)	н ¹	aumenta	1	k _{ds} calculado con correl. del modelo
	I					nomogeneo.
	Método de los					
	momentos/ H. øráfica-	0.04	0.04	aumenta	1	Detienen las medidas a bajos θ
	mente					
	Método de					-1º tramo recto depende de Pe, k _{ae} , y H _a
	los	0.04	0.0051	_		- 2º tramo recto dependiente de k _{de} , e
	Momentos	0.04 0.067		aumenta	I	independiente de Pe y H _d ,
	+ Análisis	700.0	1.021			- valor extrapolado del 2º tramo recto
	gráfico.					dependiente de k _{de} y H _d .
						No explican el tratamiento con la difusión
	MMC	0.03	0.03	aumenta	ı	interna. No incorporan en el modelo la
						transferencia a la pastilla. Gran dispersión

117

A partir del análisis de la Figura 4.3 se puede extraer a simple vista una primera conclusión: se aprecia una enorme dispersión en los valores de Sh^{*}, y consiguientemente del coeficiente volumétrico, $k_{de}a_{de}$, generando incertidumbre respecto a la posibilidad de disponer de una correlación confiable.

Las fuentes que provocan tal nivel de dispersión pueden tener diferentes orígenes.

Primeramente, deben considerarse los errores en la medida experimental. Los reactores trickle-bed son sistemas dinámicos, y las líneas de flujo cambian continuamente. Un cambio en la concentración afecta la forma de la cola, y aunque el primer momento resulte comparable a las medidas de retención de líquido total, este efecto en la cola puede llegar a tener influencia en el ajuste de los parámetros (Stegeman y col., 1996).

Un problema claramente notorio en algunos trabajos, radica en el instante al cual se detienen las medidas experimentales. Hoogendoorn y Lips (1965) detuvieron sus medidas a cortos tiempos de residencia, sin llegar a representar completamente la curva de DTR; como resultado no se observa el cambio de pendiente en la curva de respuesta, y por lo tanto no estiman correctamente la región estanca.

También, una subestimación del tiempo de residencia medio podría tener un gran impacto en la estimación del coeficiente volumétrico, $k_{de}a_{de}$. Por otra parte, el tiempo al cual se trunca la curva de respuestas para obtener el primer momento no siempre resulta claro. Además los resultados obtenidos del segundo y tercer momento muestran una considerable dispersión, probablemente debido al peso que se le da a la cola de la curva en el cálculo (Matsuura y col., 1976).

Un tercer factor es el modelo en sí mismo. De la comparación entre los modelos utilizados, varios autores concluyen que el modelo PDE describe mejor que el modelo PE la curva de respuesta, DTR, dado que el modelo PE presenta gran diferencia con los datos experimentales en la cola de la curva.

Sin embargo, es obvio que en este caso se incrementa el número de parámetros de ajuste, con la consecuencia de que cuanto mayor sea la cantidad de parámetros a ajustar, menor será la confianza en los mismos.



Figura 4.3. Valores de Sh^{*}(ecuación (4)) en función de $Re_L = \rho_L v_L d_P / \mu_L$

CAPÍTULO 4

El problema del modelo empleado y el número de parámetros a ajustar se torna más delicado cuando se emplean partículas porosas, ya que deben evaluarse los procesos en el interior de la partícula.

Por otra parte, algunos trabajos emplearon diferentes aproximaciones a fin de reducir la cantidad de parámetros a estimar. Este enfoque puede ser válido en la medida en que la información incorporada sea la correcta, tanto conceptualmente como por la calidad de la misma. De otra manera, esta es una posible fuente de error adicional. Por ejemplo, los trabajos que emplean partículas porosas como material de relleno, evalúan el coeficiente pelicular de transferencia de masa entre el líquido dinámico y el sólido según correlaciones de literatura correspondientes al modelo de una única zona de líquido (Figura 4.2b), cuando en realidad están evaluando sólo una de las ramas en paralelo (la que presenta una sola resistencia) de la Figura 4.2a. Asimismo, algunos autores establecen que la retención estanca es equivalente a la retención residual, $H_{r'}$ y emplean la aproximación de Rajashekharam y col. (1998), quienes asumen que la relación entre las fracciones de áreas mojadas con líquido dinámico y estanco

es proporcional a sus respectivas retenciones, $\frac{f_d}{f_e} = \frac{H_d}{H_e}$, para estimar las

fracciones de área de la pastilla. Esta relación es incorrecta, como se demostrará posteriormente (sección 4.4.1), lo que le quita confiabilidad a los restantes parámetros estimados.

Otro aspecto cuestionable estriba en el método de regresión utilizado. Sicardi y col. (1980), utilizan los tres métodos de regresión, nombrados anteriormente, encontrando una gran sensibilidad en la estimación de los parámetros de los modelos con los mismos, llegando, por ejemplo, a una variación de cinco veces en la estimación de un parámetro. Debido a esto, los parámetros estimados poseen poca confiabilidad. Conjuntamente, para ambos modelos, PE y PDE, los parámetros, H_e y $k_{de}a_{de'}$ obtenidos con un mismo criterio de regresión muestran gran dispersión.

Es importante también resaltar la sensibilidad de la función objetivo empleada en la regresión con los parámetros del modelo. En algunos trabajos la función objetivo resulta una función muy débil con el coeficiente de dispersión axial, D_L y el coeficiente volumétrico $k_{de}a_{de}$, ocasionando que los valores estimados de ambos parámetros sean imprecisos, de esta manera sólo se ofrece una aproximación en el orden de magnitud (Yang y col., 1990).

A partir de reconocer la gran dispersión de resultados, se debe intentar discriminar la información disponible. Un aspecto que resulta llamativo en diversos resultados es el efecto de la velocidad superficial de líquido, v_{ν} expresada a través de Re_{ν} sobre Sh^{*}. Para una gran parte de los conjuntos de datos se encuentra una dependencia de la forma: Sh^{*} $\propto v_L^{\ \beta}$, con valores del exponente β superiores a 1, y en algunos trabajos valores de β iguales a 2. Estos valores son muy elevados respecto a los esperados, ya que la región estanca representa un volumen de líquido sin movimiento, con lo cual la transferencia de masa en la misma se debe a un proceso difusivo que controla el proceso de transferencia de masa entre el líquido dinámico y el líquido estanco, y por ende, se esperaría que la variación de dicha velocidad de transferencia con la velocidad superficial del líquido sea muy leve. Los valores de β son incluso superiores a los típicamente encontrados para el coeficiente líquido-sólido, los cuales se encuentran en el rango 0.5-0.75. Esta diferencia se aprecia al comparar los valores experimentales con el coeficiente de transferencia de masa líquidosólido por medio de correlaciones típicas del mismo, como por ej. la propuesta por Rao y Drinkenburg (1985), k_{ls} . Estos autores emplearon el modelo de una zona de líquido en la interpretación de sus resultados experimentales, por lo tanto, a fin de realizar esta comparación se construyó un número de Sherwood correspondiente al coeficiente de transferencia de masa obtenido con la correlación de Rao y Drinkenburg (1985), k_{ls}, y empleando el área interfacial líquido dinámico-líquido estanco, relativa al volumen total del lecho, a_{de} :

$$Sh_{ls} = \frac{k_{ls}a_{de}d_{P}^{2}}{(1 - \varepsilon_{L})\mathcal{D}_{m}}$$
(5)

A fin de ponderar la comparación, el área interfacial, a_{de} , se calculó considerando una retención estanca de 0.06, cercana al valor de retención residual (H_r) predicho para lechos relleno con pastillas esféricas, por ejemplo empleando la correlación de Mersmann (1972) (Capítulo 2). El método por el cual se estimó el área a_{de} será comentado posteriormente, en la sección 4.4.

Numerosos trabajos arrojan valores de Sh^{*} del mismo orden e incluso mayores a los obtenidos con la expresión (5), evaluando el coeficiente, k_{ls} , con la correlación de Rao y Drinkenburg (1985). Dado el tipo de resistencias involucradas en cada coeficiente: líquido dinámico - líquido estanco, $k_{de'}$ y en el coeficiente propuesto por Rao y Drinkenburg, $k_{ls'}$ dicha situación no tiene sentido, por lo tanto, estos resultados no son confiables.

En definitiva, la dispersión de los resultados, incluyendo datos experimentales y correlaciones de bibliografía, y la falta de consistencia de parte de esta información, imposibilitan escoger una correlación para estimar el coeficiente volumétrico $k_{de}a_{de}$.

Por otra parte, la información sobre la retención estanca de los trabajos analizados, indicados en Tablas 4.1 y 4.2, ha sido condensada en la Figura 4.4. En la misma se ha incluido también el valor de la retención residual para las condiciones empleadas en dichos trabajos. Como se desprende de la Figura 4.4, en muchas contribuciones se adoptó para la retención estanca el mismo valor que surge para la retención residual, H_r. Este criterio normalmente se tomó a efectos de reducir el número de parámetros a evaluar a partir de los datos experimentales, pero es cuestionable, como se discutirá posteriormente (sección 4.4.1). Asimismo, esta postura claramente reduce el volumen de información obtenida directamente de los datos experimentales.

No obstante, varios autores concluyen que las medidas de retención estanca obtenidas por el método del trazador (H_e) resultan mucho más pequeñas que las obtenidas por el drenaje del lecho (H_r), donde el lecho es perturbado. Esto se debe a que cuando el líquido se drena por acción de la gravedad actúan también en él fuerzas de tensión superficial que conllevan a la retención de una cierta cantidad de líquido. Sin embargo, durante el transcurso de la operación del lecho estas zonas de líquido estanco sirven como ruta de transferencia de masa del líquido desde un elemento de relleno a otro, ocasionando una reducción en la cantidad de líquido pasivo alojado en dichas zonas (Stegeman y col., 1996; Schubert y col., 1986; Sicardi y col., 1980; Matsuura y col., 1976; Bennett y Goodridge, 1970). Por consiguiente, en general, la retención líquida residual (H_r) es definida como una medida del límite superior de la retención

Entre los trabajos que estiman H_e , el empleo del modelo PDE conduce a valores menores de H_e que los obtenidos con el modelo PE. Esto se debe al hecho de que en el modelo PE la región estanca es la única responsable de la desviación al flujo pistón y debe capturar enteramente la cola de la DTR de salida. En el modelo PDE el líquido dinámico contribuye en parte con la existencia de la cola de la DTR, ya que la misma puede asociarse a que el flujo principal de fluido, además del flujo pistón, incluye un término de dispersión axial.

En cuanto a la dependencia con las variables operativas, la gran mayoría de los trabajos analizados no encuentran influencia de la velocidad superficial de gas en la retención estanca, además sólo dos trabajos (Tsamatsoulis y col., 1995; Sicardi y col., 1980) informan que la retención estanca incrementa muy levemente con la velocidad superficial del líquido. Este tipo de conclusión permitiría asumir que se tiene un valor constante de retención estanca para cualquier condición operativa en régimen trickle.

Es evidente que, a pesar de existir un cierto número de trabajos que intentan obtener los parámetros correspondientes a la transferencia de masa en la región estanca, la información de bibliografía es dispersa y poco confiable. Por lo tanto, parece adecuado desarrollar un modelo que permita evaluar la transferencia de masa en las regiones de líquido estanco, lo que permitirá ganar mayor conocimiento sobre el proceso, con el objetivo final de estimar los parámetros representativos del sistema.



Figura 4.4. Valores de retención estanca y residual correspondientes a los trabajos indicados en Tablas 4.1 y 4.2.

4.4 MODELO GEOMÉTRICO PARA LA REGIÓN ESTANCA

A efectos de llevar a cabo el estudio propuesto en el punto anterior, se modelará la geometría de la región estanca, a fin de encontrar una relación entre la retención estanca, H_e , y la fracción de la superficie externa en contacto con el líquido estanco, f_e . Asimismo, esta relación permitirá analizar la validez de los valores de retención estanca indicados en la Tabla 4.2 y Figura 4.4, y acotar su valor en un rango realista.

Se seguirá el mismo enfoque planteado en el modelado de la retención residual (Ortiz-Arroyo y col., 2003; Mao y col., 1993), y también empleado por Sicardi y col. (1980) para representar a la retención estanca, considerando que las regiones estancas se forman alrededor de los puntos de contacto entre las partículas. Este enfoque ha sido recientemente discutido por van der Merwe y col. (2004) para el caso de la retención residual, pero resulta aceptable para representar la retención estanca. En el caso de partículas esféricas el líquido estanco alojado en el punto de contacto entre dos esferas, genera un volumen

con la forma de un anillo pendular. En la Figura 4.5 se representa un corte longitudinal de una pastilla esférica y de la mitad del anillo pendular generado alrededor del punto de contacto de la pastilla con otra alineada verticalmente. La superficie lateral curva generada por la tensión superficial ha sido despreciada, de esta manera la superficie lateral corresponde a la superficie lateral de un cilindro.



Figura 4.5. Región estanca en forma de anillo pendular.

A partir de la simetría se puede trabajar con el volumen de medio péndulo, tal como se graficó en la Figura 4.5. El análisis geométrico permite expresar el volumen de medio anillo pendular a partir de sus dimensiones principales, q y h:

$$V_{mp} = \pi h q^2 - \frac{\pi}{3} h^2 (3r_p - h)$$
(6)

donde q es el radio y h la altura del anillo pendular.

Además:

$$q = r_p \sin \phi$$
 (7a) $h = r_p (1 - \cos \phi)$ (7b)

y φ es el ángulo indicado en la Figura 4.5.

Reemplazando las ecuaciones (7a) y (7b), en la ecuación (6), se obtiene:

$$V_{mp} = \pi \frac{d_{P}^{3}}{24} (1 - \cos \varphi)^{2} \left[1 + 2\cos \varphi \right]$$
(8)

La retención estanca está definida por unidad de volumen total del lecho (Capítulo 2), por lo tanto a partir de la porosidad del lecho (ε_L):

$$H_{e} = NcV_{mp} \frac{6(1 - \varepsilon_{L})}{\pi d_{p}^{3}}$$
(9)

donde Nc es el número de contacto de las partículas en el lecho.

Asimismo, se puede expresar la fracción de área externa de la pastilla en contacto con el líquido estanco. Utilizando las relaciones geométricas planteadas:

$$f_{c} = \frac{Nc}{2} (1 - \cos \phi) \tag{10}$$

Por lo cual, explicitando φ de la ecuación (10) y reemplazando en la ecuación (8) se alcanza una expresión de la retención líquida estanca en función de la fracción de área externa de la pastilla en contacto con el líquido estanco:

$$H_e = \frac{(1-\varepsilon_1)}{Nc} f_e^2 \left[3 - 4 \frac{f_e}{Nc} \right]$$
(11)

Para el cálculo de f_e se deben determinar H_{e} Nc y ϵ_{t} .

En adición el área lateral del anillo pendular está dada por:

$$A_{de} = \frac{\pi d_P^2}{2} \operatorname{sen} \varphi \left(1 - \cos \varphi\right)$$
(12a)

y expresada por unidad de volumen de lecho:

$$a_{\rm de} = \frac{3Nc(1-\varepsilon_{\rm L})}{d_{\rm P}} \quad \text{sen}\,\varphi \,(1-\cos\varphi) \tag{12b}$$

En la sección 4.3.3 se empleó a_{de} en el número de Sherwood Sh_{ls}, considerando H_e=0.06. Para llevar a cabo la estimación de la misma, se utilizó la ecuación (12b). Esto es, para H_e=0.06 y asumiendo Nc=6, se obtiene de la ecuación (11) el correspondiente valor de f_e, y con el mismo a partir de la ecuación (10) el valor de ϕ . Luego, de la ecuación (12b) se obtiene a_{de} .

4.4.1 DISCUSIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO GEOMÉTRICO

Para lechos rellenos de esferas el valor de la porosidad del mismo depende de la relación diámetro de tubo/diámetro de partícula (Mariani y col., 1998). En reactores trickle-bed esta relación es usualmente alta o muy alta, por lo tanto se pueden adoptar valores cercanos al límite de porosidad, que pueden ubicarse entre 0.37 y 0.4.

En lechos rellenos de esferas Nc presenta una distribución cercana a la gausiana, al menos para altas relaciones diámetro de tubo/diámetro de partícula. Sin embargo, para los fines propuestos en este caso se verificó que es totalmente adecuado adoptar un valor promedio para Nc. Tanto utilizando un algoritmo de simulación (Salvat y col., 2005) como datos experimentales obtenidos con tomografía de rayos X (Reimann y col., 2008) se obtuvieron valores promedios muy cercanos a seis, que además es el valor correspondiente a un arreglo cúbico regular de esferas. Se retendrá normalmente este valor, pero luego se analizará la influencia de este parámetro. En este punto se debe aclarar un aspecto que incide en la validez del modelo adoptado. Si Nc \cong 6, no todos los puntos de contacto tendrán una alineación vertical. van der Merwe y col. (2004) evaluaron el ángulo φ a través de fotografías tomadas en un lecho relleno, para diferentes alineaciones de los puntos de contacto. Para el caso analizado, retención residual, y más allá de cierta dispersión, el ángulo φ no presentó una dependencia con la alineación, lo que sustenta la consistencia de la representación geométrica realizada.

El valor de H_e (o, equivalentemente, f_e o φ) es el más crítico para seleccionar. La revisión realizada mostró la dificultad en obtener valores confiables a partir de la información bibliográfica. Ante esta situación se procedió con un enfoque con doble objetivo.

Por una parte, para analizar la influencia de este parámetro se pueden tomar valores extremos dentro de los hallados en bibliografía. En este sentido el valor mínimo es de 0.004, obtenido en el trabajo de Sicardi y col. (1980). Para el valor máximo (se descartaron los valores de Tsamatsoulis y Papayannakos, 1995) se retuvo un valor de 0.06 que corresponde a un valor alto de la retención residual y que es un valor cercano al empleado en algunos trabajos (ver Figura 4.4).

Por otra parte, es necesario, a efectos de tener una cuantificación consistente, acotar los valores del parámetro dentro de un rango realista. No existiendo una fuente enteramente confiable y decisoria para adoptar este valor, se puede intentar conjugar diferentes análisis para lograr el objetivo. La relación establecida en la ecuación (11) entre H_e y f_e puede colaborar en este objetivo, ya

que establece una relación física entre estos parámetros que no se puede soslayar, aunque en ocasiones no ha sido tenida en cuenta en la bibliografía.

Como se desprende de la Figura 4.4, en muchos casos se adoptó como valor de He el correspondiente a la retención residual para el sistema en estudio. Resulta ilustrativo representar la ecuación (11). En la Figura 4.6 se presenta f_e en función de H_e para una porosidad de lecho de 0.39 y dos valores de Nc. Es claro, complementando el análisis para adoptar el valor de Nc, que el peso de este parámetro está acotado, y que adoptar Nc = 6 es razonable. El aspecto más destacado es el valor que toma f_e cuando se adopta H_e equivalente a retenciones estancas, del orden de 0.05 a 0.06. En estos casos f_e está en el orden de 0.45 (0.425 a 0.47 estrictamente). Teniendo presente que esta es sólo la fracción mojada en contacto con el líquido estanco, aparece como una fracción extremadamente alta, ya que necesariamente una parte de la superficie está en contacto con el líquido dinámico y eventualmente una fracción puede estar seca. Para ilustrar esta situación, se puede evaluar la fracción mojada con la correlación de Herskowitz (1981). Por ejemplo, para un valor típico de la velocidad de líquido de 0.001 m/s, la fracción de mojado resulta 0.791. Tomando $H_e = 0.05$ resulta $f_e = 0.425$ y por lo tanto $f_d = 0.366$, mientras que si $H_e = 0.02$ resulta $f_e=0.265$ y $f_d=0.526$. Estos valores sugieren que la retención estanca debería ser menor que la retención residual, dado que, como se comentó anteriormente, el flujo de líquido, existente cuando la columna se encuentra en operación, debe disminuir el volumen de líquido estanco con respecto al residual debido al efecto de arrastre. Esta conclusión se encuentra en correspondencia con la tendencia cualitativa de los trabajos donde efectivamente se evaluó la retención estanca (Figura 4.4).



Figura 4.6. Valores f_e en función de H_e, predichos mediante la ecuación (11), para Nc=6 y Nc=7.

Un segundo enfoque puede ser retener los valores de φ obtenidos por van der Merwe y colab. (2004). Los valores encontrados se ubicaban entre 15 y 25°. Estos valores fueron determinados para la retención residual (ver Capítulo 2), pero los autores consideran que la retención residual no debe atribuirse exclusivamente al líquido retenido alrededor de los puntos de contacto en forma de anillo pendular, sino que aparecen también bolsones de líquido debidos probablemente a un eventual colapso del líquido en los anillos pendulares. Atribuyendo estos valores de φ a la retención estanca y evaluando f_e con la expresión (10) y Nc=6, resultan valores entre 0.1022 y 0.2811. Estos límites conducen a valores de H_e calculados con la ecuación (11) de 0.003 y 0.023, respectivamente.

En definitiva, dado que la definición de retención estanca es relativamente arbitraria y considerando la incertidumbre en los métodos (indirectos) de determinación, el análisis previo orienta a tomar como valores realistas, un rango menor a la retención residual. Se tomarán valores de 0.02 ó 0.03 cuando se requiera fijar este parámetro, y a partir de este rango realizar un análisis de su influencia.

El modelo geométrico presentado permite, por otra parte, revisar la validez de la relación $\frac{f_d}{f_a} = \frac{H_d}{H_a}$ que, como se señaló en la sección 4.3.3, ha sido empleada en varios trabajos de bibliografía para evaluar f_e. Por un lado, a partir de la expresión (11) se evalúa f_e para un dado valor de H_e. Por otra parte, para un sistema definido (propiedades y caudales de los fluidos y geometría del relleno), mediante correlaciones de bibliografía se pueden evaluar la fracción externa de mojado $f_w = f_d + f_{e'}$ (por ej. correlación de Herskowitz, 1981) y la retención total H_t = H_d +H_e (por ej. correlación de Rao y col., 1983). Luego es sencillo obtener $f_d=f_w-f_e$ y $H_d=H_t-H_e$. Esto se llevó a cabo para el sistema aireagua, con esferas de 3 mm de diámetro, para una velocidad de gas de 0.1 m/s y variando la velocidad de líquido entre 0.0001 y 0.01 m/s. En la Figura 4.7 se presenta la relación f_d/f_e vs H_d/H_e obtenida de esta forma para H_e =0.02. El aumento de H_d/H_e se corresponde con el aumento de la velocidad de líquido. Es evidente como esta relación se aparta de la relación f_d/f_e=H_d/H_e. Asimismo, la relación f_d/f_e debe respetar el límite de una pastilla con mojado externo total. Este límite está indicado por la línea horizontal de rayas en la Figura 4.7 y es evidente que la relación $\frac{f_d}{f_e} = \frac{H_d}{H_e}$ no lo respeta, lo que indica la inconsistencia de esta relación. Resultados similares se obtuvieron para otros valores de H_e.


Figura 4.7. $f_d/f_e vs H_d/H_e$ para $H_e=0.02$. f_e obtenidos de la ecuación (11) con Nc=6, H_t obtenido de la correlación de Rao y col., (1983), f_w de la correlación de Herskowitz, (1981). $f_d=f_w-f_e y H_d=H_t-H_e$.

4.5 MODELO GEOMÉTRICO: BALANCES DE MATERIA

Como se ha observado en la sección 4.3.3, existe una gran dispersión entre los coeficientes volumétricos de transferencia de masa líquido dinámico-líquido estanco, $k_{de'}$ estimados mediante las correlaciones presentes en literatura. Por lo cual resulta difícil escoger alguna de ellas para estimar dicho coeficiente. Ante tal situación, se decidió emplear el modelo geométrico para evaluar la transferencia de masa en los volúmenes de líquido estanco. Para tal modelo se consideró que el líquido en las regiones estancas se encuentra inmovilizado, con lo cual en el interior de las mismas no existe ningún proceso convectivo sino que la transferencia de materia se debe únicamente a un proceso difusivo. En la Figura 4.8 se ha realizado una representación esquemática de la región estanca, con forma de anillo pendular, y sus correspondientes áreas.

Considerando que el sistema es isotrópico, y la transferencia de masa en las regiones estancas se debe únicamente a un proceso difusivo, el balance de masa para una dada especie A en el líquido estanco, está dado por:

$$\frac{\partial C^{e}}{\partial t} = \mathcal{D}_{m} \nabla^{2} C^{e} \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (13a)$$

donde ∇^2 es el laplaciano y V_{mp} es el volumen elemental de zona estanca, que posee la geometría de anillo pendular, ecuación (8) (no debe confundirse con el volumen total de zona estanca en el equipo). Las condiciones de contorno están dadas por:

$$\mathcal{D}_{m}\nabla C^{e} = k_{di}(C^{d} - C^{e}_{i}) \qquad \text{en } A_{de} \qquad (13b)$$

$$\mathcal{D}_{m}\nabla C^{e} = -k_{r}C_{S}^{e} \qquad \text{en } A_{es} \qquad (13c)$$

$$\mathcal{D}_{m}\nabla C^{e} = 0 \qquad \text{en } A_{sim} \qquad (13d)$$

donde C_i^e en la concentración promedio de la especie clave A en el área $A_{de'}$, k_{di} es el coeficiente de transferencia de masa desde el seno del líquido dinámico a la interfase líquido dinámico/ líquido estanco, A_{sim} es el área correspondiente al eje de simetría, C_s^e es la concentración promedio en A_{es} . La condición de borde (13c) implica que en A_{es} existe una reacción química superficial de primer orden, siendo k_r el coeficiente cinético.

La cantidad de moles de trazador transferidos a la región estanca por unidad de tiempo y unidad de volumen desde la región de flujo dinámico, denominada T, está dada por:

$$T = \frac{a_{de}}{A_{de}H_d} \mathcal{D}_m \int_{A_{de}} \nabla C^e \cdot dA = \frac{a_{de}}{A_{de}H_d} \mathcal{D}_m \int_{V_{mp}} \nabla^2 C^e \, dV \tag{14}$$

donde dA es un elemento diferencial vectorial de la misma orientado hacia el exterior del volumen del anillo. Para obtener la segunda igualdad en la ecuación (14) se ha aplicado el teorema de la divergencia.



Figura 4.8. Modelo geométrico: representación esquemática de medio anillo pendular para la región estanca.

Para validar el comportamiento del modelo geométrico se decidió modelar las experiencias de estímulo-respuesta describiendo el comportamiento de un trazador en un equipo de flujo continuo con zonas estancas. La transferencia de masa en las mismas se representa con el modelo geométrico y también con el modelo empleado en bibliografía para analizar la información experimental, miembro derecho de la ecuación (1) (sección 4.3.1 del presente Capítulo), que considera una concentración promedio en la región estanca con un coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico-líquido estanco, k_{de}. Luego se compara la respuesta obtenida con cada modelo para lo cual se realiza el ajuste de las curvas de distribución de tiempos de residencia a la salida del equipo. Se empleará como criterio de ajuste la igualdad del primer y segundo momento de las mismas. De esta manera se alcanza una relación entre los parámetros de ambos modelos que permitirá comparar los resultados del modelo geométrico con los valores del coeficiente k_{de} obtenidos en bibliografía.

Se trabajará en el campo transformado de Laplace, puesto que de esta manera se evita la resolución de integrales.

4.5.1 PLANTEO GENERAL PARA UN TRAZADOR EN UN EQUIPO DE FLUJO CONTINUO

Primeramente desarrollaremos un planteo general para describir el comportamiento de un trazador en un equipo de flujo continuo con regiones de líquido estanco luego de aplicar un pulso perfecto de trazador en la alimentación. El balance de materia general para el trazador en la corriente de líquido dinámico esta dado por:

$$\frac{\partial C^{d}}{\partial t} + \nabla \cdot N = -T$$
(15)

donde N es el flujo molar total de trazador el cual podrá tener componentes convectivas y también difusivas. Por ejemplo, si se emplea como modelo de flujo mezcla perfecta, flujo pistón o dispersión axial, ∇ .N estará dado, respectivamente, por:

$$\nabla \mathbf{N} = \frac{\mathbf{C}^{\mathbf{d}} - \mathbf{C}^{\mathbf{d},\mathbf{f}}}{\theta} \qquad \text{Mezcla Perfecta} \qquad (16a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{N} = \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{H}_{\mathrm{d}}} \frac{\partial \mathbf{C}^{\mathrm{d}}}{\partial z}$$
 Flujo Pistón (16b)

$$\nabla \cdot \mathbf{N} = \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{H}_{\mathrm{d}}} \frac{\partial \mathbf{C}^{\mathrm{d}}}{\partial z} - \frac{\mathbf{D}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{H}_{\mathrm{d}}} \frac{\partial^{2} \mathbf{C}^{\mathrm{d}}}{\partial z^{2}} \qquad \text{Dispersión Axial} \tag{16c}$$

siendo C^{d,f} la concentración de trazador en el líquido dinámico a la entrada del equipo y θ el tiempo de residencia medio si no existiesen las regiones de líquido estanco, $\theta = V_d/q$, siendo V_d el volumen de líquido dinámico y q el caudal volumétrico de la corriente de líquido a la salida del equipo.

Para el modelo geométrico la cantidad de moles de trazador transferidos a la zona estanca por unidad de tiempo y unidad de volumen de la región de flujo dinámico, T, está dada por la ecuación (14), mientras que en los modelos empleados para analizar la información experimental, sección 4.3.1 del presente Capítulo, T corresponde al miembro derecho de la ecuación (1).

Considerando un sistema cerrado, por lo cual tanto en las secciones de entrada como de salida el flujo global es mucho mayor que cualquier flujo difusivo en las mismas, el tiempo de residencia medio, *i. e.* primer momento, se expresa como:

$$\overline{t} = \frac{q}{M} \int_0^\infty C^{d,s}(t) t \, dt \tag{17}$$

donde M es la cantidad total de trazador inyectado y C^{d,s} es la concentración del trazador en el líquido dinámico a la salida del equipo.

El segundo momento, denominado varianza, está dado por:

$$\sigma^2 = \frac{q}{M} \int_0^\infty C^{d,s}(t) \left(t - \overline{t}\right)^2 dt$$
(18a)

La cual puede expresarse como:

$$\sigma^2 = \frac{q}{M} \int_0^\infty C^{d,s}(t) t^2 dt - \overline{t}^2$$
(18b)

Como se comentó anteriormente, para calcular las integrales de las ecuaciones (17) y (18) se trabaja con la concentración en el campo transformado de Laplace. Con lo cual, se define:

$$\tilde{C}(p) = \int_0^\infty C(t) e^{-pt} dt$$
(19)

donde se ha explicitado la dependencia de C con t, y de \tilde{C} con p, pero debe tenerse en cuenta que, en general, C y \tilde{C} variarán, también, con la posición dentro del reactor. Luego, se verifica (Rice y Do, 1995),

$$\tilde{C}_0 = -\int_0^\infty C(t) t dt$$
(20)

$$\tilde{C}_{0}^{"} = \int_{0}^{\infty} C(t) t^{2} dt$$
 (21)

donde
$$\tilde{C}_0 = (\partial \tilde{C} / \partial p)|_{p=0} y \tilde{C}_0 = (\partial^2 \tilde{C} / \partial p^2)|_{p=0}$$

Expresando el tiempo medio y la varianza, ecuaciones (17) y (18), en función de la concentración en el campo transformado de Laplace, se obtiene:

$$\overline{\mathbf{t}} = -\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{C}}_0^{\mathbf{d},\mathbf{s}'} \tag{22a}$$

$$\sigma^{2} = \frac{q}{M} \tilde{C}_{0}^{d,s''} - \left(\frac{q}{M} \tilde{C}_{0}^{d,s'}\right)^{2}$$
(22b)

Por lo cual para obtener \overline{t} y σ^2 se requiere evaluar $\tilde{C}_0^{d,s'}$ y $\tilde{C}_0^{d,s''}$ Con este objetivo se transforma el balance de materia, ecuación (15):

$$p\tilde{C}^{d} - C^{d}|_{t=0} + \nabla_{\bullet}\tilde{N} = -\tilde{T}$$
⁽²³⁾

donde $C^d|_{t=0}$ es la concentración de trazador al instante inmediatamente posterior de introducir el trazador, la cual en general será nula en cualquier

posición del equipo a excepción de la entrada, o cuando se considere como modelo de flujo el mezclado perfecto.

Al evaluar el balance de masa transformado, ecuación (23), en p=0 se obtiene:

$$-C^{d}|_{t=0} + \nabla_{\bullet} \tilde{N}_{0} = -\tilde{T}_{0}$$
⁽²⁴⁾

Luego, al derivar la ecuación (23) con respecto a p:

$$p\tilde{C}^{d'} + \tilde{C}^{d} + \nabla \tilde{N} = -\tilde{T}, \qquad (25)$$

y evaluándola en p=0:

$$\tilde{C}_0^d + \nabla_{\bullet} \tilde{N}_0 = -\tilde{T}_0^{\prime}$$
(26)

Además, derivando la ecuación (25) respecto a p:

$$p\tilde{C}^{d''} + 2\tilde{C}^{d'} + \nabla_{\bullet}\tilde{N}^{''} = -\tilde{T}^{''}$$
(27)

Y luego evaluándola en p=0, se obtiene:

$$2\tilde{C}_{0}^{d'} + \nabla_{\bullet}\tilde{N}_{0}^{"} = -\tilde{T}_{0}^{"}$$
(28)

Por lo tanto, una vez definido el modelo de flujo para N y T, de manera tal que permitan relacionar \tilde{N}_0 y \tilde{T}_0 , y las derivadas de ambos, con $-C^d|_{t=0}$, se resuelve la ecuación (24) en \tilde{C}_0^d . Posteriormente, conocido \tilde{C}_0^d , se obtiene $\tilde{C}_0^{d'}$ a partir de resolver la ecuación (26). Luego, mediante la ecuación (28) se calcula $\tilde{C}_0^{d''}$ Por último, se evaluarán los valores a la salida $\tilde{C}_0^{d,s'}$ y $\tilde{C}_0^{d,s''}$ que permitirán calcular \overline{t} y σ^2 (ecuaciones (22)). La aplicación de este procedimiento a casos específicos (punto 4.5.4) servirá para ilustrar su utilización.

En consecuencia, para completar el procedimiento se necesita formular los términos de \tilde{T}_0 , \tilde{T}_0' y \tilde{T}_0'' , para lo cual se debe definir un modelo de transferencia de masa en los volúmenes de líquido estanco, y también las expresiones de $\nabla \cdot \tilde{N}_0$, $\nabla \cdot \tilde{N}_0'$ y $\nabla \cdot \tilde{N}_0''$, mediante la adopción de un modelo de flujo.

Desarrollaremos los dos modelos propuestos para la transferencia de materia en la región estanca, donde cada uno de ellos introducirá una definición de T, y consiguientemente de \tilde{T}_0 , \tilde{T}_0' y \tilde{T}_0'' .

4.5.2 MODELO GEOMÉTRICO PARA LAS REGIONES ESTANCAS

En esta sección modelaremos la transferencia de masa en las regiones de líquido estanco empleando el modelo geométrico desarrollado en la sección 4.5.

Se asume que la resistencia a la transferencia de masa desde el líquido dinámico a la interfase es despreciable, con lo cual la condición de contorno en $A_{de'}$ ecuación (13b), se reduce a:

$$C^e = C^d$$
 en A_{de} (29a)

Adicionalmente, se considera que las pastillas esféricas que componen el lecho son no porosas, con lo cual la condición de contorno en A_{es} , dada por la ecuación (13c), se convierte en:

$$\mathcal{D}_{m}\nabla C^{e} = 0 \qquad \qquad \text{en } A_{es} \qquad (29b)$$

Aplicando la Transformada de Laplace al balance de masa, ecuación (13a), y las condiciones de contorno, ecuaciones (29a), (29b) y (13d):

$$p \tilde{C}^{e} = \mathcal{D}_{m} \nabla^{2} \tilde{C}^{e} \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (30a)$$

$$\tilde{C}^{e} = \tilde{C}^{d} \qquad \qquad \text{en } A_{de} \qquad (30b)$$

$$\nabla \tilde{C}^{e} = 0 \qquad \qquad \text{en } A_{es} \text{ y } A_{sim} \qquad (30c)$$

En la ecuación (30a) se ha empleado $C^{e}|_{t=0}=0$.

Asimismo, transformando la expresión de T, ecuación (14), se obtiene:

$$\tilde{T} = \frac{a_{de}}{A_{de}H_d} \mathcal{D}_m \int_{V_{mp}} \nabla^2 \tilde{C}^e \, dV \,, \tag{31}$$

Evaluando las ecuaciones (30) en p=0:

$$\mathcal{D}_m \nabla^2 \tilde{C}_0^e = 0 \qquad \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (32a)$$

$$\tilde{C}_0^e = \tilde{C}_0^d \qquad \qquad \text{en } A_{de} \qquad \qquad (32b)$$

$$\nabla \tilde{C}_0^e = 0 \qquad \text{en } A_{es} \ y \ A_{sim} \qquad (32c)$$

En consecuencia, tanto en A_{de} como en V_{mp} se cumple:

$$\tilde{C}_0^e = \tilde{C}_0^d \tag{33}$$

137

Reemplazando la ecuación (32a) en la ecuación (31):

$$\tilde{T}_0 = 0 \tag{34}$$

Por otra parte, al derivar la ecuación (31) con respecto a p, se obtiene:

$$\tilde{T}' = \frac{a_{de}}{A_{de}H_d} \mathcal{D}_m \int_{V_{mp}} \nabla^2 \tilde{C}^{e'} dV$$
(35a)

y evaluada en p=0:

$$\tilde{T}_{0}' = \frac{a_{de}}{A_{de}H_{d}} \mathcal{D}_{m} \int_{V_{mp}} \nabla^{2} \tilde{C}_{0}^{e'} dV$$
(35b)

Además, al derivar las ecuaciones (30):

 $p\tilde{C}^{e'} + \tilde{C}^{e} = \mathcal{D}_{m}\nabla^{2}\tilde{C}^{e'} \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (36a)$

$$\tilde{C}^{e'} = \tilde{C}^{d'} \qquad \text{en } A_{de} \qquad (36b)$$

$$\nabla \tilde{C}^{e'} = 0 \qquad \qquad \text{en } A_{es} \text{ y } A_{sim} \qquad (36c)$$

y evaluarlas en en p=0:

$$\mathcal{D}_{m} \nabla^{2} \tilde{C}_{0}^{e'} = \tilde{C}_{0}^{e} \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (37a)$$

$$\tilde{C}_0^{e'} = \tilde{C}_0^{d'} \qquad \text{en } A_{de} \qquad (37b)$$

$$\nabla \tilde{C}_0^{e'} = 0 \qquad \qquad \text{en } A_{es} \text{ y } A_{sim} \qquad (37c)$$

Dado que $\tilde{C}_0^e = \tilde{C}_0^d$, ecuación (33), la ecuación (37a) se expresa como:

$$\mathcal{D}_m \nabla^2 \tilde{C}_0^{e'} = \tilde{C}_0^d \tag{38}$$

Por lo tanto, al reemplazar la ecuación (38) en la ecuación (35b), y expresar $a_{de}/H_d = \alpha A_{de} / V_{mp'} \cos \alpha = V_{mp}/V_{d'}$ se obtiene:

$$\tilde{T}_0 = \alpha \, \tilde{C}_0^d \tag{39}$$

A fin de obtener $\tilde{C}_0^{e'}$ se deben resolver las ecuaciones (37), para lo cual se define la variable Y:

$$Y = \mathcal{D}_{m} \frac{\tilde{C}_{0}^{d'} - \tilde{C}_{0}^{e'}}{\tilde{C}_{0}^{d}}$$
(40)

Haciendo uso de Y, el balance dado por la ecuación (38) se transforma en:

$$\nabla^2 Y + 1 = 0 \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (41a)$$

Mientras que las condiciones de contorno, ecuaciones (37b y c):

$$Y = 0 \qquad \text{en } A_{de} \qquad (41b)$$

$$\nabla Y = 0$$
 en $A_{es} y A_{sim}$ (41c)

La transformación realizada permite independizarse de \mathcal{D}_m y \tilde{C}_0^d , con lo cual la resolución del conjunto de ecuaciones (41) sólo depende de la forma geométrica de V_{mp} .

Para obtener $\tilde{T}_0^{"}$, se deriva la ecuación (35a) con respecto a p:

$$\tilde{T}'' = \frac{a_{de}}{A_{de}H_d} \mathcal{D}_m \int_{V_{mp}} \nabla^2 \tilde{C}^{e''} dV$$
(42a)

y, también, las ecuaciones (36):

$$-\mathcal{D}_{m}\nabla^{2}\tilde{C}^{e''} + p\tilde{C}^{e''} + 2\tilde{C}^{e'} = 0 \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (42b)$$

$$\tilde{C}^{e''} = \tilde{C}^{d''} \qquad \text{en } A_{de} \qquad (42c)$$

$$\nabla \tilde{C}^{e''} = 0 \qquad \qquad \text{en } A_{es} \ y \ A_{sim} \qquad (42d)$$

Finalmente, se evalúan el conjunto de ecuaciones (42) en p=0:

$$\tilde{T}_0^{"} = \frac{a_{de}}{A_{de}H_d} \mathcal{D}_m \int_{V_{mp}} \nabla^2 \tilde{C}_0^{e^{"}} dV$$
(43a)

 $\mathcal{D}_m \nabla^2 \tilde{C}_0^{e''} = 2 \tilde{C}_0^{e'} \qquad \text{en } V_{mp} \qquad (43b)$

$$\tilde{C}_0^{e''} = \tilde{C}_0^{d''} \qquad \text{en } A_{de} \qquad (43c)$$

$$\nabla \tilde{C}_0^{e''} = 0 \qquad \text{en } A_{es} \text{ y } A_{sim} \qquad (43d)$$

De igual manera a lo realizado anteriormente, se reemplaza la ecuación (43b) en la ecuación (43a), obteniendo:

$$\tilde{T}_{0}^{''} = 2 \frac{a_{de}}{A_{de}H_{d}} \int_{V_{mp}} \tilde{C}_{0}^{e'} dV$$
(44)

Expresando $\tilde{C}_0^{e'}$ en función de Y a partir de la ecuación (40):

$$\tilde{T}_{0}^{"} = 2 \frac{a_{de}}{A_{de}H_{d}} \int_{V_{mp}} \left(\tilde{C}_{0}^{e'} - \frac{\tilde{C}_{0}^{d}}{\mathcal{D}_{m}} Y \right) dV$$

Luego, con $a_{de}/H_d = \alpha A_{de} / V_{mp}$:

$$\tilde{T}_0'' = 2 \alpha \tilde{C}_0^{d'} - 2 \alpha \tilde{C}_0^{d} \left[\frac{1}{\mathcal{D}_m V_{mp}} \int_{V_{mp}} Y \, dV \right]$$
(45)

En definitiva, se han alcanzado las expresiones de \tilde{T}_0 , \tilde{T}_0' y \tilde{T}_0'' , correspondientes al modelo geométrico de transferencia de masa en los volúmenes de líquido estanco, ecuaciones (34), (39) y (45), respectivamente. Como se explicó anteriormente, definido el modelo de flujo para la corriente de líquido dinámico, las mismas permiten arribar a los valores $\tilde{C}_0^{d,s'}$ y $\tilde{C}_0^{d,s''}$ para calcular \overline{t} y σ^2 (ecuaciones (22)).

4.5.3 MODELO ELEMENTAL PARA LAS REGIONES ESTANCAS

A continuación se desarrollan las expresiones de \tilde{T}_0 , \tilde{T}_0 y $\tilde{T}_0^{"}$ para el modelo empleado en los trabajos de literatura para representar la transferencia de masa en las regiones estancas, el cual será denominado modelo elemental. Dicho modelo considera que el volumen de líquido estanco posee mezclado perfecto, y la transferencia de masa en el mismo es representada por un coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico-líquido estanco:

$$T = K \left(C^{d} - C^{e} \right) \tag{46}$$

donde K es una constante propia de la región estanca, dada por K= $\frac{k_{de}a_{de}}{H_d}$.

Adicionalmente, el balance de masa en el volumen de líquido estanco esta dado por:

$$\alpha \frac{dC^{e}}{dt} = T$$
(47)

Aplicando la transformada de Laplace a las ecuaciones (46) y (47), se obtiene:

$$\tilde{T} = K \left(\tilde{C}^d - \tilde{C}^e \right)$$
(48)

$$\alpha p \ \tilde{C}^e = \tilde{T} \tag{49}$$

140

En la ecuación (49) se tuvo en cuenta que $C^{e}|_{t=0}=0$. Reemplazando la ecuación (48) en la ecuación (49) y despejando \tilde{C}^{e}

$$\tilde{C}^{e} = K \tilde{C}^{d} / (K + \alpha p), \qquad (50)$$

reemplazando nuevamente la ecuación (50) en la expresión de \tilde{T} , ecuación (48):

$$\tilde{T} = \alpha K \tilde{C}^{d} p / (K + \alpha p)$$
(51)

Evaluando la ecuación (51) en p=0:

$$\tilde{T}_0 = 0 \tag{52}$$

Por otro lado, derivando la ecuación (51) con respecto a p:

$$\tilde{T} = \alpha K \tilde{C}^{d'} \frac{p}{K + \alpha p} + \alpha K^2 \tilde{C}^{d} \frac{1}{(K + \alpha p)^2}$$
(53)

Evaluándola en p=0 se alcanza la expresión de $\tilde{T_0}$:

$$\tilde{T}_0 = \alpha \, \tilde{C}_0^d \tag{54}$$

Similarmente, derivando la ecuación (53) con respecto a p:

$$\tilde{T}'' = \alpha K \tilde{C}^{d''} \frac{p}{K + \alpha p} + 2\alpha K^2 \tilde{C}^{d'} \frac{1}{(K + \alpha p)^2} - 2(\alpha K)^2 \tilde{C}^{d} \frac{1}{(K + \alpha p)^3}$$
(55)

En p=0, la ecuación (55) da la expresión de \tilde{T}_0 .

$$\tilde{T}_{0}^{"} = 2\alpha \ \tilde{C}_{0}^{d'} - 2 \alpha^{2} \ \tilde{C}_{0}^{d} / K$$
Reemplazando K= $\frac{k_{de} a_{de}}{H_{d}}$, se obtiene:
$$\tilde{T}_{0}^{"} = 2\alpha \ \tilde{C}_{0}^{d'} - 2 \alpha^{2} H_{d} \tilde{C}_{0}^{d} / (k_{de} a_{de})$$
(56)

Por lo tanto, hemos alcanzado las expresiones de \tilde{T}_0 , \tilde{T}_0 y \tilde{T}_0 para el modelo elemental de transferencia de masa en el líquido estanco empleado en literatura, ecuaciones (52), (54) y (56).

4.5.4 RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE BALANCE PARA LÍQUIDO DINÁMICO CON MEZCLA PERFECTA Y FLUJO PISTÓN.

A modo de ejemplo se obtendrán los dos primeros momentos, tiempo medio y varianza, para una señal de trazador en un equipo de flujo continuo, empleando la formulación planteada en la sección 4.5.1. La transferencia de masa en la región de líquido estanco se representa con el modelo elemental, detallado en la sección 4.5.3, y para el líquido dinámico se utilizan dos modelos de flujo: mezclado perfecto y flujo pistón.

4.5.4.1 MODELO DE FLUJO: MEZCLA PERFECTA

Considerando mezclado perfecto para el modelo de flujo del líquido dinámico, ∇ .N queda definido por la ecuación (16a), ∇ .N = $\frac{C^d - C^{d,f}}{\theta}$. Dado que se ha inyectado una señal de pulso perfecto a la entrada del equipo, $C^{d,f}=0$, para cualquier t≠0, con lo cual:

$$\nabla \cdot \mathbf{N} = \frac{\mathbf{C}^{\mathsf{d}}}{\theta} \tag{57}$$

La condición inicial está dada por $C^{d,f}|_{t=0} = M / V_d$, donde, como ya ha sido definido, M son los moles de trazador inyectados en el pulso. T está definida por el modelo elemental, sección 4.5.3.

Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación (57):

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{N}} = \frac{\tilde{\mathbf{C}}^{\mathbf{d}}}{\theta} \tag{58}$$

y evaluando en p=0:

$$\nabla \cdot \tilde{N}_0 = \frac{\tilde{C}_0^d}{\theta}$$
(59)

Reemplazando la expresión obtenida de $\nabla \cdot \tilde{N}_0$, ecuación (59) y la expresión de \tilde{T}_0 para el modelo elemental, ecuación (52), en el balance de masa transformado para el trazador en la corriente de líquido dinámico, evaluado en p=0, ecuación (24), se obtiene:

$$\tilde{C}_0^d = \theta \ C^{d,f}|_{t=0} = M/q$$
 (60)

Derivando la ecuación (58) respecto a p:

$$\nabla \cdot \tilde{N} = \frac{\tilde{C}^{d'}}{\theta}, \tag{61}$$

y evaluando en p=0:

$$\nabla \cdot \tilde{N}_0 = \frac{\tilde{C}_0^{d'}}{\theta}$$
(62)

Reemplazando las expresiones de $\nabla \cdot \tilde{N}_0$ y \tilde{T}_0 , ecuaciones (62) y (54), respectivamente, en la ecuación (26), se obtiene:

$$\tilde{C}_{0}^{d'} = -\theta (1+\alpha) \tilde{C}_{0}^{d} = -\theta^{2} (1+\alpha) C^{d,f} |_{t=0} = -\theta (1+\alpha) M/q$$
(63)

en el tercer término se ha empleado la ecuación (60). Luego, derivando la ecuación (61) respecto a p:

$$\nabla \cdot \tilde{N}' = \frac{\tilde{C}^{d''}}{\theta}$$
(64)

Evaluando en p=0:

$$\nabla \cdot \tilde{N}_0^{"} = \frac{\tilde{C}_0^{d"}}{\theta}$$
(65)

Reemplazando las expresiones de $\nabla_{\bullet} \tilde{N}_{0}^{"}$ y $\tilde{T}_{0}^{"}$, ecuaciones (65) y (56), respectivamente, en la ecuación (28), se obtiene:

$$\frac{\tilde{C}_{0}^{d''}}{\theta} = 2(1+\alpha)^{2} \theta^{2} C^{d,f} |_{t=0} + 2 \alpha^{2} H_{d} \theta C^{d,f} |_{t=0} / (k_{de}^{a} a_{de}^{a})$$
(66)

donde se han utilizado las expresiones de \tilde{C}_0^d , ecuación (60) y de $\tilde{C}_0^{d'}$, ecuación (63).

Para evaluar el tiempo medio y la varianza se requiere de $\tilde{C}_0^{d,s'}y \tilde{C}_0^{d,s''}$ Puesto que se ha asumido mezclado perfecto a la salida del tanque: $C^{d,s} = C^d$, por lo que también se cumple: $\tilde{C}_0^{d'} = \tilde{C}_0^{d,s'} y \tilde{C}_0^{d''} = \tilde{C}_0^{d,s''}$

Por lo tanto, reemplazando la expresión de $\tilde{C}_0^{d'}$, ecuación (63), en la ecuación (22a):

$$\overline{t} = \frac{q}{M} \theta^2 (1+\alpha) C^{d,f} |_{t=0},$$

y empleado
$$\frac{q}{M} = \frac{1}{\theta C^{d,f}}$$
, se obtiene:

$$\overline{t} = \theta (1+\alpha)$$

(67)

Además, reemplazando las expresiones de $\tilde{C}_0^{d'}$ y $\tilde{C}_0^{d,s''}$, ecuaciones (63) y (66) respectivamente, en la ecuación (22b):

$$\sigma^{2} = \left[(1+\alpha)\theta \right]^{2} + 2\alpha^{2} H_{d}\theta / (k_{de}a_{de})$$
(68)

Por lo tanto, la señal de trazador a la salida de un equipo de flujo continuo donde la corriente de líquido dinámico con mezclado perfecto intercambia materia con un volumen de líquido estanco, representado por el modelo elemental de la sección 4.5.3, posee tiempo medio y varianza dados por las ecuaciones (67) y (68), respectivamente. Está última expresión indica que la dispersión observada se deberá a dos orígenes: el correspondiente a la mezcla perfecta (1º sumando) y el correspondiente al intercambio con las regiones estancas (2º sumando).

4.5.4.2 MODELO DE FLUJO: FLUJO PISTÓN

Por otra parte, se considera para la transferencia de masa en la región estanca el modelo elemental, desarrollado en la sección 4.5.3, y para el líquido dinámico el modelo de flujo pistón. En este caso, ∇ .N queda definido por la ecuación (16b),

 $\nabla \cdot N = \frac{v_L}{H_d} \frac{\partial C^d}{\partial z}$. Si se reemplaza dicha expresión y T dado por la ecuación (46) en

el balance general del trazador, ecuación (15), se obtiene una expresión análoga a la empleada en bibliografía, ecuación (1) de la sección 4.3.1.

Aplicando la transformada de Laplace a ∇ .N:

$$\nabla \cdot \tilde{N} = \frac{v_L}{H_d} \frac{\partial \tilde{C}^d}{\partial z}$$
(69)

donde, puesto que se ha aplicado una señal pulso perfecto para el trazador en la entrada del equipo, $C^d|_{t=0} = 0$ para cualquier posición z del equipo, a excepción de la entrada (z=0) donde

$$C^{d,f}|_{t=0} = M\delta(t)/q.$$
 (70)

siendo δ la función delta de Dirac. Evaluando la ecuación (69) en p=0:

$$\nabla \cdot \tilde{N}_0 = \frac{v_L}{H_d} \frac{\partial \tilde{C}_0^d}{\partial z}$$
(71)

Reemplazado la expresión de \tilde{T}_0 para el modelo elemental, ecuación (52), y la expresión de $\nabla \cdot \tilde{N}_0$, ecuación (71), en el balance transformado para el trazador en el líquido dinámico, ecuación (24), y con $C^d|_{t=0}=0$, se obtiene:

$$\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{H}_{\mathrm{d}}} \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}_{0}^{\mathrm{d}}}{\partial z} = 0$$

lo que implica que \tilde{C}_0^d tiene un valor constante. Reemplazando la expresión de $C^{d,f}|_{t=0}$, ecuación (70), en la definición de $\tilde{C}(p)$, ecuación (19), y evaluándola en p=0:

$$\tilde{C}_0^{d,f} = \int_0^\infty (M/q) \,\delta(t) \,dt = M/q \qquad \text{en } z=0.$$

En consecuencia: $\tilde{C}_{d,0} = \tilde{C}_{d,0}^{f} = M/q$ para cualquier valor de z.

Luego, derivando la ecuación (69) con respecto a p:

$$\nabla \cdot \tilde{N} = \frac{v_L}{H_d} \frac{\partial \tilde{C}^{d'}}{\partial z}$$
(72)

Evaluando en p=0:

$$\nabla \cdot \tilde{N}_0 = \frac{v_L}{H_d} \frac{\partial \tilde{C}_0^{d'}}{\partial z}$$
(73)

Reemplazando las expresiones de $\nabla \cdot \tilde{N}_0$ y \tilde{T}_0 , ecuaciones (73) y (54), respectivamente, en la ecuación (26), se obtiene:

$$\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{H}_{\mathrm{d}}} \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}_{0}^{\mathrm{d'}}}{\partial z} = -(1+\alpha) \, \tilde{\mathbf{C}}_{0}^{\mathrm{d}}$$

Separando variables e integrando:

$$\tilde{C}_0^{d'} = -(1+\alpha) \frac{H_d z}{v_L} \tilde{C}_0^d$$
(74)

donde se ha empleado $\tilde{C}_0^{d,f'}=0$, que surge al emplear la definición de \tilde{C}_0' , ecuación (20).

Derivado la ecuación (72) respecto a p:

$$\nabla \cdot \tilde{N}'' = \frac{v_L}{H_d} \frac{\partial \tilde{C}^{d''}}{\partial z}$$
(75)

y evaluando en p=0:

$$\nabla \cdot \tilde{N}_0^{"} = \frac{V_L}{H_d} \frac{\partial \tilde{C}_0^{d"}}{\partial z}$$
(76)

Reemplazando las expresiones de $\nabla \cdot \tilde{N}_0^{"}$ y $\tilde{T}_0^{"}$, ecuaciones (76) y (56), respectivamente, en la ecuación (28), se obtiene:

$$\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{H}_{\mathrm{d}}} \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}_{0}^{\mathrm{d}^{\mathrm{d}}}}{\partial z} = 2(\alpha+1)^{2} \frac{\mathbf{H}_{\mathrm{d}} z}{\mathbf{v}_{\mathrm{L}}} \tilde{\mathbf{C}}_{0}^{\mathrm{d}} + 2 \alpha^{2} \mathbf{H}_{\mathrm{d}} \tilde{\mathbf{C}}_{0}^{\mathrm{d}} / (\mathbf{k}_{\mathrm{de}} a_{\mathrm{de}})$$

Separando variables e integrando, con $\tilde{C}_0^{d,f}$ "=0:

$$\tilde{C}_{0}^{d''} = (\alpha + 1)^{2} \left(\frac{H_{d} z}{v_{L}}\right)^{2} \tilde{C}_{0}^{d} + 2 \alpha^{2} \frac{\tilde{C}_{0}^{d}}{k_{de}^{d} a_{de}} \frac{H_{d}^{2} z}{v_{L}}$$
(77)

Finalmente, a fin de determinar el tiempo medio y la varianza de la señal de trazador a la salida del equipo se obtiene $\tilde{C}_{d,0}^{s'}$ y $\tilde{C}_{d,0}^{s''}$, para lo cual se evalúan las ecuaciones (74) y (77), respectivamente en z=L, siendo L la longitud del equipo en la dirección axial. El tiempo medio resulta:

$$\overline{t} = \theta (1 + \alpha) \tag{78}$$

$$\cos \theta = H_d L/v_L.$$

Además, la varianza está dada por:

$$\sigma^2 = 2 \alpha^2 \theta H_d / (k_{de} a_{de})$$
⁽⁷⁹⁾

Por consiguiente, cuando se emplea flujo pistón como modelo de flujo la dispersión observada posee un único término correspondiente al intercambio de masa con las regiones estancas. Por lo cual, todo efecto de dispersión será atribuido a las mismas.

De la comparación de las ecuaciones (68) y (79) se infiere que el efecto de la región de líquido estanco sobre la varianza es independiente del grado de mezcla, puesto que se obtiene el mismo término en la varianza tanto al emplear flujo pistón como mezclado perfecto como modelo de flujo para el líquido dinámico. En adición, cuando se considera dispersión axial, la varianza posee dos sumandos, uno correspondiente a la transferencia de masa con la región estanca, equivalente al obtenido en las ecuaciones (79) y (68), y otro correspondiente a la dispersión axial. El desarrollo para el modelo de flujo con dispersión axial no se llevo a cabo debido a la complejidad del mismo (ver por ejemplo Bennett y Goodridge, 1970).

4.5.5 RELACIÓN ENTRE EL MODELO GEOMÉTRICO Y EL MODELO ELEMENTAL PARA LAS REGIONES ESTANCAS

Como se explicó anteriormente, nuestro interés radica en contrastar los resultados del modelo geométrico con los resultados de las experiencias realizadas en bibliografía con la técnica estímulo-respuesta, para lo cual se quiere relacionar los parámetros de ambos modelos, geométrico y elemental, mediante el ajuste de las varianzas generadas por los mismos.

Para que se cumpla el requisito de igualdad de varianzas es necesario que los términos \tilde{T}_0 , \tilde{T}_0' y \tilde{T}_0'' de cada modelo sean equivalentes. Por lo tanto, si se compara el modelo elemental con el modelo geométrico, se observa que $\tilde{T}_0 = 0$ en ambos casos (ecuaciones (34) y (52)), mientras que \tilde{T}_0' será el mismo (ecuaciones (39) y (54)) siempre y cuando α tenga el mismo valor para ambos casos. Por último, comparando las ecuaciones (45) y (56), para que \tilde{T}_0'' sea equivalente para ambos modelos, deberá cumplirse:

$$\frac{\mathcal{D}_m}{k_{de}} = \frac{A_{de}}{V_{mp}^2} \int_{V_{mp}} Y \, dV \tag{80}$$

En definitiva, la ecuación (80) permite encontrar, para un volumen estanco determinado, una relación entre los parámetros de ambos modelos, geométrico y elemental, a fin de estimar un coeficiente transitorio de transferencia de masa entre el líquido dinámico y el líquido estanco, k_{de} , a partir de los resultados

obtenidos con el modelo geométrico. La validación de este parámetro, y en consecuencia del desarrollo postulado, se llevará a cabo mediante su comparación con valores de bibliografía.

A modo de ejemplo, se muestra la obtención del coeficiente k_{de} suponiendo que la región estanca posee la forma geométrica de una placa plana de longitud L, Figura 4.9. La transferencia de masa se lleva a cabo en la dirección x, correspondiendo el origen de la coordenada x (x=0) a la superficie en contacto con la pastilla no porosa. Para dicha geometría las ecuaciones (41) toman la forma:

$$d^{2}Y/dx^{2}+1=0$$
 0

$$Y = 0 en x = L (81b)$$

$$dY/dx = 0 en x=0 (81c)$$

Integrando la ecuación (81a) dos veces y usando las condiciones de borde, ecuación (81b y c), se obtiene:

$$Y = 0.5 (L^2 - x^2)$$

Teniendo en cuenta que $dV_{mp} = A_{de} dx y V_{mp} = A_{de} L$, la ecuación (80) resulta:

$$\frac{\mathcal{D}_m}{k_{de}} = (1/L^2) \int_0^L 0.5(L^2 - x^2) \, dx = L/3,$$

equivalentemente: $k_{de} L / \mathcal{D}_m = 3$.



Figura 4.9. Volumen de líquido estanco con forma de placa plana.

4.6 COMPARACIÓN ENTRE EL COEFICIENTE SURGIDO DEL MODELADO Y LOS DATOS DE LITERATURA

Para el rango de retenciones estancas definido en la sección 4.4.1, *i. e:* 0.004-0.06, podemos estimar, mediante la ecuación (80), el coeficiente k_{de} . Para lo cual, se debe resolver la ecuación (41a) junto a las condiciones de contorno, ecuaciones (41b y c) para la geometría del anillo pendular (Figura 4.5). Para llevar a cabo dicha tarea se empleó el software FemLab v3.1 de Comsol Inc de resolución de ecuaciones diferenciales por el Método de los Elementos Finitos. El programa requiere discretizar el volumen en elementos, en los cuales obtendrá la solución. La precisión de la solución está ligada a la malla generada por la discretización del dominio en elementos. La calidad de la malla fue controlada en cada simulación, mediante parámetros que brinda el programa. Asimismo, la precisión de la solución no se modifique, con una precisión de 1 10⁻¹⁰ La geometría de la región estanca para el modelo elemental ha sido detallada en la sección 4.4, para la cual, y a partir de la ecuación (11), se calcula f_e para un

dado valor de H_e. Además, con las ecuaciones (10), (7a) y (7b), se calcula φ , q y h, respectivamente. Por consiguiente, A_{de} queda determinada a partir de la ecuación (12a).

Con el fin de comparar el coeficiente obtenido a partir de los resultados del modelo geométrico, k_{de} en la ecuación (80), con los datos de bibliografía presentados en la Figura 4.3, se evalúa el número de Sherwood modificado, Sh^{*}, definido en la ecuación (4).La estimación de a_{de} se efectúa mediante la ecuación (12b).

Por consiguiente, para el rango de retenciones estancas se determina un rango de valores Sh^{*}: Sh^{*}_{max} y Sh^{*}_{min}, correspondientes a los valores de H_e de 0.06 y 0.004, respectivamente. Los mismos han sido representados en la Figura 4.3 mediante las franjas horizontales.

Al comparar los valores de Sh^*_{max} y Sh^*_{min} , obtenidos con el modelo geométrico, con los valores de Sh^* de bibliografía se observa que una fracción importante de los datos experimentales se encuentran dentro del rango establecido por Sh^*_{max} y Sh^*_{min} , lo cual brinda validez al desarrollo postulado.

Asimismo, los valores Sh_{max}^* y Sh_{min}^* resultan menores a los valores del número de Sherwood, Sh_{ls} , correspondientes al modelo de una única zona de líquido, obtenidos con la correlación de Rao y Drinkenburg (1985).

En conclusión, los resultados obtenidos con el modelo geométrico acuerdan en parte con los datos de bibliografía, resultando lógicos y confiables, por ende dicho modelo será empleado en secciones posteriores para estimar los parámetros del modelo de dos zonas de líquido.

4.7 MODELADO ESTACIONARIO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA REGIÓN ESTANCA

La finalidad del siguiente análisis se basa en reinterpretar los datos experimentales obtenidos en bibliografía del coeficiente líquido-sólido del modelo de una zona de líquido, k_{ls} , Figura 4.2b, en particular por Rao y Drinkenburg (1985), con el propósito de desglosar los procesos de transferencia de masa que lo componen. Para lo cual, se requerirá de la modelización de la transferencia de masa en las regiones de líquido estanco en condiciones de estado estacionario, acorde con el modelo global del reactor, a partir de emplear el modelo geométrico, presentado en la sección 4.5.

Como resultado de dicha tarea, se obtendrán los coeficientes de transferencia de masa del modelo de dos zonas de líquido, Figura 4.8, estos son: coeficiente de transferencia de materia líquido dinámico/zona mojada dinámica, k_{ds}, líquido dinámico/ interfase líquido dinámico- líquido estanco, k_{di}, interfase líquido dinámico-líquido estanco, k_{ie}, líquido estanco/zona mojada estanca, k_{es}, y combinaciones de los mismos.

Considerando estado estacionario la ecuación (13a) se reduce a:

$$\mathcal{D}_{m} \nabla^{2} C^{e} = 0 \qquad \text{en } V_{mp}$$
(82)

con las condiciones de contorno dadas por las ecuaciones (13b, c y d).

Bajo estas condiciones, se define la velocidad de transferencia desde el seno del líquido dinámico al seno del líquido estanco (combinación de k_{di} y k_{ie}, Figura 4.8), como:

$$\mathcal{N}=A_{de} k_{de} (C^d - C^e) \tag{83a}$$

Dado que sólo difunde en el interior de V_{mp} , y no hay acumulación de la especie clave, A, \mathcal{N} es equivalente a la velocidad de transferencia desde el seno del líquido estanco a la superficie de la pastilla mojada con el líquido estanco (Figura 4.8):

$$\mathcal{N}=A_{es} k_{es} (C^e - C^e_s) \tag{83b}$$

Además, se puede expresar \mathcal{N} a partir de una diferencia de concentración desde el seno del líquido dinámico a la superficie de la pastilla mojada con el líquido estanco (combinación de k_{di}, k_{ie} y k_{es}, Figura 4.8):

$$\mathcal{N}=A_{es} k_{des} (C^d - C_S^e)$$
(83c)

Combinando las tres definiciones de N, ecuaciones (83a, b y c) se obtiene:

$$\frac{1}{k_{des}} = \frac{A_{es}}{A_{de}k_{de}} + \frac{1}{k_{es}}$$
(83d)

Puesto que en la siguiente sección se trabaja con números adimensionales, se adimensionaliza la expresión (83d) con el diámetro de pastilla, d_{P} , y el

coeficiente de difusión molecular, $\mathcal{D}_{\pi'}$ alcanzando, por ende, una relación en función de los números de Sherwood:

$$\frac{1}{\mathrm{Sh}_{\mathrm{des}}} = \frac{\mathrm{A}_{\mathrm{es}}}{\mathrm{A}_{\mathrm{de}}\mathrm{Sh}_{\mathrm{de}}} + \frac{1}{\mathrm{Sh}_{\mathrm{es}}}$$
(83e)

Otra alternativa es expresar la velocidad de transferencia en función de la diferencia de concentración desde la interfase líquido dinámico- líquido estanco a la superficie de la pastilla mojada con el líquido estanco (combinación de k_{ie} y k_{esr} Figura 4.8):

$$\mathcal{N}=A_{es} k_{ies} (C_i^e - C_s^e)$$
(83f)

y también a partir de la diferencia de concentración desde el seno del líquido dinámico a la interfase líquido dinámico-líquido estanco:

$$\mathcal{N}=A_{de} k_{di} (C^d - C_i^e)$$
(83g)

Con lo cual, k_{ies} se puede obtener de la combinación de k_{des} y $k_{di'}$, esto es mediante las ecuaciones (83c, f y g):

$$k_{ies} = \left(\frac{1}{k_{des}} - \frac{1}{k_{di}(A_{de}/A_{es})}\right)^{-1} = \left(\frac{A_{es}}{A_{de}k_{de}} + \frac{1}{k_{es}} - \frac{1}{k_{di}(A_{de}/A_{es})}\right)^{-1}$$
(83h)

Similarmente, se adimensionaliza la ecuación (83h) con el diámetro de pastilla, d_{P} , y el coeficiente de difusión molecular, \mathcal{D}_{m} , obteniendo una relación en función de los números de Sherwood:

$$Sh_{ies} = \left(\frac{1}{Sh_{des}} - \frac{1}{Sh_{di}(A_{de}/A_{es})}\right)^{-1} = \left(\frac{A_{es}}{A_{de}Sh_{de}} + \frac{1}{Sh_{es}} - \frac{1}{Sh_{di}(A_{de}/A_{es})}\right)^{-1}$$
(83i)

De esta manera se obtiene un número de Sherwood característico de la transferencia de masa en el interior de la zona estanca, Sh_{ies}.

4.7.1 ESTIMACIÓN DE Sh_{ies} Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la presente sección se emplea el modelo geométrico para modelar la transferencia de masa en la región estanca, en condición de estado estacionario. Con los resultados alcanzados se estima Sh_{ies}. Con este objetivo, se resuelve la

ecuación de difusión, ecuación (82), con las correspondientes condiciones de contorno, ecuaciones (13b, c y d), para un dado valor de H_e , haciendo uso de la representación geométrica presentada en la sección 4.4.

En adición, a fin de estudiar el efecto de la condición de contorno en la superficie de la pastilla mojada con el líquido estanco, A_{es} (ecuación (13c)), en la transferencia de masa, se trabaja a diferentes valores de k_r.

Para llevar a cabo el cálculo es necesario disponer de k_{di} (Figura 4.8), en bibliografía no se encuentran correlaciones para dicho coeficiente, por lo tanto, en una primera estimación adoptaremos como tal al coeficiente líquido-sólido del modelo de una zona de líquido, k_{ls} , en particular el obtenido mediante la correlación de Rao y Drinkenburg (1985). Las condiciones operativas para las cuales se evaluó k_{ls} se detallan en la Tabla 4.3.

La resolución de la ecuación de difusión se llevó a cabo por medio del software FemLab v3.1 de Comsol Inc de resolución de ecuaciones diferenciales por el Método de los Elementos Finitos, conservando los criterios comentados en la sección 4.6 para alcanzar la precisión deseada de la solución.

De la resolución de la ecuación de difusión, ecuación (82), se obtiene la concentración media en la superficie de la pastilla, C_s^e , la concentración media en el volumen de líquido estanco, C^e , y la velocidad de transferencia \mathcal{N} . Con esta información, y haciendo uso de las ecuaciones (83a) y (83b), se calcula el coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico–líquido estanco, $k_{de'}$, y el coeficiente de transferencia de masa líquido estanco-superficie de la pastilla mojada con líquido estanco, $k_{es'}$ y por ende, sus respectivos números de Sherwood: Sh_{de} y Sh_{es}. Luego, de la ecuación (83e) se obtiene Sh_{des}. Finalmente, mediante la ecuación (83i) se obtiene el número de Sherwood Sh_{ies}.

v _L [m/s]	$1 \ 10^{-2} - 1 \ 10^{-3} - 1 \ 10^{-4}$ 0.13			
G[kg/ m ² s]				
$\mathcal{D}_m[m^2/s]$	2 10 ⁻¹⁰			
ρ _L [kg/m ³]	1 10 ³			
$\mu_{L}[kg/m s]$	1 10-4			
f _w	Evaluada con la correlación de Herskowitz (1981)			
ε _L	0.4			
d _P [m]	$1 \ 10^{-3} - 3 \ 10^{-3}$			

Tabla 4.3. Condiciones empleadas en la simulación de las regiones de líquido estanco.

Los resultados obtenidos se presentan en función del número adimensional de Damkohler, Da, dado por:

$$Da = \frac{k_r d_p}{\mathcal{D}_m}$$

En las Figuras 4.10 se muestra los resultados de la variación de Sh_{ies} con el número adimensional de Damkohler, Da, para los valores máximos y mínimos de H_e, y tres velocidades superficiales de líquido, v_L. En la Figura 4.10a, se muestra la incidencia de la velocidad superficial de líquido para H_e=0.06, mientras que la Figura 4.10b corresponde a H_e=0.004.

La primera observación que surge de las Figuras es la variación significativa de Sh_{ies} con Da. Se atribuye este comportamiento a la falta de simetría de la geometría de anillo pendular.

Además, la curva presenta dos valores asintóticos, a bajos y altos valores de Da. Por un lado, a muy bajos valores de Da, la velocidad de reacción sobre la superficie de la pastilla es muy pequeña, encontrándose el proceso controlado cinéticamente. Como resultado, el flujo sobre la superficie de la pastilla es muy pequeño y aproximadamente constante, con lo cual Sh_{ies} se asemeja al correspondiente a la condición de contorno de flujo constante sobre la superficie de la pastilla, denotado como Sh^N_{ies}.

En cambio, a valores de Da muy grandes, la velocidad de reacción es muy alta, con lo cual la concentración sobre la superficie de la zona estanca, C_S^e , es casi nula y la transferencia de materia externa controla todo el proceso, resultando una condición operativa equivalente a C_S^e =0. Por ende Sh_{ies} se asemeja al correspondiente a la condición de contorno de concentración nula sobre la superficie de la pastilla, denotado como Sh_{ies}^C (Groppi y col., 1995).

Otro comportamiento observado es que Sh_{ies} aumenta con el aumento de la velocidad superficial del líquido. Asimismo, en la Figura 4.10c se ha graficado Sh_{ies} en función de Da para $v_L = 1 \ 10^{-2}$ m/s y dos valores de H_e, 0.06 y 0.004. Como se observa de la misma, Sh_{ies} es mayor cuando H_e es menor.



Figura 4.10a. Sh_{ies} versus Da, para H_e=0.06 y $v_L = 1.10^{-2}$, 1.10^{-3} y 1.10^{-4} (m/s).



Figura 4.10b. Sh_{ies} versus Da, para $H_e=0.004 \text{ y } v_L=1 \ 10^{-2} \text{ y } 1 \ 10^{-4} \text{ (m/s)}$



Figura 4.10c. Sh_{ies} versus Da, para $v_L = 1.10^{-2}$ (m/s), parametrizado con H_e

En las Figuras 4.11 a, b y c se muestra el perfil de concentración en la región estanca, para una retención estanca de 0.06, obtenido de la simulación numérica, para los tres valores de Da indicados como A, B y C respectivamente en la Figura 4.10c. La Figura 4.11a corresponde a un valor muy alto de Da, equivalente a la condición de contorno de concentración nula sobre la superficie de la pastilla, la Figura 4.11b a un valor intermedio de Da, y la Figura 4.11c a un

valor bajo de Da, equivalente a la condición de contorno de flujo constante sobre la superficie de la pastilla.



Figura 4.11a. Superficie de concentración en la región estanca, con condición de contorno de concentración nula sobre la superficie de la pastilla.



Figura 4.11b. Superficie de concentración en la región estanca, para Da=5.



Figura 4.11c. Superficie de concentración en la región estanca, con condición de contorno de flujo constante sobre la superficie de la pastilla.

4.7.2 ESTIMACIÓN DE Sh_{ds} Y Sh_{des}

Como ya fue explicado anteriormente, el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido para el modelo de una zona de líquido, $k_{ls'}$ se compone por un promedio de las velocidades de transferencia de masa desde ambas fracciones de líquido, dinámica y estanca, a la superficie de la pastilla. En especial la técnica experimental empleada por Rao y Drinkenburg (1985) para obtener $k_{ls'}$ implica como condición de contorno sobre la superficie de la pastilla concentración nula, por lo cual planteando un balance de masa sobre la interfase líquido-sólido, se obtiene:

$$\mathbf{k}_{\mathrm{ls}}a_{\mathrm{P}} = \mathbf{k}_{\mathrm{ds}}a_{\mathrm{ds}} + \mathbf{k}_{\mathrm{des}}^{\mathrm{C}}a_{\mathrm{es}} \tag{84}$$

donde k_{des}^{C} corresponde al coeficiente k_{des} (correspondiente a la transferencia de masa desde el líquido dinámico a la superficie de la pastilla en contacto con el líquido estanco) bajo la condición de contorno de concentración nula en la superficie de la pastilla (valor asintótico presentado a altos Da), y como ya ha sido definido, a_{P} es el área total de la pastilla por unidad de volumen de lecho, a_{ds} es el área de la pastilla en contacto con el líquido dinámico por unidad de

volumen de lecho, y a_{es} el área de la pastilla en contacto con el líquido estanco por unidad de volumen de lecho.

La metodología propuesta para calcular k_{ds} (y en consecuencia Sh_{ds}) es emplear la información experimental proporcionada por Rao y Drinkenburg (1985) junto a los resultados alcanzados con el modelo geométrico. Esto implica resolver la ecuación (84) para un conjunto de condiciones operativas, donde k_{des}^{C} se obtiene mediante el modelo geométrico.

Se asume que el coeficiente de transferencia de masa desde el seno del líquido dinámico a la superficie de la pastilla en contacto con el líquido dinámico, k_{ds}, es equivalente al coeficiente de transferencia de masa desde el seno del líquido dinámico a la interfase líquido dinámico-líquido estanco, k_{di}.

El procedimiento de cálculo propuesto para resolver la ecuación (84) consiste en resolver la ecuación (82) junto con las condiciones de contorno, ecuaciones (13b, c y d), para un dado valor supuesto de k_{ds} En la condición de contorno (13b) se emplea el valor supuesto k_{ds} (puesto que se considero equivalente a k_{di}), y la condición (13c) se reduce a concentración nula sobre A_{es} , $C^e = 0$.

Luego, con los resultados alcanzados se obtiene k_{des}^{C} , mediante la ecuación (83c). Posteriormente, con los valores de k_{ds} y k_{des}^{C} obtenidos, se calcula k_{ls} mediante la ecuación (84). El valor correcto de k_{ds} será aquel que permita obtener a partir de la ecuación (84) el valor de k_{ls} correspondiente a las condiciones operativas elegidas. En la Figura 4.12 se muestra en un diagrama de bloques representando el procedimiento de cálculo.

Para llevar a cabo el cálculo se trabajó con el conjunto de condiciones operativas presentadas en la Tabla 4.3.

No se dispone de información para analizar la variación de k_{ds} con la condición de contorno sobre la superficie de la pastilla. No obstante, dado que dicho coeficiente describe la transferencia de masa en un proceso convectivo es de esperar que la variación con la condición de contorno sea pequeña. Por ejemplo, para un monolito con canales circulares operando en régimen laminar, la diferencia entre los coeficientes líquido-sólido con condición de contorno de flujo constante y de concentración nula sobre la superficie de la pastilla no

supera el 40%. En el presente trabajo, se ha asumido que k_{ds} es independiente de la condición de contorno sobre la superficie de la pastilla.

Por otra parte, una vez hallado k_{ds} , y asumiendo que es equivalente a k_{di} , se obtiene el coeficiente referente a la transferencia de masa en el líquido estanco, k_{des} , mediante la resolución de la ecuación (82) junto con sus condiciones de contorno, ecuaciones (13b, c y d), para todo el rango de valores del número de Damkohler, Da.



Figura 4.12. Diagrama de bloques del procedimiento para obtener k_{ds}

La resolución de la ecuación de difusión se llevó a cabo por medio del software FemLab v3.1 de Comsol Inc de resolución de ecuaciones diferenciales por el Método de los Elementos Finitos, empleando los mismos criterios para la precisión de la solución que los descriptos en la sección 4.6.

Los valores obtenidos, se presentan en las Figuras 4.13 en términos de números de Sherwood, para dos valores de retención estanca. En la Figura 4.13a se muestra el efecto de v_L , para $d_P=1$ mm y $H_e=0.06$. A partir de la Figura, se puede inferir que el comportamiento de Sh_{des} con Da es similar al exhibido por Sh_{ies}, en la sección 4.7.1, presentando dos asíntotas a bajos y altos valores de Da, Sh^N_{des} y Sh^C_{des}, respectivamente, donde Sh^N_{des} corresponde a la condición de contorno de flujo constante sobre la superficie de la pastilla, mientras que Sh^C_{des} corresponde a concentración nula sobre la superficie de la pastilla. El valor de Sh^N_{des} permanece prácticamente constante con la velocidad superficial de líquido, a una dada retención estanca, mientras que Sh_{des}^{C} aumenta con v_{L} . Asimismo, en la zona intermedia ente las dos asíntotas, Sh_{des} aumenta levemente con el incremento de v_L. Este incremento se ocasiona debido a que Sh_{des} engloba dos procesos de transferencia de masa en serie, como ya se ha explicado anteriormente, ecuación (83i). Por lo cual, el proceso convectivo de transferencia de masa desde el seno del líquido dinámico a la interfase líquido dinámico-líquido estanco, Sh_{di}, se ve favorecido con el incremento de la velocidad superficial del líquido, v_L. Sin embargo, dado que la resistencia controlante es el proceso difusivo de transferencia de masa desde la interfase líquido dinámico-líquido estanco a la superficie de la pastilla en contacto con el líquido estanco, Sh_{ies} , el incremento resultante en Sh_{des} es leve.

Por otra parte, en la Figura 4.13b se grafica Sh_{des} en función de Da, para H_e =0.06, v_L =1 10⁻³ m/s y dos valores del diámetro de pastilla, 1 y 3 mm. De manera similar al comportamiento con v_L , Sh_{des} aumenta con d_P , siendo el aumento más pronunciado a altos Da, referente a Sh_{des}^C , mientras que el efecto en Sh_{des}^N es despreciable. Finalmente, en la Figura 4.13c se grafica Sh_{des} en función de Da, para $d_p=3$ mm y $v_L=1.10^{-3}$ m/s, para dos valores de H_e . Como se observa en dicha Figura el efecto de H_e es muy pequeño en todo el rango de Da.



Figura 4.13a. Sh_{des} vs. Da para H_e =0.06 y d_P= 1 mm, parametrizado con v_L = 1 10^{-3} m/s.



Figura 4.13b. Sh_{des} vs. Da para $H_e = 0.06 \text{ y } v_L = 1.10^{-3} \text{ m/s}$, parametrizado con d_P .



Figura 4.13c. Sh_{des} vs. Da para $d_p=3 \text{ mm y } v_L=1 \ 10^{-3} \text{ (m/s), parametrizado con } H_e$.

4.7.3 CORRELACIONES PARA Sh_{des} Y Sh^C_{des}

A fin de facilitar el manejo de los valores de Sh_{des} y Sh_{des}^{C} , se expresan los resultados obtenidos del modelado en forma de correlaciones. Primeramente, se vincula el numero de Sherwood correspondiente a la transferencia de masa desde el seno de la fase líquida dinámica a la interfase líquido estanco-superficie de la pastilla, $Sh_{des'}$ con el número de Damkohler , $Da = \frac{k_r d_P}{D_m}$, a través de la siguiente correlación (Barreto, 2007):

$$\frac{Sh_{des} - Sh_{des}^{N}}{Sh_{des}^{C} - Sh_{des}^{N}} = \frac{DaSh_{des}}{(Da + Sh_{des})Sh_{des}^{C}}$$
(85)

Puesto que Sh_{des}^{N} permanece prácticamente constante con la velocidad superficial de líquido, Figuras 4.13, se ha adoptado un valor constante de Sh_{des}^{N} a una dada retención estanca.

En la sección 4.4.1 se escogieron los valores de retención estanca de 0.02 y 0.03. Se trabajará con dichos valores para estimar Sh_{des} .

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de Sh_{des}^{N} correspondientes a los valores de retención estanca 0.03 y 0.02.

Por otra parte, la variación de Sh_{des}^{C} con $v_{L'}$ se obtiene a partir de relacionar el mismo con el número de Sherwood correspondiente a la transferencia de masa líquido-sólido, obtenido mediante la correlación de Rao y Drinkenburg (1985), Sh_{ls} . Este comportamiento ha sido correlacionado de la forma:

$$Sh_{des}^{C} = \frac{\beta_1 Sh_{ls}^{\beta_3}}{1 + \beta_2 Sh_{ls}}$$
(86)

donde β_1 , β_2 y β_3 son constantes para un determinado valor de retención estanca, análogamente a Sh^N_{des}. Los parámetros β_1 , β_2 y β_3 fueron estimados por medio del software Microcal Origin de Microcal Software Inc. Los mismos se muestran en la Tabla 4.4, junto al coeficiente de correlación, para las retenciones estancas de 0.03 y 0.02.

	H_{e} = 0.03			H _e =0.02	
β_1	0.580		β_1	0.423	
β ₂	0.07	r ² =0.99997	β ₂	0.054	r ² =0.99996
β_3	1.21	-	β ₃	1.22	-
Sh_{des}^{N}	4		Sh ^N _{des}	3.96	

Tabla 4.4. Parámetros de la correlación de Sh_{des}^{C} para $H_{e}=0.02$ y $H_{e}=0.03$.

En las Figuras 4.14 se muestran los datos numéricos junto al ajuste de los mismos con la correlación (85), para diferentes valores de la velocidad superficial del líquido. Mientras que en las Figuras 4.15, se puede observar el ajuste de la correlación (86) para los valores numéricos de Sh_{des}^{C} , para v_{L} =1 10⁻³ m/s.



Figura 4.14a. Ajuste de Sh_{des} con la correlación dada por la ecuación (85), para $H_e=0.03$, $d_p=3$ mm.



Figura 4.14b. Ajuste de Sh_{des} con la correlación dada por la ecuación (85), para $H_e=0.02$, $d_p=3$ mm.



Figura 4.15a. Ajuste de Sh^C_{des} con la correlación dada por la ecuación (86), para $H_e=0.03 \text{ y } d_p=3 \text{ mm}.$



Figura 4.15b. Ajuste de Sh^C_{des} con la correlación dada por la ecuación (86), para $H_e=0.02 \text{ y } d_p=3 \text{ mm}.$
En resumen, definida la retención estanca, de la Tabla 4.4 se obtienen los valores de Sh_{des}^N , β_1 , β_2 y β_3 . Además, definidas las condiciones operativas y el coeficiente cinético aparente, k_r , se puede evaluar Da y Sh_{ls} . Luego, se calcula Sh_{des}^C , por medio de la correlación (86), y seguidamente se emplea la correlación (85) para calcular Sh_{des} . Finalmente, de la ecuación (84), adimensionalizada con d_P y $\mathcal{D}_{m'}$ se obtiene Sh_{ds} . En conclusión, se han estimado los parámetros característicos de la transferencia de masa en la región estanca para un dado conjunto de condiciones operativas.

4.8 CONCLUSIONES

En el presente Capítulo se analizó la transferencia de masa en las regiones de líquido estanco, para lo cual se realizó primeramente una descripción de los parámetros representativos de dicha transferencia. Luego, se efectuó una revisión bibliográfica de los parámetros, en especial del coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico-líquido estanco, $k_{de'}$, y de la retención estaca, $H_{e'}$ junto a los criterios empleados en su estimación.

Asimismo, se desarrolló un modelo geométrico que emplea la geometría de anillo pendular para representar la región de líquido estanco. A partir del mismo, se obtiene una relación entre la retención estanca, $H_{e'}$ y la fracción de área de la pastilla mojada con el líquido estanco, f_{e} .

En particular, el coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico- líquido estanco, k_{de}, presenta una gran dispersión entre las diferentes estimaciones de bibliografía, razón por la cual se decidió emplear el modelo geométrico para representa la transferencia de materia en las regiones estancas.

Se modeló el comportamiento de un trazador en una experiencia estímulorespuesta empleando para describir la transferencia de masa en las regiones estancas el modelo geométrico y el modelo elemental, utilizado en literatura. A partir de ajustar los resultados del modelo geométrico con los resultados del modelo elemental se obtuvo una relación entre los parámetros de los mismos que permitió comparar los resultados de ambos, para finalmente validar el modelo geométrico. Por otra parte, se empleó el modelo geométrico para estimar, en condición de estado estacionario, los coeficientes de transferencia de materia del modelo de dos zonas de líquido. Se obtuvo el coeficiente de transferencia de masa desde la interfase líquido dinámico-líquido estanco a la superficie de la pastilla mojada con el líquido estanco, k_{ies}. Además, se desarrolló un procedimiento que permite obtener a partir del modelo geométrico y junto con información bibliográfica del coeficiente líquido-sólido del modelo de una zona de líquido, k_{is}, el coeficiente líquido dinámico- zona mojada dinámica, k_{de}, y el coeficiente líquido dinámico- zona mojada estanca, k_{des}. Los resultados fueron presentados en correlaciones en términos de números de Sherwood.

EFECTO DE LOS VOLÚMENES DE LÍQUIDO ESTANCO EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN OBSERVADA

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

5.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos propuestos en la presente Tesis es analizar el impacto sobre el proceso de hidrogenación selectiva de incorporar explícitamente, o no, en el modelo del reactor una zona estanca. Sin embargo, teniendo en cuenta la complejidad de dicho sistema y a efectos de abordar en primer lugar una situación más sencilla desde el punto de vista de la reacción química, se decidió estudiar un conjunto de casos simples, correspondientes a reacciones únicas, con cinéticas de tipo potencial, y un sistema de reacciones en serie de primer orden. Asimismo, en todos los casos, los análisis se limitaron a sistemas cuya expresión cinética depende exclusivamente de un reactivo no volátil que se encuentran en fase líquida, por lo cual queda excluido del análisis una eventual zona seca, y se consideró que el sistema es isotérmico.

Además, se analiza la validez de las aproximaciones empleadas en bibliografía para estimar los parámetros del modelo de dos zonas. Para llevar a cabo esta tarea se evalúa el error en la velocidad de reacción observada calculada con el modelo de dos zonas, pero empleando estimaciones de los parámetros del modelo similares a las de bibliografía.

5.2 PLANTEO GENERAL

El enfoque del presente estudio se basa en analizar cuantitativamente cómo afecta la estimación de la transferencia de materia externa en la velocidad de reacción observada, para lo cual se comparan las velocidades de reacción observadas obtenidas con los modelos de una y dos zonas de líquido.

Al plantear diferentes condiciones de borde en la superficie exterior de la partícula en un RTB la resolución del problema de difusión-reacción en el medio poroso es un problema en 3D, aún para el caso de una esfera. Esta situación se da incluso en el modelo de una zona ya que puede concebirse la posibilidad de la existencia de una zona seca.

Sin embargo, el impacto de la no uniformidad de las condiciones de borde es irrelevante, tanto sobre el factor de efectividad como sobre la selectividad en el caso de reacciones múltiples, cuando la velocidad de reacción es lo suficientemente baja como para permitir uniformidad de la composición entre la corriente líquida y el interior de las pastillas. Por otra parte, a suficientemente altos valores del módulo de Thiele, todos los procesos en el interior de la pastilla se desarrollan en un volumen pequeño cercano a la superficie externa de la partícula. En esta situación, también son irrelevantes las interacciones que pueden generarse como consecuencia de diferentes condiciones de borde en la superficie externa y es factible emplear las soluciones conocidas de los problemas de difusión-reacción en una única dirección.

Para llevar a cabo el análisis se emplean las expresiones conocidas del problema de reacción- difusión en una dimensión. Si bien existe una región de valores intermedios del módulo de Thiele donde la no uniformidad de las condiciones de borde en la superficie de la pastilla conlleva a que el problema de reaccióndifusión posea más de una dimensión espacial, el error que se comete al emplear las soluciones 1D no altera el objetivo del presente análisis, puesto que las resistencias a la transferencia de materia externa no serán altamente significativas en tales regiones.

Teniendo en cuenta la discusión previa, los balances de materia en el interior de la pastilla, que se plantean a continuación para ambos modelos, corresponden a un análisis simplificado del problema, dado que se utilizará para cada punto en la superficie externa la evaluación del factor de efectividad con la composición local pero con la longitud característica global de la pastilla (ℓ =V_p/S_p). Esta simplificación es estrictamente válida, como se explicó, cuando la pastilla se encuentra completamente mojada (f_w=1), y/o cuando la reacción se lleva a cabo en una delgada capa de la pastilla (altos módulos de Thiele) o a muy bajos módulos de Thiele.

No obstante, dado que el interés del presente estudio es efectuar una comparación de las velocidades de reacción observadas obtenidas con cada modelo, de una y dos zonas de líquido, resulta razonable emplear la aproximación descripta, ya que como veremos las máximas diferencias entre las velocidades de reacción observadas tienen lugar a altos módulos de Thiele.

5.3 SISTEMA CON UNA ÚNICA REACCIÓN

Se estudiará el efecto del modelo empleado para representar la transferencia de materia externa en la velocidad de reacción observada, utilizando para tal fin los modelos de una y dos zonas de líquido.

En esta sección se empleará un sistema con una única reacción irreversible. Primeramente se trabajará con una expresión cinética con orden de reacción uno: $r=kC_A$. Posteriormente se llevará a cabo el análisis para una expresión cinética de tipo potencial, $r=kC_A^n$ con orden de reacción distinto de uno, en particular orden dos y cero (n=2 y n=0).

Con este objetivo, se desarrollarán las expresiones generales que permitan evaluar la velocidad de reacción observada para ambos modelos: de una y dos zonas de líquido, en una dada posición del reactor, empleando las aproximaciones explicadas en la sección anterior.

5.3.1 MODELO DE DOS ZONAS

El modelo está formado por dos zonas de líquido alrededor de la pastilla catalítica, diferenciadas por su movilidad, denominadas: dinámica y estanca. Como se definió en el Capítulo 4, el volumen de líquido dinámico comprende el flujo de líquido recorriendo el reactor, mientras que el volumen de líquido estanco corresponde al líquido alojado alrededor de los puntos de contacto entre las pastillas. En la Figura 5.1 se esquematizan ambas zonas de líquido.

El balance de masa para la especie clave A en la superficie externa de la pastilla catalítica en contacto con el líquido dinámico, esta dado por:

$$f_d a_P k_{ds} (C_A^L - C_{A,S}^d) = f_d (1 - \varepsilon_L) \overline{r}^d (C_{A,S}^d)$$
(1)

donde C_A^L es la concentración de la especie clave A en el seno del líquido dinámico, $C_{A,S}^d$ la concentración en la superficie externa de la pastilla catalítica en contacto con el líquido dinámico y $\overline{r}^d(C_{A,S}^d)$ la velocidad de reacción observada definida para una concentración $C_{A,S}^d$.

Por otra parte, el balance de masa para la especie clave A correspondiente a la superficie externa de la pastilla en contacto con el líquido estanco:

$$f_e a_P k_{des} (C_A^L - C_{A,S}^e) = f_e (1 - \varepsilon_L) \overline{r}^e (C_{A,S}^e)$$
(2)

donde $C_{A,S}^{e}$ la concentración en la superficie externa de la pastilla catalítica en contacto con el líquido estanco y $\overline{r}^{e}(C_{A,S}^{e})$ es la velocidad de reacción observada definida para una concentración $C_{A,S}^{e}$.

Finalmente, la velocidad de reacción observada predicha por el modelo de dos zonas de líquido está dada por:

$$\overline{\mathbf{r}}_{2z} = \mathbf{f}_{d} \overline{\mathbf{r}}^{d} + \mathbf{f}_{e} \overline{\mathbf{r}}^{e} \tag{3}$$

donde f_d y f_e son las fracciones de la superficie de la pastilla en contacto con el líquido dinámico y estanco, respectivamente.



Figura 5.1. Representación del líquido dinámico y del líquido estanco, y de los procesos de transferencia de masa en los mismos.

5.3.2 MODELO DE UNA ZONA

El balance para la especie A en la superficie de la pastilla empleando el modelo de una única zona de líquido, definido en los Capítulos 2 y 4, está dado por:

$$f_w a_p k_{ls} (C_A^L - C_{A,S}^w) = f_w (1 - \varepsilon_L) \overline{r}^w (C_{A,S}^w)$$
(4)

siendo $C_{A,S}^w$ la concentración en la superficie externa de la pastilla catalítica y $\overline{r}^w(C_{A,S}^w)$ la velocidad de reacción observada definida para la concentración en la superficie igual a $C_{A,S}^w$.

La velocidad de reacción observada predicha por el modelo de una zona de una zona de líquido:

$$\overline{\mathbf{r}}_{1z} = \mathbf{f}_{\mathbf{w}} \overline{\mathbf{r}}^{\mathbf{w}}$$
(5)

Además, $f_w = f_e + f_d$.

5.3.3 ANÁLISIS GENERAL EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA

Como se comentó anteriormente, se utilizarán las soluciones del factor de efectividad correspondientes a una longitud característica $\ell=V_P/S_P$, en particular, se empleará la expresión aproximada:

$$\eta^{\#} = \frac{1}{\sqrt{1 + h^{\#^2}}},$$
 (6a)

donde h^{#*} es el Modulo de Thiele Generalizado, definido por:

$$h^{\#} = \frac{h^{\#}}{\sqrt{I^{\#}}};$$
 (6b)

h[#] el módulo de Thiele:

$$h^{\#} = \ell \sqrt{\frac{r_{S}^{\#}}{D_{eff}(C_{A,S}^{\#} - C_{A,e}^{\#})}};$$
(6c)

e I* el módulo de Aris:

$$I^{\#} = \frac{2}{r_{S}^{\#}(C_{A,S}^{\#} - C_{A,e}^{\#})} \int_{C_{A,e}^{\#}}^{C_{A,S}^{\#}} r(C_{A}) dC_{A}$$
(6d)

 r_s^{*} es la velocidad de reacción evaluada en la superficie de la pastilla, $C_{A,s}^{*}$ la concentración de la especie A en la superficie de la pastilla y $C_{A,e}^{*}$ la concentración en equilibrio de la especie A en el interior del catalizador, evaluadas en la correspondiente zona de la superficie de la pastilla para la cual se esté estimando el factor de efectividad. El superíndice '#' fue empleado para brindar generalidad a la expresión, y corresponderá durante al análisis a la zona de la pastilla en particular que se esté empleando: #=w para el modelo de una única zona, #=d para la zona dinámica del modelo de dos zonas y #=e para la zona estanca del modelo de dos zonas.

La expresión (6a) se aproxima con precisión a la solución para un cilindro circular de altura infinita y velocidad de reacción de primer orden. Finalmente, la velocidad de reacción observada se expresa como:

$$\overline{\mathbf{r}}^{*} = \mathbf{r}_{\rm S}^{*}(C_{\rm A,S}^{*})\eta^{*}(C_{\rm A,S}^{*})$$
⁽⁷⁾

5.3.4 DEFINICIÓN DEL SISTEMA

Para estimar los coeficientes de transferencia de masa característicos del modelo de dos zonas k_{ds} y k_{des} se utilizará el modelo geométrico planteado en el Capítulo 4. En dicho modelo se adoptó como condición de contorno sobre la superficie de la pastilla una reacción química superficial irreversible de primer orden (ecuación 13c). En el presente estudio se emplearán los resultados de k_{ds} obtenidos con dicho modelado, los cuales fueron asumidos independientes de la condición de contorno en la superficie de la pastilla, y, por otro lado, los resultados obtenidos del coeficiente $k_{des'}$ los cuales serán extrapolados para las expresiones cinéticas empleadas en este capítulo, para lo cual se usará la correlación (85) del Capítulo 4.

Para poder emplear dicha correlación con expresiones cinéticas no lineales se adoptará una aproximación del número adimensional de Damkohler para la especie i (Barreto, 2007) dada por:

$$Da_{i} = -\ell \frac{d_{P}}{\mathcal{D}_{m,i}} \left(\sum_{k=1}^{n} \frac{\partial \overline{\mathbf{r}}_{i}^{e}}{\partial C_{k,S}^{e}} \overline{\mathbf{r}}_{k}^{e} \right) \frac{1}{\overline{\mathbf{r}}_{i}^{e}}$$
(8a)

donde n es el número de especies involucradas en la reacción y α_k los coeficientes estequiométricos. Si el número de Damkohler para la especie i, Da_i , es menor que cero, se asume $Da_i=0$.

Para el caso particular de única reacción, $\overline{r_i}^e = \alpha_i \overline{r}^e$, se obtiene:

$$Da_{i} = -\ell \frac{d_{p}}{\mathcal{D}_{m,i}} \left(\sum_{k=1}^{n} \frac{\partial \overline{r}^{e}}{\partial C_{k,S}^{e}} \alpha_{k} \right)$$
(8b)

Además, para una única reacción irreversible isotérmica de primer orden la ecuación (8) se reduce a la expresión, definida anteriormente en el Capítulo 4:

$$Da_{A} = \frac{k_{r}d_{p}}{\mathcal{D}_{m,A}}$$

 $\operatorname{con} \ \overline{\mathbf{r}}_{\!A} = -\eta k C^{\mathrm{e}}_{\!A,S} \ y \ k_{r} = \ell \eta k \, .$

Por otra parte, el coeficiente de transferencia de masa líquido- sólido del modelo de una zona, k_{ls}, se estimará mediante la correlación propuesta por Rao y Drinkenburg (1985).

Se consideró que el reactor opera de manera isotérmica, en régimen de flujo trickle, o de baja interacción. La pastilla catalítica es de forma esférica. Se trabajó con dos diámetros de la misma. Las propiedades de las fases líquida y gaseosa, junto a las demás condiciones de operación, se detallan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Condiciones empleadas en el análisis de la velocidad de reacción observada.

v_L(m / s)	$\underline{1 \ 10^{-2}} \ -1 \ 10^{-3} \ -1 \ 10^{-4}$
G(Kg/ (m ² s))	0.13
\mathcal{D}_{m} (m ² /s)	2 10 ⁻¹⁰
$\rho_L (Kg/m^3)$	$1 \ 10^3$
μ_L (Kg /(m s))	1 10 ⁻⁴
f _w	Evaluada con la correlación de Herskowitz
	(1981)
ε	0.4
d _p (m)	1 10 ⁻³ - 3 10 ⁻³
D_{eff} (m ² /s)	4 10 ⁻¹¹

5.3.5 EXPRESIÓN CINÉTICA DE PRIMER ORDEN

Para una expresión cinética de primer orden el módulo de Thiele Generalizado es independiente de la concentración de la especie clave y, por lo tanto, independiente del modelo fluidodinámico.

Haciendo uso de las ecuaciones (6b) y (6c), obtenemos:

$$h^*=h=\ell\sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$$
, ya que I=1.

Por consiguiente, el factor de efectividad, η , también resulta independiente del modelo fluidodinámico, y se calcula mediante la ecuación (6a).

5.3.5.1 COMPARACIÓN ENTRE AMBOS MODELOS

A partir de las expresiones planteadas se evalúa la relación entre las velocidades de reacción observadas de ambos modelos (de una y dos zonas de líquido):

$$\frac{\overline{\mathbf{r}}_{2z}}{\overline{\mathbf{r}}_{1z}} = \frac{f_{d}C_{A,S}^{d} + f_{e}C_{A,S}^{e}}{f_{w}C_{A,S}^{w}}$$
(9)

En la Figura 5.2a se muestran el cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función del módulo de Thiele, para una velocidad superficial de líquido de 1 10⁻³ m/s, y d_P=3 mm, para dos valores de retención estanca, H_e, 0.02 y 0.03.

En adición, en la Figura 5.2b se muestran los resultados obtenidos para un diámetro de pastilla de 3 mm y H_e =0.03, parametrizado con la velocidad superficial del líquido. Mientras que en la Figura 5.2c se graficaron los resultados del cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función del módulo de Thiele, para una velocidad superficial de líquido de 1 10⁻³ m/s, y retención estanca, H_e, 0.03, parametrizado con el diámetro de pastilla.

Como se puede observar de las Figuras, para cierto rango de valores del módulo de Thiele, las velocidades de reacción de ambos modelos pueden llegar a diferir en más del 25%.

La primera observación que surge de las Figuras, es que el modelo de una zona de líquido invariablemente estima una velocidad de reacción observada mayor al modelo de dos zonas. Además, cuanto mayor es la retención de líquido

CAPÍTULO 5

estanco, H_e, mayor es la diferencia en la estimación de la velocidad de reacción observada con ambos modelos, como es de esperar.

Es importante resaltar que en todos los casos estudiados, la máxima diferencia entre las velocidades de reacción observada de ambos modelos se presenta a altos valores del módulo de Thiele, respaldando la simplificación realizada para estimar el factor de efectividad (ecuación (6a)).

En adición, tanto para valores muy bajos como muy altos del módulo de Thiele, el efecto de la transferencia de masa en la zona de la pastilla en contacto con el líquido estanco carece de importancia, ya que en el primer caso el proceso controlante es la reacción química, como se comentó previamente, mientras que en el último caso controla la transferencia de materia externa ($C^{\sharp}_{A,S} \approx 0$), situación para la cual los coeficientes de transferencia de masa de ambos modelos fueron ajustados de manera tal de proporcionar el mismo flujo de materia (Capítulo 4).



Figura 5.2a. $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ vs. h (módulo de Thiele), para d_P=3 mm y v_L=1 10⁻³ m/s.



Figura 5.2b. \overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z} vs. h (módulo de Thiele), para d_P=3mm y H_e=0.03.



Figura 5.2c. $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ vs. h (módulo de Thiele), para H_e=0.03 y v_L=1 10⁻³m/s.

Por otra parte, en la Figura 5.2b se observa que no existe un patrón general en cuanto al comportamiento del cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ con la velocidad superficial de líquido. Además, la velocidad superficial del líquido no tiene una influencia significativa en el máximo error encontrado. Por ejemplo para una retención estanca de 0.02 y un diámetro de pastilla de 1 mm, incrementando la velocidad superficial de líquido en cien veces, incrementa el máximo error en un 1.55%. A causa de esto, de aquí en adelante (en el presente Capítulo) se empleará un único valor para la velocidad superficial del líquido, cercano al valor medio del rango propuesto anteriormente, $v_L=1 10^{-3}$ (m/s).

En la Figura 5.2c se muestra el efecto del diámetro de pastilla en el cociente de velocidades de reacción observadas $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ para $H_e = 0.03$, y $v_L = 1 \ 10^{-3}$ m/s. Como se puede observar, cuanto mayor es el diámetro de la pastilla mayor es la diferencia en la estimación de la velocidad de reacción observada con ambos modelos.

5.3.6 EXPRESIÓN CINÉTICA DE TIPO POTENCIAL

Llevaremos a cabo un análisis similar para una expresión cinética de tipo potencial, $r=kC_A^n$ En este caso, el módulo de Thiele depende de la concentración de la especie clave en la superficie de la pastilla. El módulo de Thiele generalizado está dado por:

$$h^{\#*} = \ell \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k \left(C_{A,S}^{\#}\right)^{n-1}}{D_{eff}}}$$
(10)

Se empleó la ecuación (6a) para el estimar el factor de efectividad, pero ahora dependerá de la región en la pastilla donde se lo esté evaluando: $\eta^{\#}$ con #=d, e, w.

5.3.6.1 EXPRESIÓN CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN

Aquí se realizará la comparación de la estimación de la velocidad de reacción observada con ambos modelos para una expresión cinética de segundo orden (n=2).

5.3.6.1.1 ESTIMACIÓN APROXIMADA DE k_{des}

La metodología propuesta para determinar k_{des} consiste en utilizar las correlaciones de Sh_{des} en función de Da, propuestas en el Capítulo 4, para lo cual se supone que los flujos molares en la superficie de la pastilla en contacto con el líquido estanco no se modifican con el orden de la expresión cinética. Primeramente se detalla la estimación del coeficiente k_{des} mediante esta metodología, pero luego, se evalúa la incidencia de dicha suposición en la estimación del coeficiente k_{des} y consecuentemente en la velocidad de reacción observada.

El número de Damkohler se obtiene de la ecuación (8b):

$$Da = 2\ell \frac{d_{P}}{D_{m}} kC_{A,S}^{e} \eta^{e} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{h^{e^{*2}}}{1 + h^{e^{*2}}}\right)$$

Puesto que, para evaluar el correspondiente número de Damkohler necesitamos conocer el valor de $C_{A,S}^{e}$, debemos realizar un cálculo iterativo, para lo cual se optó por un procedimiento tipo Picard. Se supone un valor de $C_{A,S sup}^{e}$, lo que permite evaluar Da y k_{des} de la correlación (85) del Capítulo 4. El valor de k_{des} se usa en el balance dado por la ecuación (2), de donde se determina un nuevo valor de $C_{A,S}^{e}$, con lo que se reinicia otra iteración sino coincide con el valor supuesto, $C_{A,S sup}^{e}$.

5.3.6.1.2 ESTIMACIÓN DE k_{des} CON EL MODELO GEOMÉTRICO

Con el objeto de estimar la incidencia de la suposición realizada para estimar k_{des} , se resolvió el modelo geométrico planteado en el Capítulo 4, sustituyendo la condición de contorno en la superficie de la pastilla, ecuación (13c) del Capítulo 4, por:

$$\mathcal{D}_{m}\nabla C_{A}^{e} = -k_{r}C_{A,S}^{e^{2}} \qquad \text{en } A_{es} \qquad (11)$$

donde $k_r = \ell k \eta^e$

Para llevar a cabo el análisis se adopta la expresión del factor de efectividad correspondiente a régimen asintótico:

η=1/h*.

Por lo tanto
$$k_r = \sqrt{\frac{2}{3}kD_{eff}C_{A,S}^e}$$

La resolución de la ecuación de difusión junto con sus condiciones de contorno, ecuaciones (13a, b y d) del Capítulo 4 y ecuación (11) del presente Capítulo, se llevó a cabo por medio del software FemLab v3.1 de Comsol Inc. de resolución de ecuaciones diferenciales por el Método de los Elementos Finitos. A partir de dicha resolución se obtiene el valor de $C_{A,S}^{e}$. Luego, empleando la misma metodología que la desarrollada en el Capítulo 4 se obtiene el valor del coeficiente de transferencia de masa en la zona estanca, k_{des} .

En la Figura 5.3 se muestra el error relativo entre la velocidad de reacción observada en la zona estanca evaluada con el valor de k_{des} correspondiente a una reacción de segundo orden y la evaluada con el valor de k_{des} aproximado:

$$\xi = \frac{\overline{r}^{e}\Big|_{k_{des 2^{\circ} orden}} - \overline{r}^{e}\Big|_{k_{des a próx}}}{\overline{r}^{e}\Big|_{k_{des 2^{\circ} orden}}}$$

en función del módulo de Thiele definido con la concentración en el seno del líquido dinámico:

$$h^{L} = \ell \sqrt{\frac{kC_{A}^{L}}{D_{eff}}}$$

Dado que ξ no alcanza el 1%, podemos concluir que se comete un error despreciable al emplear la aproximación.

En consecuencia, generalizando los resultados obtenidos se empleará la correlación (85) del Capítulo 4 para obtener el coeficiente de transferencia de masa k_{des} independientemente de la expresión cinética estudiada.



Figura 5.3. Error de la aproximación de k_{des} en función del módulo de Thiele, h^L , para $H_e=0.03$ y $v_L=1$ 10⁻³ (m/s).

5.3.6.1.3 COMPARACIÓN ENTRE AMBOS MODELOS

Por otra parte, la relación entre las velocidades de reacción observadas para ambos modelos se obtiene mediante la ecuación (7) con n=2:

$$\frac{\overline{r}_{2z}}{\overline{r}_{1z}} = \frac{f_{d}\eta^{d} \left(C_{A,S}^{d}\right)^{2} + f_{e}\eta^{e} \left(C_{A,S}^{e}\right)^{2}}{f_{w}\eta^{w} \left(C_{A,S}^{w}\right)^{2}}$$
(12)

Puesto que cada modelo, y cada zona en el modelo de dos zonas, tendrá su propio módulo de Thiele, a los fines de la comparación se emplea nuevamente el módulo de Thiele en función de la concentración de la especie clave en el seno del líquido dinámico, $h^{L} = \ell \sqrt{\frac{kC_{A}^{L}}{D_{eff}}}$.

En la Figura 5.4 se muestra $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función de h^L Para el análisis se escogió un diámetro de pastilla de 3 mm y velocidad superficial del líquido igual a 1 10⁻³ m/s, para dos valores de retención estanca: 0.03 y 0.02.



Figura 5.4. Cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función del módulo de Thiele, h^L, para d_p=3 mm, v_L=1 10⁻³ m/s y H_e=0.03, 0.02.

Las diferencias en la estimación de la velocidad de reacción observada con ambos modelos son similares a los obtenidos con una reacción de primer orden. La máxima diferencia es del orden del 27% para H_e =0.03, y 21% para H_e =0.02, y se producen a altos valores del módulo de Thiele, similarmente que para la expresión cinética de primer orden.

5.3.6.2 EXPRESIÓN CINÉTICA DE ORDEN CERO

Efectuaremos un análisis enteramente similar al realizado para una expresión cinética de segundo orden, pero considerando ahora una expresión cinética de orden cero (n=0).

Nuevamente, para estimar k_{des} se utiliza una metodología idéntica a la descripta para el caso de expresión cinética de segundo orden, sección 5.3.6.1.1, pero empleando n=0.

Asimismo, se define un Modulo de Thiele en función de la concentración de la especie clave en el seno del líquido dinámico:

$$h^{\rm L} = \ell \sqrt{\frac{k}{D_{\rm eff} C_{\rm A}^{\rm L}}} \; . \label{eq:h_eff_ham}$$

En la Figura 5.5 se muestra el cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función del modulo de Thiele h^L

El comportamiento de los resultados obtenidos es análogo a los correspondientes a las anteriores expresiones cinéticas. La diferencia en la estimación de la velocidad de reacción observada con ambos modelos es del orden del 20% para $H_e = 0.03$.

La máxima diferencia entre las velocidades de reacción observadas de ambos modelos se produce a altos valores del módulo de Thiele, similarmente a lo presentado para las expresiones cinéticas de primer y segundo orden.

En conclusión, para un sistema con una única reacción irreversible cuya expresión cinética sea del tipo potencial, $r = kC^n$, con n= 0, 1 y 2, el modelo de una zona de líquido proporciona una velocidad de reacción observada mayor a la del modelo de dos zonas de líquido. Asimismo, el cociente entre las velocidades de reacción observadas de ambos modelos ($\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$) puede llegar hasta un 27%, siendo este cociente una función muy débil del orden de reacción.



Figura 5.5. $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función del módulo de Thiele, h^L, para, v_L=1 10⁻³ m/s, d_P=3mm y H_e =0.02.

5.4 REACCIONES EN SERIE DE PRIMER ORDEN: $A \rightarrow B \rightarrow C$

En la presente sección se estudiará el efecto en la velocidad de reacción observada de la estimación de la transferencia de materia externa con los modelos de una y dos zonas de líquido para un sistema de reacciones múltiples, representado como:

 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

donde el producto deseado es el producto intermedio B. Ninguna de las especies es volátil, por lo cual se excluye del análisis una posible zona seca de la pastilla.

Se asumen que ambas reacciones son de primer orden irreversibles e isotérmicas:

$r_1 = k_1 C_A; r_2 = k_2 C_B.$

Puesto que el producto deseado es la especie B, surge como variable a estudiar la velocidad neta de producción de B.

La pastilla catalítica posee forma esférica. Se trabajó con dos diámetros de la misma, $d_p=1$, 3 mm. Las propiedades de las fases líquida y gaseosa, junto a las demás condiciones de operación, son las mismas que las detalladas en la Tabla 5.1.

5.4.1 ANÁLISIS EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA PARA LAS REACCIONES EN SERIE

Para evaluar el proceso de difusión-reacción en el interior de la pastilla se mantienen las consideraciones descriptas en la sección 5.2 por lo cual se simplifica el tratamiento empleando las soluciones unidimensionales.

Para la primera reacción (A \rightarrow B), la expresión del factor de efectividad es la misma que para el caso de una única reacción. Empleando la expresión aproximada.

$$\eta_A = \frac{1}{\sqrt{1+h_1^2}}$$

siendo $h_1 = \ell (k_1 / D_A)^{1/2}$. De manera general, para ambos modelos y para cada zona del modelo de dos zonas, la velocidad de reacción observada está dada por:

$$\overline{\mathbf{r}}_{\mathbf{A}}^{\#} = -\eta_{\mathbf{A}} \mathbf{k}_{1} \mathbf{C}_{\mathbf{A},\mathbf{S}}^{\#} \tag{13}$$

De la misma manera, la velocidad de reacción observada para la especie B (Martínez, 1993):

$$\overline{r}_{B}^{\#} = k_{1}C_{A,S}^{\#}\eta_{AB} - k_{2}C_{B,S}^{\#}\overline{\eta_{B}}$$
(14)

siendo:

$$\eta_{AB} = \frac{h_1^2 \eta_A - h_2^2 \overline{\eta_B}}{h_1^2 - h_2^2};$$
$$\overline{\eta_B} = \frac{1}{\sqrt{1 + h_2^2}}$$

$$y h_2 = \ell (k_2 / D_B)^{1/2};$$

Finalmente:

$$\overline{r}_{C}^{\,\sharp}=-\Bigl(\,\overline{r}_{A}^{\,\sharp}+\overline{r}_{B}^{\,\sharp}\,\Bigr)$$

5.4.2 EXPRESIONES DE BALANCE

De manera general, para ambos modelos, y cada zona del modelo de dos zonas, identificado por #, se definen los balances para las especies A y B como:

$$k_{\#}^{A}\left(C_{A}^{L}-C_{A,S}^{\#}\right) = -\ell \overline{r}_{A}^{\#} = \ell \eta_{A} k_{1} C_{A,S}^{\#}$$

donde se usó la ecuación (13) en la última igualdad.

$$k_{\#}^{B}\left(C_{B}^{L}-C_{B,S}^{\#}\right) = -\ell \overline{r}_{B}^{\#} = \ell \left(-k_{1}C_{A,S}^{\#}\eta_{AB} + k_{2}C_{B,S}^{\#}\overline{\eta_{B}}\right)$$

Similarmente, en la última igualdad se empleó la ecuación (14).

Además, $k_{\#}^{i}$, con i=A, B, corresponde a: k_{ls}^{i} para #=w, k_{ds}^{i} para #=d y k_{des}^{i} para #=e.

(17)

Por consiguiente, el sistema queda determinado por dos ecuaciones con dos incógnitas. Resolviendo se obtiene:

$$\overline{r}_{A}^{\#} = -\frac{\eta_{A}k_{1}C_{A}^{L}}{1+R_{A}^{\#}},$$
(15)

$$\overline{\mathbf{r}}_{B}^{\#} = \frac{\eta_{AB} k_{1} C_{A}^{L} / (1 + R_{A}^{\#}) - \overline{\eta_{B}} k_{2} C_{B}^{L}}{1 + R_{B}^{\#}}$$
(16)

con $R_{A}^{\#} = \frac{\ell k_{1} \eta_{A}}{k_{\#}^{A}} y R_{B}^{\#} = \frac{\ell k_{2} \overline{\eta_{B}}}{k_{\#}^{B}}.$

Para el modelo de dos zonas: $\overline{r}_{B,2z} = f_d \overline{r}_B^d + f_e \overline{r}_B^e$

5.4.3 ESTIMACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

De manera análoga ha como se ha venido realizando los coeficientes de transferencia de masa del modelo de una zona, k_{ls}^{A} y k_{ls}^{B} , se estiman mediante la correlación de Rao y Drinkenburg (1985).

Por otro lado, para la especie A, los coeficientes de transferencia de masa en cada región del modelo de dos zonas, k_{des}^{A} y k_{ds}^{A} , se obtienen con la formulación desarrollada en el Capítulo 4, dado que dicha especie sólo participa en una única reacción de primer orden. En cambio, para la especie B (que interviene en dos reacciones) no se dispone de una formulación equivalente, por lo cual se decidió emplear la desarrollada en el Capítulo 4 para determinar los coeficientes de transferencia de masa en cada región del modelo de dos zonas: k_{des}^{B} y k_{ds}^{B} . En este caso, el número de Damkohler se calcula con la ecuación (8a):

$$Da_{B} = -\frac{\ell d_{P}}{\mathcal{D}_{mB}} \left(\frac{\partial \overline{\mathbf{r}}_{B}^{e}}{\partial C_{A,S}^{e}} \overline{\mathbf{r}}_{A}^{e} + \frac{\partial \overline{\mathbf{r}}_{B}^{e}}{\partial C_{B,S}^{e}} \overline{\mathbf{r}}_{B}^{e} \right) \frac{1}{\overline{\mathbf{r}}_{B}^{e}}$$
(18)

Efectuando las derivadas de las velocidades de reacción observadas, ecuaciones (13 y 14), correspondientes a las regiones estancas, se obtiene:

$$\frac{\partial \overline{\mathbf{r}}_{B}^{e}}{\partial C_{A,S}^{e}} = k_{1} \eta_{AB}$$
$$\frac{\partial \overline{\mathbf{r}}_{B}^{e}}{\partial C_{B,S}^{e}} = -k_{2} \overline{\eta_{B}}$$

Reemplazando las mismas, junto a las expresiones de la velocidad de reacción observada en la expresión del número de Damkohler, ecuación (18):

$$Da_{B} = \frac{\ell d_{P}}{\mathcal{D}_{mB}} \left(1 - \eta_{AB} k_{1} \frac{\overline{r}_{A}^{e}}{\overline{r}_{B}^{e}} \right)$$
(19)

donde \overline{r}_{A}^{e} y \overline{r}_{B}^{e} están expresados mediante las ecuaciones (15) y (16), por ende, el número de Damkohler para el producto B, Da_B, ecuación (19), depende de k_{des}^{B} . El valor de k_{des}^{B} se calcula a partir de resolver el sistema compuesto por la correlación (85) del Capítulo 4 y Da_B (ecuación (19)) mediante algún procedimiento del tipo Picard.

Cabe resaltar que, debido a haber empleado la correlación desarrollada para un sistema con una única reacción para estimar k_{des}^{B} (ecuación (85) del Capítulo 4), el valor de k_{des}^{B} se encontrará entre el valor $k_{des}^{B,N}$, obtenido de Sh_{des}^{N} , y el valor $k_{des}^{B,C}$, obtenido de Sh_{des}^{C}

5.4.4 COMPARACIÓN ENTRE AMBOS MODELOS

De manera similar a lo realizado en las secciones anteriores, se evaluará la diferencia en la estimación de la velocidad de reacción observada al emplear los modelos de una y dos zonas.

Como se definió anteriormente, la especie B es el producto deseado. Por ende, se efectuará la comparación entre ambos modelos en base a la velocidad de reacción observada de B. A tal efecto, se define como parámetro indicador de la diferencia en la estimación de la velocidad de reacción observada a:

$$\varepsilon_{\rm B} = \frac{\overline{\mathbf{r}_{\rm B,1z}} - \overline{\mathbf{r}_{\rm B,2z}}}{\max\left|\overline{\mathbf{r}_{\rm A}}, \overline{\mathbf{r}_{\rm C}}\right|_{1z}} \tag{20}$$

donde el denominador es el máximo valor entre el valor absoluto de las velocidades de reacción observadas de A y C (equivalentes a las velocidades de producción y consumo de B) para el modelo de una zona.

En la Figura 5.6a se grafica ε_B en función del módulo de Thiele h_2 cuando la concentración de B en el seno del lecho es nula, para distintas relaciones h_1/h_2 , considerando $H_e = 0.03$, $d_P = 3$ mm y $v_L = 1 \ 10^{-3}$ m/s. Como podemos observar la diferencia ε_B es menor al 16%.

A bajos valores de $h_{2'}$ y altas relaciones h_1/h_2 , la reacción de consumo de B (B \rightarrow C) es muy pequeña, con lo cual la reacción preponderante, en ambos modelos, es la primera reacción, relativa a la producción de B (A \rightarrow B). En dicha región, el modelo de una zona brinda una mayor velocidad de reacción neta de B que el modelo de dos zonas, con lo cual la menor velocidad de reacción en la zona estanca deteriora la producción de B. A altos valores de h_2 y altas relaciones h_1/h_2 , la diferencia entre las velocidades de reacción netas de B para ambos modelos, ε_B , es menor, y cambia de signo.

Para relaciones h_1/h_2 cercanas a la unidad la máxima diferencia ϵ_B es del orden del 5% y se ubica a altos valores del módulo de Thiele.



Figura 5.6a. ε_B (ecuación (20)) versus h_2 , con C_B^L =0, para d_P =3 mm, v_L =1 10⁻³ m/s y H_e =0.03.

Por otra parte, en la Figura 5.6b se representa $\varepsilon_{\rm B}$ en función del módulo de Thiele h₂ cuando existe B en el seno del lecho, $C_{\rm B}^{\rm L}/C_{\rm A}^{\rm L}$ =0.5, para distintas relaciones h₁/h₂, considerando H_e =0.03, d_p=3 mm y v_L=1 10⁻³ m/s.

La relación ε_B posee el mismo orden de magnitud que en la Figura 5.6a. No obstante, la existencia de B en el seno de la corriente líquida conlleva a que a altos valores de h₂ la diferencia ε_B pueda tener diferente signo, según el valor de la relación h₁/h₂. Esto se debe a que, para ambos modelos, a bajas relaciones h₁/h₂, B se comporta netamente como un reactivo (la velocidad neta de B es de consumo), mientras que a altas relaciones h₁/h₂, B se comporta netamente como un producto (la velocidad neta de producción de B es positiva).

Un comportamiento análogo se observa en la Figura 5.6c, donde la concentración de la especie B en la corriente de líquido es la misma que la concentración de A, C_B^L/C_A^L =1. La magnitud de ε_B no supera el 16%.



Figura 5.6b. ε_{B} (ecuación (20)) versus h_{2} , con C_{B}^{L}/C_{A}^{L} =0.5, para d_{P} =3 mm, v_{L} =1 10⁻³ m/s y H_{e} =0.03.



Figura 5.6c. ε_B (ecuación (20)) versus h₂, con C_B^L/C_A^L =1, para d_P=3 mm, v_L=1 10⁻³ m/s y H_e =0.03.

Por otra parte, se analizó el comportamiento de $\varepsilon_{\rm B}$ cuando el catalizador es del tipo *egg- shell, i. e.* sólo una delgada capa de la una pastilla esférica cercana a la superficie externa es catalíticamente activa. Los resultados alcanzados con un espesor de capa catalítica de 1 10⁻⁵ m, H_e =0.03, d_P=3 mm y v_L=1 10⁻³ m/s se muestran en la Figura 5.7. Si bien la forma de las curvas $\varepsilon_{\rm B}$ es diferente, el valor máximo de $\varepsilon_{\rm B}$ es del mismo orden que el encontrado anteriormente, no superando el 16%.



Figura 5.7. ϵ_B (ecuación (20)) versus h_2 , con $C_B^L=0$, para un espesor de capa catalítica de 1 10⁻⁵ m, $d_P=3$ mm, $v_L=1$ 10⁻³ (m/s) y $H_e=0.03$.

5.5 CRÍTICA A LA ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO DE DOS ZONAS EN BIBLIOGRAFÍA

En la presente sección se analizará la validez de las aproximaciones realizadas en bibliografía para estimar de los parámetros del modelo de dos zonas. Como se comentó en el Capítulo 4, algunos autores han empleado el modelo de dos zonas para estimar la velocidad de reacción observada en reactores trickle-bed (Iliuta y Larachi, 2001; Rajashekharam y col., 1998). No obstante, la consistencia de los parámetros utilizados en el modelo es cuestionable, puesto que emplean los correspondientes al modelo de una zona.

Rajashekharam y col. (1998) utilizan para estimar el coeficiente de transferencia de masa en la zona dinámica, $k_{ds'}$ correlaciones de bibliografía correspondiente al modelo de una zona, $k_{ls'}$ en particular la correlación de Satterfield y col. (1978). Mientras que, el coeficiente k_{des} es estimado con la aproximación de Sicardi y col. (1980) que se basa en asumir que k_{des} es de 20 a 100 veces menor al coeficiente de transferencia de masa en la zona dinámica, k_{ds} . Rajashekharam y col. (1998) adoptan una relación de $k_{ds}/k_{des}=20$.

En adición, Iliuta y Larachi (2001) también estiman el coeficiente transferencia de masa en la zona dinámica, k_{ds} , con correlaciones de literatura correspondientes al modelo de una zona (Satterfield y col., 1978; Specchia y col., 1976; Goto y col., 1975), y k_{des} mediante información de ensayos de estimulorespuesta (Iliuta y col., 1999, informado en las Tablas 4.1 y 4.2 del Capítulo 4). La incertidumbre en las estimaciones de los coeficientes k_{des} y k_{ds} en ambos trabajos descriptos recientemente, genera la necesidad de analizar la validez del modelo de dos zonas empleando estimaciones similares para los coeficientes k_{ds} y k_{des} . El análisis se realiza para una reacción irreversible isotérmica de primer orden, manteniendo las consideraciones planteadas en la sección 5.2, análogamente al desarrollo efectuado en el resto del Capítulo. Además, se emplearon las condiciones detalladas en la Tabla 5.1.

En la Figura 5.8 se muestra el cociente entre la velocidad de reacción observada del modelo de dos zonas y el modelo de una zona:

$$\frac{\overline{r}_{2z}}{\overline{r}_{1z}} = \frac{f_d C_{A,S}^d + f_e C_{A,S}^e}{f_w C_{A,S}^w}$$

dado por la ecuación (9), para $d_P=3 \text{ mm}$, $H_e=0.03 \text{ y v}_L=1 10^{-3} \text{ m/s}$.

Para representar la aproximación realizada por Iliuta y Larachi (2001) se estima la velocidad de reacción observada con el modelo de dos zonas, ecuación (3), pero empleando la correlación de Rao y Drinkenburg (1985) para estimar el coeficiente de transferencia de masa en la zona dinámica, k_{ds} , y la correlación (85) del Capítulo 4 para estimar el coeficiente k_{des} . El cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ correspondiente a esta aproximación es graficado en la Figura 5.8.

Asimismo, se estima la velocidad de reacción observada con el modelo de dos zonas estimando los coeficientes de transferencia de masa del modelo con una aproximación similar a la presentada por Rajashekharam y col. (1998). Se empleó la correlación de Rao y Drinkenburg (1985) para estimar el coeficiente de transferencia de masa en la zona dinámica, k_{ds} . En la Figura 5.8 se graficó el cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ obtenido con esta aproximación.

Como se puede observar, al utilizar el modelo de dos zonas con estimaciones erróneas de los coeficientes k_{des} y k_{ds} se cometen errores de hasta un 40%, superando las diferencias en la estimación de la velocidad de reacción con el modelo de una y dos zonas.

Las aproximaciones empleadas en ambos trabajos de bibliografía carecen de consistencia dado que los mayores valores del cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ se producen a muy altos valores del módulo de Thiele, donde, como ya se ha analizado anteriormente, el modelo de dos zonas debería corresponderse con el modelo de una zona, pues al controlar la transferencia de materia externa, la concentración del reactivo clave sobre la superficie de la pastilla catalítica es aproximadamente nula, y el modelo de una zona resulta un promedio de las zonas estancas y dinámicas.

Por lo tanto, la falta de consistencia de las aproximaciones empleadas para estimar los coeficientes de transferencia de masa del modelo de dos zonas acarrea errores considerables en la estimación de la velocidad de reacción observada, aún más importantes que las diferencias encontradas al emplear diferentes modelos para representar la transferencia de materia externa.



Figura 5.8. $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$ en función del módulo de Thiele, h, para d_P=3 mm, H_e=0.03 y v_L=1 10⁻³ m/s.

5.6 CONCLUSIONES

En el presente Capítulo se estudió el impacto de la estimación de la transferencia de materia externa en la velocidad de reacción observada, para lo cual se compararon las velocidades de reacción obtenidas con los modelos de una y dos zonas de líquido.

Primeramente, se empleó un sistema con una única reacción irreversible e isotérmica, con expresión cinética de tipo potencial, y órdenes de reacción uno, dos y cero. Los resultados obtenidos fueron similares, encontrando que invariablemente el modelo de una zona predice una velocidad de reacción mayor que el modelo de dos zonas, el cociente entre las velocidades de reacción observadas de ambos modelos, $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$, no superó el 27%. Los valores máximos de dicho cociente dependen débilmente del orden de reacción, y no presentan una tendencia marcada con la velocidad superficial del líquido. También se analizó el efecto de la fracción del área de la pastilla en contacto con el líquido estanco.

Por otra parte, se estudió un sistema de dos reacciones en series irreversibles de primer orden en una pastilla catalítica esférica: $A \rightarrow B \rightarrow C$. Se emplearon diferentes valores de los coeficientes cinéticos de ambas reacciones y diferentes relaciones entre las concentraciones en el seno del líquido de A y B, C_B^L/C_A^L ,

encontrando que en todos los casos el cociente: $\varepsilon_{B} = \frac{\overline{r}_{B,1z} - \overline{r}_{B,2z}}{\max |\overline{r}_{A}, \overline{r}_{C}|_{1z}}$, no superó el

16%.

En adición, se empleó una pastilla catalítica esférica de tipo *egg-shell* (una delgada capa de la pastilla esférica cercana a la superficie externa es catalíticamente activa). El valor máximo de ε_B para un espesor de capa catalítica de 1 10⁻⁵ m no supera el 16%, de manera similar a los resultados anteriores.

Finalmente, se estudió el error que se comete en la estimación de la velocidad de reacción al emplear parámetros incorrectos en el modelo de dos zonas, en particular de los coeficientes k_{des} y k_{ds} .

El análisis se llevó a cabo para una reacción irreversible isotérmica de primer orden. Se estimó la velocidad de reacción con el modelo de dos zonas utilizando la correlación de Rao y Drinkenburg (1985), correspondiente al modelo de una zona, para estimar el coeficiente k_{ds} , mientras que el coeficiente k_{des} fue estimado con la correlación (85) del Capítulo 4. Esta aproximación es similar a la empleada por Iliuta y Larachi (2001). Por otra parte se estimó la velocidad de reacción con el modelo de dos zonas utilizando, nuevamente, la correlación de Rao y Drinkenburg (1985), correspondiente al modelo de una zona, para estimar el coeficiente k_{ds} y la aproximación de Sicardi y col. (1980) para estimar el coeficiente $k_{des'}$ análogamente a lo realizado por Rajashekharam y col. (1998). En ambos casos, el cociente entre las velocidades de reacción de ambos modelos, $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$, llegó al 40%, aún a muy altos valores del módulo de Thiele donde el cociente $\overline{r}_{2z} / \overline{r}_{1z}$, debería tender a la unidad, dado que el modelo de una zonas. En conclusión, la falta de consistencia en la estimación en los parámetros del modelo de dos zonas, acarrea errores considerables en la estimación de la velocidad de reacción, aún más importantes que las diferencias encontradas al emplear diferentes modelos para la transferencia de materia externa.

Como conclusión final del Capítulo surge que el efecto de la zona de líquido estanco es moderado pero no despreciable, por lo tanto, aún cuando el procedimiento para estimar los parámetros de transferencia de materia del modelo de dos zonas de líquido detallado en el Capítulo 4 ofrezca cierta incertidumbre, el empleo de los mismos en un reactor trickle-bed puede realizarse con razonable expectativa, que no acarreará errores de importancia. APLICACIÓN DEL MODELADO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LOS VOLÚMENES DE LÍQUIDO ESTANCO EN EL PROCESO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CORTES DE C₄

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

6.1 INTRODUCCIÓN

En el presente Capítulo se analizará el efecto de la resistencia a la transferencia de materia externa en la velocidad de reacción y en la selectividad del proceso de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 , presentado en el Capítulo 3.

De manera similar al análisis realizado en el Capítulo 5, se efectúa una comparación entre las velocidades de reacción observadas estimadas con los modelos de una y dos zonas de líquido, excluyendo del análisis la existencia de una posible zona seca de la pastilla. Se analiza la incidencia de los volúmenes de líquido estanco en la selectividad del sistema, a partir de evaluar la diferencia entre las velocidades de reacción observadas del 1BE estimadas con los modelos de una y dos zonas de líquido.

Además, se estudia la incidencia en la estimación de la velocidad de reacción con ambos modelos de ciertos parámetros del proceso, como son la presión parcial del H_2 , la velocidad superficial del líquido y los coeficientes cinéticos de las reacciones de hidrogenación del BD y BY.

6.2 SISTEMA DE ESTUDIO

Se trabaja en condiciones tales que el 1BE sea el reactivo en exceso. Primeramente, se emplea un sistema compuesto por BD y 1BE. Posteriormente, se le agrega al mismo el BY.

El proceso de difusión-reacción en el interior de la pastilla se resuelve mediante la formulación planteada en el Capítulo 3, según sea el caso que corresponda. Las condiciones para las cuales se lleva a cabo el análisis son las mismas que las presentadas en el Capítulo 3, y se detallan en la Tabla 6.1.

	euaues, coencientes y uatos cineticos	
Presión P (atm)	8	
Temperatura T (K)	313	
velocidad superficial v _L (m/s)	1 10 ⁻³	
Caudal másico del aire G(kg/ m² s)	0.4	
presión parcial de H ₂ p _{H₂} (atm)	3	
x ^L _{1BE}	0.2	
densidad p _L (Kg/m³)	$1 10^3$	
tensión superficial σ (dinas/cm)	10	
viscosidad µ _L (Kg/(m s))	1 10 ⁻⁴	
concentración molar de la fase líquida		
C _{TL} (mol/m ³)	$9.4\ 10^3$	
constante de Henry H ₂ H(atm ⁻¹)	9.4 10 ⁻⁴	
diámetro de pastilla d_p(m)	3 10 ⁻³	
porosidad del lecho ɛ L	0.4	
H _e	0.03	
coeficiente de difusión molecular HC		
\mathcal{D}_{mHC} (m ² /s)	5 10-2	
coeficiente de difusión molecular H ₂ \mathcal{D}_{mH2}	• • • • •	
(m²/s)	210°	
coeficiente de difusión efectivo HC		
$D_{\rm HC}$ (m ² /s)	1.3 10-2	
coeficiente de difusión efectivo H2	5.2 10 ⁻⁹	
$D_{H2}(m^2/s)$		
fracción de área de pastilla mojada: f _w	Evaluada con la correlación de Herskowitz (1981)	
coeficiente cinético BY k _{BY} (mol/ (m ³ s))	1 10 ⁵	
coeficiente cinético BD k_{BD} (mol/ (m³ s))	1 10 ⁶	
coeficiente cinético 1BE k _{1BE} (mol/ (m ³ s))	1 10 ⁷	
coeficiente cinético isomerización 1BE	2	
$\underline{\mathbf{k}_{iso}} (mol/(m^3 s))$	1 10°	

Tabla 6.1. Condiciones operativas, propiedades, coeficientes y datos cinéticos

Se considera que el reactor opera de manera isotérmica, en régimen de flujo trickle, o de baja interacción. La pastilla catalítica posee forma esférica de tipo
egg-shell (sólo una delgada capa de la una pastilla esférica cercana a la superficie externa es catalíticamente activa).

Además, se considera que la fracción molar en el seno de líquido está dada por: $x_{H2}^{L} = p_{H2}H$, donde H es la constante de Henry y p_{H2} la presión parcial de hidrógeno.

6.3 MODELOS DE UNA Y DOS ZONAS

En el desarrollo del sistema idealizado se ha asumido que todas las reacciones son lo suficientemente rápidas como para ocurrir antes de alcanzar el límite interno de la delgada capa catalítica. Por consiguiente, es razonable asumir que la reacción se produce sin existir interacción entre los procesos de reaccióndifusión ocurrentes en los diferentes volúmenes de reacción de la pastilla. Por ende, cada zona de mojado externo de la pastilla conduce a un volumen de reacción interno diferente, donde las velocidades de reacción sólo dependen de las concentraciones de los reactivos en la correspondiente zona de la superficie externa. Estas consideraciones serán aplicadas en los desarrollos de los balances de de masa para los modelos de una y dos zonas.

De manera general, los balances de materia para cada especie en la superficie de la pastilla para el modelo de una zona o para cada zona del modelo de dos zonas están dados por:

$$k_{m,i}^{i}C_{TL}(x_{i}^{L}-x_{i,S}^{j}) = \ell \overline{r}_{i}^{j} \qquad i=BY; BD; 1BE; H_{2} \qquad j=d, e, w \qquad (1)$$

donde el superíndice j hace referencia a la zona de la pastilla donde se esté efectuando el balance, correspondiendo j=w a la superficie de la pastilla para el modelo de una zona, j=d a la zona dinámica de la pastilla para el modelo de dos zonas y j=e a la zona estanca de la pastilla para el modelo de dos zonas. Además, los coeficientes de transferencia de masa para la especie i: $k_{m,j}^i$, corresponden a k_{ds}^i para j=d, k_{des}^i para j=e y k_{ls}^i para j=w. $x_{l,S}^j$ es la fracción molar de la especie i en la superficie de la pastilla en contacto con el líquido dinámico, estanco o mojada total del modelo de una zona, según corresponda el valor de j. $\overline{r_i}^j$ es la velocidad de reacción observada, dada por: $\overline{r_i}^j = N_i^j / \ell$, siendo ℓ la longitud característica de la pastilla ($\ell=V_p/S_p$) y N_i^j los flujos molares

formulados en el Capítulo 3 para el caso que corresponda. Los flujos N_i^j dependen de las fracciones molares de las especies reactivas, evaluadas en la superficie de la pastilla sobre la cual se esté realizando el balance: *i.e.* $x_{i,s}^j$. C_{TL} es la concentración molar total del líquido.

El coeficiente de transferencia de masa líquido- sólido del modelo de una zona, k_{ls}^{i} , se estima mediante la correlación propuesta por Rao y Drinkenburg (1985). Para estimar los coeficientes de transferencia de masa característicos del modelo de dos zonas k_{ds}^{i} y k_{des}^{i} se utilizará el modelo difusivo planteado en el Capítulo 4. El procedimiento de cálculo de k_{ds}^{i} es equivalente al detallado para una reacción de primer orden. Esto es, para cada especie, definido el conjunto de condiciones operativas, con la correlación propuesta por Rao y Drinkenburg (1985) se calcula k_{ls}^{i} , luego con la correlación (86) del Capítulo 4 se calcula $k_{des}^{C,i}$ y finalmente, mediante la ecuación (84) del Capítulo 4 se obtiene k_{ds}^{i} .

En adición, el coeficiente k_{des}^{i} se obtiene para cada especie mediante la correlación (85) del Capítulo 4. El número adimensional de Damkohler para la especie i se calcula con la ecuación (8a) del Capítulo 5, con la restricción que si Da_i<0, entonces se adopta Da_i=0.

6.4 SISTEMA COMPUESTO POR BD Y 1BE

De manera similar a lo realizado en el Capítulo 3 se define un caso base para el análisis determinado por los valores de los coeficientes cinéticos de la hidrogenación del BD (k_{BD}), 1BE (k_{1BE}) e hidro-isomerización del 1BE (k_{iso}), presión parcial de H₂ (p_{H2}) y velocidad superficial del líquido (v_L).

Los parámetros del caso base se muestran en la Tabla 6.1. Luego, se extenderá el análisis a partir de modificar alguno de los parámetros con el fin de estudiar la incidencia de los mismos en la estimación de las velocidades de reacción con ambos modelos, de una y dos zonas.

6.4.1 PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO

La resolución del proceso de reacción-difusión en el interior de la pastilla cuando no está presente el BY ha sido desarrollada en la sección 3.4.1.3 del Capítulo 3.

A causa de que el 1BE se encuentra en exceso, y que las velocidades de reacción de hidrogenación e hidro-isomerización son de orden cero con respecto al mismo, el flujo del 1BE es independiente de su concentración en la superficie de la pastilla. Como consecuencia, en cada zona de la pastilla (dinámica, estanca o mojada total del modelo de una zona) el sistema de ecuaciones a resolver queda reducido a los balances de masa del H₂ y BD, dados por las ecuaciones (1) (con $i=H_2$, BD) los cuales se encuentran acoplados debido a que los flujos N^j_i dependen de las fracciones molares del BD e H₂ en la superficie de la zona de la pastilla en análisis: $x^j_{BD,S}$ y $x^j_{H2,S}$, respectivamente.

Cuando el H₂ se encuentra en defecto con respecto al BD sólo se lleva a cabo la reacción de hidrogenación del BD, cuya velocidad de reacción resulta independiente de la fracción molar del BD en la superficie y linealmente dependiente de la fracción molar del H₂ en la superficie de la pastilla. Con lo cual, N_{BD}^{j} y N_{H2}^{j} se reducen a:

$$N_{BD}^{j} = N_{H2}^{j} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}k_{BD}} x_{H2,S}^{j}$$
(2)

Por otra parte, cuando el BD es el reactivo en defecto, para obtener los flujos molares N_i^j , en cada zona, se requiere del valor de la fracción molar del H_2 en el interior de la pastilla donde se agota el BD, $x_{H2,I}$, para lo cual se debe resolver la ecuación (35) del Capítulo 3 con la restricción dada por la ecuación (36) del mismo Capítulo.

A continuación, se expondrán los procedimientos de cálculo de los flujos N_i^j en cada zona del modelo de dos zonas, dinámica y estanca.

El procedimiento propuesto para determinar los flujos N_i^d consiste en suponer un par de valores de $x_{BD,S sup}^d$ y $x_{H2,S sup}^d$. Si el H_2 es el reactivo en defecto se verifica:

$$x_{H2,S \ sup}^{d} \leq y_{BD,S \ sup}^{d}$$
(3)

donde $y_{BD,S\ sup}^d = x_{BD,S\ sup}^d \frac{D_{BD}}{D_{H2}}$. Luego, N_{BD}^d y N_{H2}^d están dados por la ecuación (2), mientras que $N_{1BE}^d = 0$. En cambio, si el BD es el reactivo en defecto (no se cumple la desigualdad (3)) se debe resolver la ecuación (35) del Capítulo 3, para lo cual también se emplea un procedimiento de cálculo iterativo, donde el valor de la incógnita, $x_{H2,I}$, está acotado por:

$$0 < x_{H2,I} < x_{H2,S \ sup}^{d} - y_{BD,S \ sup}^{d}$$
 (3')

Obtenido $x_{H2,I}$ se calculan los flujos de hidrogenación del BD, N_{BD}^{d} , y 1BE, $N_{1BEhidro}^{d}$, con las ecuaciones (37) y (38), respectivamente, del Capítulo 3. Luego, $N_{H2}^{d} = N_{BD}^{d} + N_{1BEhidro}^{d}$.

Los valores calculados de N_{BD}^{d} y N_{H2}^{d} , cualquiera sea el reactivo en defecto, se reemplazan en los balances de masa, ecuaciones (1), correspondientes al BD e H_2 :

$$k_{ds}^{H2}C_{TL}(x_{H2}^{L} - x_{H2,S}^{d}) = \ell \overline{r}_{H2}^{d} = N_{H2}^{d}$$
$$k_{ds}^{BD}C_{TL}(x_{BD}^{L} - x_{BD,S}^{d}) = \ell \overline{r}_{BD}^{d} = N_{BD}^{d}$$

y de la resolución de los mismos se obtienen $x_{BD,S}^d$ y $x_{H2,S}^d$. Cuando los valores supuestos $x_{BD,S \ sup}^d$ y $x_{H2,S \ sup}^d$ coincidan con los calculados se habrá encontrado la solución del sistema. Por lo tanto, se conocerán las velocidades de reacción del BD, H₂ y 1BE.

Por otra parte, para la zona estanca el procedimiento de cálculo es ligeramente diferente, debido a la estimación de los coeficientes de transferencia de masa, k_{des}^{i} , con i=BD, H₂.

En el caso donde el H_2 es el reactivo en defecto con respecto al BD (se verifica la ecuación (3)) se lleva a cabo una única reacción (hidrogenación del BD) de primer orden para el H_2 y de orden cero para el BD, por lo cual se emplea la ecuación (8b) del Capítulo 5 para calcular los números de Damkohler:

$$Da_{BD} = \frac{d_P}{\mathcal{D}_{m,BD}} \sqrt{\frac{D_{H2}k_{BD}}{C_{TL}}} \qquad y \qquad Da_{H2} = \frac{d_P}{\mathcal{D}_{m,H2}} \sqrt{\frac{D_{H2}k_{BD}}{C_{TL}}}$$

Luego, con la ecuación (85) del Capítulo 4, y conocidos Sh_{des}^{C} y Sh_{des}^{N} , se calcula Sh_{des} , y con él k_{des}^{BD} y k_{des}^{H2} .

En cambio, si el BD es el reactivo en defecto (no se cumple la desigualdad (3)) se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación del BD y 1BE e hidroisomerización del 1BE, por lo cual para calcular los números de Damkohler se emplea la ecuación (8a) del Capítulo 5, correspondiente a un sistema de reacciones múltiples, obteniendo:

$$Da_{H2} = -\frac{d_{P}\ell}{\mathcal{D}_{m,H2}C_{TL}} \left[\frac{\partial \overline{r}_{H2}^{e}}{\partial x_{BD,S}^{e}} \frac{\overline{r}_{BD}^{e}}{\overline{r}_{H2}^{e}} + \frac{\partial \overline{r}_{H2}^{e}}{\partial x_{H2,S}^{e}} \right]$$
(4a)

$$Da_{BD} = -\frac{d_{P}\ell}{\mathcal{D}_{m,BD}C_{TL}} \left[\frac{\partial \overline{r}_{BD}^{e}}{\partial x_{BD,S}^{e}} + \frac{\partial \overline{r}_{BD}^{e}}{\partial x_{H2,S}^{e}} \frac{\overline{r}_{H2}^{e}}{\overline{r}_{BD}^{e}} \right]$$
(4b)

donde $\overline{r_i}^e \ell = N_i^e$

Los números Da_{H2} y Da_{BD} se deben calcular para cada valor supuesto de $x_{BD,S \ sup}^{e}$ y $x_{H2,S \ sup}^{e}$, puesto que dependen de las fracciones molares del BD e H₂ en la superficie de la pastilla en contacto con el líquido estanco, $x_{BD,S}^{e}$ y $x_{H2,S}^{e}$. Las derivadas de las velocidades de reacción en las ecuaciones (4) se calculan numéricamente, por ejemplo para el H₂:

$$\frac{\partial \overline{\mathbf{r}}_{H2}^{e}}{\partial \mathbf{x}_{BD,S\,sup}^{e}} \approx \frac{\overline{\mathbf{r}}_{H2}^{e}\Big|_{\mathbf{x}_{BD,S\,sup}^{e}} - \overline{\mathbf{r}}_{H2}^{e}\Big|_{\mathbf{x}_{BD,S\,sup}^{e} + \Delta \mathbf{x}_{BD,S}^{e}};}{\Delta \mathbf{x}_{BD,S}^{e}};$$

$$\frac{\partial \overline{\mathbf{r}}_{H2}^{e}}{\partial \mathbf{x}_{H2,S\,sup}^{e}} \approx \frac{\overline{\mathbf{r}}_{H2}^{e}\Big|_{\mathbf{x}_{H2,S\,sup}^{e}} - \overline{\mathbf{r}}_{H2}^{e}\Big|_{\mathbf{x}_{H2,S\,sup}^{e} + \Delta \mathbf{x}_{H2,S}^{e}};}{\Delta \mathbf{x}_{H2,S}^{e}};$$

Una vez calculados Da_{H2} y Da_{BD} (ecuaciones (4)) se obtienen mediante la ecuación (85) del Capítulo 4 (y conocidos Sh_{des}^{C} y Sh_{des}^{N}) k_{des}^{H2} y k_{des}^{BD} , respectivamente, para cada valor supuesto de $x_{BD,S sup}^{e}$ y $x_{H2,S sup}^{e}$.

Por último, el flujo total del modelo de dos zonas para cada especie está dado por:

$$N_i^{2z} = f_e N_i^e + f_d N_i^d$$
(5)

Para la zona mojada del modelo de una zona el procedimiento de cálculo es equivalente al de la zona dinámica, con la diferencia que el coeficiente k_{ls}^{i} se estima con la correlación propuesta por Rao y Drinkenburg (1985).

El flujo total del modelo de una zona para cada especie está dado por:

$$N_i^{1z} = f_w N_i^w \tag{6}$$

6.4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Primeramente se analiza el efecto de la transferencia de materia externa en los flujos del BD, 1BE e H_2 , para lo cual se emplea el modelo de dos zonas de líquido para estimar la transferencia de materia externa y se trabaja con las condiciones presentadas en la Tabla 6.1. Los resultados obtenidos se comparan con los presentados en el Capítulo 3, correspondientes a la situación donde la resistencia a la transferencia de materia externa puede ser despreciable. En la Figura 6.1 se muestran los resultados de ambas situaciones.

Como se puede observar, de manera unánime los flujos de todas las especies disminuyen considerablemente al existir resistencia a la transferencia de materia externa. En particular, en la región donde el H_2 es el reactivo en defecto, el flujo del BD disminuye un 84%.

Para analizar lo que ocurre con la selectividad se grafica en la Figura 6.2 el cociente $N_{1BEhidro}/N_{BD}$ para ambos casos, con y sin resistencias a la transferencia de masa externa. Los resultados obtenidos indican que la existencia de resistencias a la transferencia de masa externa resulta altamente perjudicial en la selectividad, en particular a bajas x_{BD}^{L} . Esto se debe a que al ser muy pequeña la cantidad de BD que llega a la superficie de la pastilla, es menor el efecto de inhibición que el BD ejerce sobre el 1BE.



Figura 6.1. Flujos del BD, 1BE e H_2 en función de x_{BD}^L , con y sin resistencia a la transferencia de materia externa.



Figura 6.2. Cociente $N_{1BEtotal}/N_{BD}$ en función de x_{BD}^{L} , con y sin resistencia a la transferencia de materia externa.

Por otra parte, se analiza el efecto en los flujos (equivalentemente a la velocidad de reacción observada) del modelo utilizado para estimar la transferencia de materia externa. Este análisis se realiza empleando los modelos de una y dos zonas. En la Figura 6.3 se grafican los flujos del BD, 1BE, H₂ y el cociente N_{1BEhidro}/N_{BD} en función de x^L_{BD}, para las condiciones presentadas en la Tabla 6.1. Para todas las especies, los flujos estimados con el modelo de una zona resultan mayores que los estimados con el modelo de dos zonas. No obstante, no se observa una diferencia considerable en comparación a la debida al no existir resistencia a la transferencia de materia externa. Las conclusiones son aplicables al comportamiento del cociente N_{1BEhidro}/N_{BD}, ya que el modelo de una zona arroja valores apenas mayores que el modelo de dos zonas.



Figura 6.3. Flujos del BD, 1BE, H_2 y cociente $N_{1BEtotal}/N_{BD}$ en función de x_{BD}^L , para el modelo de una y dos zonas, correspondientes al caso base.

Para estudiar el comportamiento de las diferencias entre el flujo del 1BE con ambos modelos se define el siguiente parámetro:

$$\chi_{1BE} = \frac{N_{1BEtotal(1z)} - N_{1BEtotal(2z)}}{N_{H2(2z)}}$$
(7)

 χ_{1BE} indica la diferencia en la estimación del flujo de la especie valiosa (N_{1BEtotal}) al emplear los modelos de una y dos zonas, por cada mol de H₂ consumido (estimado con el modelo de dos zonas).

En la Figura 6.4 se grafica el cociente χ_{1BE} en función de x_{BD}^{L} . El mismo presenta un valor máximo, que no supera el 7%, a valores relativamente altos de x_{BD}^{L} .

A bajos valores de x_{BD}^{L} el flujo del BD para ambos modelos, y para cada zona del modelo de dos zonas, está controlado por la transferencia de materia externa $(x_{BD,S}^{j} \approx 0 \text{ con } j=d, e, w)$, por lo tanto, como se ha explicado en el Capítulo 4, el modelo de una zona, debido a la técnica experimental empleada para obtener su correspondiente coeficiente de transferencia de materia, resulta adecuado, y funciona como un promedio entre la zona dinámica y estanca del modelo de dos zonas, ecuación (84) del Capítulo 4. Si bien, el flujo del 1BE no está controlado por la transferencia de materia externa, depende el comportamiento del BD, como consecuencia, la diferencia χ_{1BE} es pequeña. No obstante, al aumentar x^L_{BD}, aumenta la fracción molar del BD en la superficie de la pastilla, para ambos modelos. El sistema se aleja de la condición de concentración nula sobre la superficie de la pastilla, y consecuentemente crecen las diferencias entre ambos modelos. Para ejemplificar este comportamiento se ha graficado en la Figura 6.5 el número de Sherwood del BD en función de x_{BD}^{L} . Como se observa, a bajas x_{BD}^{L} el número de Sherwood del BD corresponde a la condición de contorno de concentración nula en la superficie de la pastilla, Sh_{des}^{C} , mientras que es menor al mismo en la región de valores de x_{BD}^{L} donde χ_{1BE} presenta sus valores máximos.



Figura 6.4. χ_{1BE} (ecuación (7)) en función de x_{BD}^L , para el caso base.



Figura 6.5. Sh_{des}^{C} , Sh_{des}^{BD} , Sh_{des}^{N} , Sh_{ds} y Sh_{ls} en función de x_{BD}^{L} , para el caso base.

En la Figura 6.6 se grafican los flujos del BD, 1BE e H_2 para ambos modelos y para cada zona del modelo de dos zonas. La línea que divide al gráfico en dos

regiones según el reactivo en defecto ha sido indicada en referencia a la zona estanca, ya que en la misma se produce el cambio a un menor valor de x_{BD}^{L} . Obviamente, los flujos son mayores en la zona dinámica. Por otra parte, a altas x_{BD}^{L} , pero aún siendo BD el reactivo en defecto (aproximadamente 1 $10^{-3} < x_{BD}^{L} < 1 \ 10^{-2}$) el flujo del 1BE correspondiente a la zona dinámica se aproxima al correspondiente al modelo de una zona.



Figura 6.6. Flujos molares del H₂, BD y 1BE para el modelo de una zona y para cada zona del modelo de dos zonas, estanca y dinámica, en función de x_{BD}^{L} , para el caso base.

Por otra parte, se analiza el efecto de la presión parcial de H₂ en el parámetro $\chi_{1BE'}$ para lo cual se grafica en la Figura 6.7 el parámetro χ_{1BE} en función de χ_{BD}^{L} para tres presiones parciales de H₂, p_{H2}= 1, 3 y 5 Kg/cm². Los resultados muestran que el parámetro χ_{1BE} presenta un comportamiento similar para cada

 p_{H2} , con la salvedad que cuanto menor es la presión parcial de H_2 el máximo de χ_{1BE} se produce a una menor x_{BD}^L .



Figura 6.7. χ_{1BE} (ecuación (7)) en función de x_{BD}^{L} para tres valores de la presión parcial de H₂: 1, 3 y 5 Kg/cm².

En adición, se analiza el efecto en χ_{1BE} del coeficiente cinético del BD. En la Figura 6.8 se ha graficado χ_{1BE} en función de x_{BD}^{L} para $k_{BD}=1.10^{7}$, 1.10^{6} (caso base), 5.10^{5} y 1.10^{5} mol/ (m³ s), encontrando que cuanto menor es k_{BD} mayor es χ_{1BE} . La diferencias en la estimación de la velocidad de reacción observada con ambos modelos, χ_{1BE} , crece al disminuir k_{BD} , dado que disminuye el flujo del BD. En consecuencia, en una mayor región de valores de x_{BD}^{L} , el modelo de una zona no funciona como un promedio entre las regiones dinámica y estanca del modelo de dos zonas, y además las diferencias entre ambos modelos son

mayores.



Figura 6.8. χ_{1BE} (ecuación (7)) en función de x_{BD}^{L} para k_{BD} =1 10⁷, 1 10⁶ (caso base), 5 10⁵ y 1 10⁵ mol/ (m³ s).

Por último, se analiza el efecto de la velocidad superficial de líquido en el parámetro χ_{1BE} . En la Figura 6.9 se grafica χ_{1BE} en función de x_{BD}^{L} , para $v_{L}=5 \, 10^{-3}$, 1 10^{-3} , 5 10^{-4} y 1 10^{-4} m/s. Se observa que al aumentar la velocidad superficial del líquido aumenta χ_{1BE} . Este comportamiento radica en que al aumentar v_{L} aumentan considerablemente los coeficientes de transferencia de masa de la zona dinámica (k_{ds}^{i}) y del modelo de una zona (k_{ls}^{i}), pero no así el coeficiente de transferencia de masa en la región estanca (k_{des}^{i}), como resultado mayor es el peso de la zona estanca, y consecuentemente el modelo de una zona se aleja de resultar un promedio entre las zonas estanca y dinámica del modelo de dos zonas.



Figura 6.9. χ_{1BE} en función de x_{BD}^{L} , para $v_{L}=5 \ 10^{-3}$, $1 \ 10^{-3}$, $5 \ 10^{-4} \ y \ 1 \ 10^{-4} \ m/s$.

6.5 SISTEMA COMPUESTO POR BY, BD Y 1BE

En esta sección se realizará un estudio similar al llevado a cabo en la sección anterior pero considerando la presencia del BY.

Los balances de masa están determinados por la ecuación (1) para el BY, BD y H_2 . La resolución del proceso de difusión-reacción en el interior de la pastilla se encuentra detallada en la sección 3.4.1 del Capítulo 3. Dado que el interés radica en estudiar las diferencias en la estimación del flujo del 1BE con ambos modelos, de una zona y de dos zonas, el análisis es similar al llevado a cabo en la sección 6.4, a excepción que existen dos impurezas que inhiben las reacciones del 1BE: BY y BD. En consecuencia, se limita a mostrar los resultados obtenidos del parámetro χ_{1BE} en función de p_{H2} , para las condiciones presentadas en la Tabla 6.1, adoptando $x_{BY}^{L} = x_{BD}^{L} = 5 10^{-3}$. En la Figura 6.10 se muestran valores de χ_{1BE} para diferentes valores de k_{BD} .



Figura 6.10. χ_{1BE} (ecuación (7)) en función de en función de p_{H2} (Kg/cm²) para $k_{BY}=1.10^6$, 1.10^5 (caso base) y 1.10^4 mol/ (m³ s).

Los resultados obtenidos son similares a los correspondientes al sistema sin BY. En todos los casos el parámetro χ_{1BE} presenta un valor máximo, el cual no alcanza el 20%.

6.6 CONCLUSIONES

En el presente Capítulo se estudió el impacto de la estimación de la transferencia de materia externa en la velocidad de reacción observada para el proceso de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 .

En una primera parte se estudió el sistema sin BY, con lo cual los hidrocarburos factibles de hidrogenarse son BD y 1BE. Primeramente, se analizó la influencia de las resistencias a la transferencia de materia externa en la selectividad del sistema, para lo cual se estimó el cociente $N_{1BEtotal}/N_{BD}$ en el rango de fracciones molares del BD en el seno del líquido, acorde a las existentes en el reactor industrial (Capítulo 3). Los resultados obtenidos indican que el mismo se

perjudica notablemente cuando existen resistencias a la transferencia de materia externa.

Asimismo, se estimaron los flujos de las especies presentes en el sistema con los modelos de una y dos zonas. Las diferencias en las estimaciones con ambos modelos fueron pequeñas en comparación con las resultantes de comparar los flujos con y sin resistencia a la transferencia de materia externa. Invariablemente, los flujos estimados con el modelo de una zona son mayores que los estimados con el modelo de dos zonas. Conclusiones similares se obtuvieron para el cociente $N_{1BEtotal}/N_{BD}$.

Luego, se estudió el comportamiento del parámetro χ_{1BE} , definido como: χ_{1BE} = $\frac{N_{1BEtotal(1z)} - N_{1BEtotal(2z)}}{N_{H2(2z)}}$, con la fracción molar del BD en el seno del líquido.

Además, se modificó la presión parcial del H₂, la velocidad superficial del líquido y el coeficiente cinético del BD, encontrando que χ_{1BE} , en ningún caso, supera el 15%.

Finalmente, se consideró la presencia de BY en el sistema. Bajo esta situación, se estudió el parámetro χ_{1BE} en un amplio rango de presiones parciales de hidrógeno (p_{H2}), adoptando $x_{BY}^{L} = x_{BD}^{L} = 5 \ 10^{-3}$, y modificando el coeficiente cinético del BY. Los resultados obtenidos son similares a los del sistema sin BY. El parámetro χ_{1BE} posee siempre un valor positivo, con un valor máximo que no alcanza el 20%.

FECTO DE LAS ZONAS SECAS DE LA PASTILLA EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DESERVADA PARA EL SISTEMA DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE C4

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

7.1 INTRODUCCIÓN

Dentro del análisis fluidodinámico de un reactor trifásico de escurrimiento operando bajo régimen trickle resulta importante analizar la irrigación de líquido en las pastillas catalíticas. Como se comentó en el Capítulo 2, es factible que la eficiencia de mojado sea inferior a la unidad debido a los bajos caudales manejados en régimen trickle. En consecuencia, pueden existir zonas de la pastilla catalítica en contacto directo con la fase gaseosa, pudiendo llegar el reactivo gaseoso, así como también los reactivos líquidos previamente vaporizados, a la pastilla catalítica no solo a través de disolverse previamente en la corriente líquida, sino también mediante el contacto directo entre la corriente gaseosa y la pastilla catalítica.

En el presente Capítulo se estudiará la incidencia en la velocidad de reacción observada de la existencia de zonas de la pastilla catalítica con pobre irrigación de líquido. Para esto se analizará una dada pastilla catalítica donde su superficie externa está dividida en dos zonas, una de ellas en contacto con la corriente de líquido, denominada zona mojada, y la otra en contacto directo con la corriente de gas, denominada zona seca.

A fin de reducir la complejidad del estudio, y considerando que el interés de este Capítulo radica en el estudio de zonas de la pastilla con pobre irrigación, se empleará para representar la transferencia de materia en la parte mojada de la pastilla el modelo de una zona de líquido desarrollado en el Capítulo 4, dado que la presencia de la zona muerta es importante pero no esencial, como se mostró en el Capítulo 6.

Se enfocará el análisis en el proceso de hidrogenación selectiva de una corte de hidrocarburos, presentado en el Capítulo 3, en particular, cuando la única impureza a hidrogenar es el BD (sin BY). Los hidrocarburos serán alimentados en la fase líquida, mientras que el hidrógeno será el reactivo gaseoso.

7.2 SISTEMA DE ESTUDIO

Estableceremos una serie de hipótesis sobre las cuales se desarrolla el modelado matemático. Estas son:

- Como ocurre en la mayoría de los sistemas (Saroha y Nigam, 1996), se supondrá que el volumen interno del catalizador está completamente mojado debido a las fuerzas de capilaridad (eficiencia de mojado interna del 100%).
- Los hidrocarburos son volátiles. Se supone que las moléculas de los hidrocarburos se evaporan en la interfase líquido-vapor, y condensan en la boca de poro seco. De esta manera cabe la posibilidad de que se produzca la reacción entre el reactivo líquido evaporado, y luego condensado en la boca de poro seco, y el reactivo gaseoso presente en la corriente gaseosa, y luego disuelto en el líquido alojado en el interior de la pastilla catalítica.
- Existen dos interfases líquido-vapor, una de ellas generada por el contacto entre la corriente de líquido y la corriente de gas, mientras que la otra se genera por el contacto entre la corriente gaseosa y el líquido alojado en la boca de poro seco. Las fases se encuentran en equilibrio en ambas interfases líquido-vapor.

En particular, la corriente de hidrocarburos estudiada estará compuesta por pequeñas proporciones de 1-buteno (1BE), 1,3-butadieno (BD) y 2-butenos y nbutano como compuestos mayoritarios.

El proceso de difusión-reacción en el interior de la pastilla se resuelve mediante la formulación planteada en el Capítulo 3.

Las condiciones para las cuales se lleva a cabo el análisis son las mismas que las presentadas en el Capítulo 3, y se detallan en la Tabla 7.1. Se considera que el reactor opera de manera isotérmica, en régimen de flujo trickle, o de baja interacción. La pastilla catalítica es de forma esférica de tipo *egg-shell*. Las propiedades del catalizador fueron extraídas de Bressa (2001).

Presión P (atm)	8	
Temperatura T (K)	313	
velocidad superficial v _L (m/s)	1 10-3	
Caudal másico del aire G(kg/ (m² s))	0.4	
Presión parcial de $H_2 p_{H2}$ (Kgf/cm ²)	3	
x ^L _{1BE}	0.2	
densidad del líquido ρ _L (Kg/m³)	1 103	
tensión superficial σ (dinas/cm)	10	
viscosidad µ _L (Kg/m s)	1 10-4	
densidad del vapor p _v (Kg/m³)	12.85	
concentración molar de la fase líquida		
C_{TL} (mol/m ³)	9.4 10 ³	
constante de Henry H ₂ H (atm ⁻¹)	9.4 10 ⁻⁴	
diámetro de pastilla d _p (m)	3 10-3	
porosidad del lecho ɛ L	0.4	
diámetro del reactor d _T (m)	0.6	
tortuosidad del catalizador $ au$	1.51	
porosidad del catalizador ε_{p}	0.3976	
radio medio de poro del catalizador	36.68 10-9	
r _P (m)		
coeficiente de difusión molecular HC		
en el líquido $\mathcal{D}_{_{m^{\mathrm{HC}}}}(\mathbf{m}^2/\mathbf{s})$	5 10-9	
coeficiente de difusión molecular H2 en		
el líquido $\mathcal{D}_{_{m\!H2}}(\mathbf{m}^2/\mathbf{s})$	2 10-8	
coeficiente de difusión molecular HC		
en el vapor \mathcal{D}_{mHC}^{V} (m ² /s)	5.6 10-7	
coeficiente de difusión molecular H2 en	4 4 10-6	
el vapor \mathcal{D}_{mH2}^{V} (m ² /s)	4.4 10-6	
coeficiente de difusión efectivo HC	1.3 10-9	
D_{HC} (m ² /s)		
coeficiente de difusión efectivo H2	E O 10.9	
$D_{H2} (m^2/s)$	J.2 10 ²	

Tabla 7.1. Propiedades, condiciones operativas, coeficientes y parámetros cinéticos.

coeficiente cinético BY k _{BY} (mol/ (m ³ s))	1 10 ⁵	
coeficiente cinético BD k _{BD} (mol/ (m ³ s))	1 10 ⁶	<u> </u>
coeficiente cinético 1BE k _{1BE} (mol/ (m ³ s))	1 10 ⁷	
coeficiente cinético isomerización 1BE		
\mathbf{k}_{iso} (mol/ (m ³ s))	$1 \ 10^5$	

Se considera que la presión parcial del hidrógeno se relaciona con la fracción molar en el líquido mediante: $x_{H2} = p_{H2}H$

Cabe resaltar que la velocidad superficial del líquido escogida para el caso base no corresponde, como se verá en el próximo Capítulo, a un valor recomendado para la operación del reactor industrial. No obstante, ha sido escogida en este Capítulo, dado que para la misma la fracción seca de la pastilla es de aproximadamente un 30%, por lo cual brinda una mayor importancia a la zona seca, permitiendo estudiar adecuadamente su impacto en la velocidad de reacción observada.

7.3 DESARROLLO DEL MODELO DE PASTILLA PARCIALMENTE MOJADA

La transferencia de masa entre el líquido y el vapor es representada por la teoría del film, considerando la existencia de dos películas a ambos lados de la interfase generada por el contacto entre la corriente líquida y la corriente gaseosa, una de ellas del lado del líquido y otra del lado del vapor. Además, se consideran dos películas adicionales, una sobre el sólido mojado y otra sobre el sólido seco. En la Figura 7.1 se esquematizan los perfiles de las fracciones molares para un hidrocarburo líquido genérico, siendo x_{HC}^{L} la fracción molar del hidrocarburo (con HC=BD, 1BE) en el seno del líquido, $x_{HC,i}$ fracción molar líquida en la interfase generada por el contacto entre la corriente líquida y la corriente gaseosa, w_{HC}^{V} la fracción molar en el seno de la corriente gaseosa y $w_{HC,i}$ la fracción molar gaseosa del reactivo líquido en la interfase generada por el contacto entre la corriente gaseosa. Además, $x_{HC,s}^{W}$ es la fracción molar del hidrocarburo genérico en la superficie de la pastilla en

contacto con la corriente de líquido (zona mojada) y $x^s_{HC,S}$ es en el líquido alojado en la boca de poro seco (zona seca).



Figura 7.1. Perfiles de las fracciones molares de los hidrocarburos y del hidrógeno en las películas líquidas y gaseosas.

Asumiendo que no existe reacción ni acumulación en las fases fluidas, el flujo molar en la interfase líquido –vapor (generada por el contacto entre la corriente líquida y la corriente gaseosa), N_{HC}^{LV} , se expresa:

$$N_{HC}^{LV} = a_{LV} k_{L,i} C_{TL} (x_{HC}^{L} - x_{HC,i}) = a_{LV} k_{G,i} C_{TG} (w_{HC,i} - w_{HC}^{V})$$
(1)

donde $k_{L,i}$ es el coeficiente de transferencia de masa en la película líquida, $k_{G,i}$ es el coeficiente de transferencia de masa en la película de vapor, a_{LV} es el área interfacial líquido-vapor por unidad de volumen de lecho, C_{TG} es la concentración molar total de la fase gaseosa y C_{TL} es la concentración molar total de la fase gaseosa y C_{TL} es la concentración molar total de la fase posible acoplar ambos procesos en un único coeficiente global de transferencia de masa, teniendo en cuenta el equilibrio en

la interfase,
$$K_{eqHC} = \frac{W_{HC,i}}{x_{HC,i}}$$
:
 $N_{HC}^{LV} = a_{LV}K_{LV}C_{TL}(x_{HC}^{L} - x_{HC}^{V^*})$
(2)

donde:

$$x_{HC}^{V^*} = \frac{w_{HC}^V}{K_{eqHC}};$$
 $y K_{LV} = \left[\frac{C_{TL}}{k_{G,i}K_{eqHC}C_{TG}} + \frac{1}{k_{L,i}}\right]^{-1}$

Análogamente, la transferencia de masa desde el seno de la fase gaseosa a la interfase gas-sólido puede formularse como:

$$N_{HC}^{GS} = a_{P}(1 - f_{w})K_{eqHC}k_{GS}(x_{HC}^{V*} - x_{HC,S}^{s})$$
(3)

 $\operatorname{con} x_{HC,S}^{s} = \frac{W_{HC,S}}{K_{eqHC}}.$

A partir de las ecuaciones (2) y (3), y asumiendo que $N_{HC}^{LV} = N_{HC}^{GS}$ (se desprecia la acumulación de los hidrocarburos en la corriente gaseosa), se puede plantear:

$$N_{\rm HC}^{\rm LVS} = a_{\rm P} (1 - f_{\rm w}) K_{\rm LVS} C_{\rm TL} (x_{\rm HC}^{\rm L} - x_{\rm HC,S}^{\rm s})$$
(4)

siendo K_{LVS} = $\left[\frac{1}{\frac{a_{LV}K_{LV}}{a_{P}(1-f_{W})}} + \frac{C_{TL}}{k_{GS}K_{eqHC}C_{TG}}\right]$

Además, similarmente a como se realizó en el Capítulo 6 con el modelo de una zona de líquido, la transferencia de los hidrocarburos desde el seno de la corriente líquida a la superficie de la pastilla en contacto con la corriente de líquido, se puede plantear como:

$$N_{\rm HC}^{\rm LS} = a_{\rm P} f_{\rm w} k_{\rm ls}^{\rm HC} C_{\rm TL} (x_{\rm HC}^{\rm L} - x_{\rm HC,S}^{\rm w})$$
(5)

Por otra parte, el H_2 se absorbe en el líquido a través de la interfase líquidovapor, y luego se transfiere hasta la superficie mojada de la pastilla catalítica. Por lo tanto, a partir de un análisis similar se obtiene:

$$N_{H2}^{VLS} = a_{P} f_{w} K_{VLS} C_{TG} (H P)^{-1} (x_{H2}^{V*} - x_{H2,S}^{w})$$
(6)

donde
$$K_{VLS} = \left[\frac{1}{\frac{a_{LV}K_{VL}}{a_{P}f_{W}}} + \frac{C_{TG}}{k_{Is}HPC_{TL}}\right]^{-1} y \qquad K_{VL} = \left[\frac{1}{k_{G,i}} + \frac{C_{TG}}{k_{L,i}HPC_{TL}}\right]^{-1}$$

A fin de simplificar el tratamiento en el Capítulo 6 se despreció la resistencia a la transferencia de materia del hidrógeno en la interfase corriente de líquidocorriente de vapor. En ese caso, K_{VLS} se reduce a $k_{ls}HP(C_{TG})^{-1}C_{TL}$, y la ecuación (6) a la ecuación (1) del Capítulo 6.

En adición, el flujo del hidrógeno desde el seno de la corriente gaseosa a la boca de poro seco, se define como:

$$N_{H2}^{GS} = a_{P} (1 - f_{W}) (P H)^{-1} k_{GS} C_{TG} (x_{H2}^{V*} - x_{H2,S}^{s})$$
(7)

7.3.1 FORMULACIÓN DE LOS BALANCES DE MASA EN CADA ZONA DE LA PASTILLA PARCIALMENTE MOJADA

Para resolver el proceso de difusión-reacción en el interior de la pastilla se emplea el sistema idealizado desarrollado en el Capítulo 3, en el cual, como ya se ha comentado, todas las reacciones son lo suficientemente rápidas como para ocurrir antes de alcanzar el límite interno de la delgada capa catalítica. Por consiguiente, es razonable asumir que en el volumen de la pastilla en contacto con el área externa mojada, las reacciones se producen sin influencia alguna de los procesos de reacción-difusión ocurrentes en el volumen de pastilla en contacto con al área externa seca, y viceversa. Por ende, cada fracción del área externa de la pastilla conduce a un volumen de reacción interno diferente, donde las velocidades de reacción solo dependen de las concentraciones de los reactivos en la correspondiente fracción de la superficie externa. Estas consideraciones serán aplicadas en los desarrollos de los balances de masa para ambas zonas, seca y mojada.

7.3.1.1 ZONA MOJADA

Los balances de materia para los hidrocarburos en la fracción externa de la pastilla en contacto con la corriente de líquido se pueden formular empleando la ecuación (5) como:

$$k_{ls}^{HC}C_{TL}(x_{HC}^{L} - x_{HC,S}^{w}) = \ell \overline{r}_{HC}^{w}(x_{H2,S}^{w}, x_{BD,S}^{w}, x_{1BE,S}^{w}) \quad \text{con HC=BD; 1BE.}$$
(8)

donde \overline{r}_{HC}^{w} es la velocidad de reacción observada de los hidrocarburos correspondiente al volumen de pastilla cuya superficie externa se encuentra mojada. La ecuación (8) es análoga a la ecuación (1) del Capítulo 6 correspondiente al modelo de una zona de líquido.

Por otra parte, para el H_2 , empleando la ecuación (6):

$$(P H)^{-1} K_{VLS} C_{TG} (x_{H2}^{V*} - x_{H2,S}^{w}) = \ell \overline{r}_{H2}^{w} (x_{H2,S}^{w}, x_{BD,S}^{w}, x_{1BE,S}^{w})$$
(9)

donde \overline{r}_{H2}^{w} es la velocidad de reacción observada del hidrógeno correspondiente al volumen de pastilla cuya superficie externa se encuentra mojada.

7.3.1.2 ZONA SECA

Los balances de materia para los hidrocarburos en la fracción externa de la pastilla en contacto con la corriente gaseosa se pueden formular empleando la ecuación (4) como:

$$K_{LVS}^{HC}C_{TL}(x_{HC}^{L} - x_{HC,S}^{s}) = \ell \bar{r}_{HC}^{s}(x_{H2,S}^{s}, x_{BD,S}^{s}, x_{1BE,S}^{s}) \qquad \text{con HC=BD, 1BE}$$
(10)

donde \overline{r}_{HC}^{s} es la velocidad de reacción observada de los hidrocarburos correspondiente al volumen de pastilla cuya superficie externa se encuentra en contacto con la corriente gaseosa.

Para el hidrógeno, empleando la ecuación (7):

$$(PH)^{-1}k_{GS}C_{TG}(x_{H2}^{V*} - x_{H2,S}^{s}) = \ell \overline{r}_{H2}^{s}(x_{H2,S}^{s}, x_{BD,S}^{s}, x_{1BE,S}^{s})$$
(11)

donde \overline{r}_{H2}^{s} es la velocidad de reacción observada del hidrógeno correspondiente al volumen de pastilla cuya superficie externa se encuentra en contacto con la corriente gaseosa.

El flujo total para cada especie se obtiene como:

$$N_{j}^{t} = f_{w}N_{j}^{w} + (1 - f_{w})N_{j}^{s}$$
 con j=BD, 1BE, H₂. (12)

donde $N_j^k = \ell \overline{r_j}^k$, con k=w, s. Los flujos N_j^k se calculan a partir de la formulación dada en el Capítulo 3, para el caso que corresponda.

7.4 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA

Para llevar a cabo el modelado de la pastilla catalítica se necesita conocer el conjunto de parámetros fluidodinámicos definidos en las secciones anteriores, los cuales también han sido identificados en el Capítulo 2 junto a la correlación de bibliografía empleada para su correspondiente estimación.

En la Tabla 7.2 se detalla la correlación empleada para cada parámetro a estimar.

Las constantes de equilibrio líquido-vapor para los hidrocarburos fueron evaluadas a partir de la ecuación de Wagner (Reid, Prausnitz y Poling, 1987).

Parámetro	Nombre del Autor(Año)	
Eficiencia de mojado, f _w	Mills y Dudukovic (1981)	
Saturación líquida operativa, β _L	Specchia y Baldi (1977)	
Saturación líquida residual, β_r	Mersmann (1972)	
Coeficiente de transferencia de masa líquido-	Rao y Drinkenburg (1985)	
sólido, k _{ls}		
Coeficiente de transferencia de masa gas-sólido,	Dhingra y col. (1984)	
k _{GS}		
Coeficiente de transferencia de masa líquido-gas	Fukushima y Kusaka	
(película líquida), k _{L,i}	(1977a)	
Coeficiente de transferencia de masa líquido-gas	Yaici y col.(1988)	
(película vapor), k _{G,i}		
Área interfacial líquido-vapor, <i>a</i> _{LV}	Fukushima y Kusaka (1977b)	

Tabla 7.2. Sumario de las correlaciones usadas
--

7.4.1 ESTIMACIÓN DEL ÁREA LÍQUIDO-VAPOR

La estimación del área interfacial líquido-vapor merece un análisis especial debido que las correlaciones encontradas en bibliografía para la estimación de la misma proporcionan valores dispares entre sí, y llamativamente pequeños para bajas velocidades superficiales del líquido. En la Tabla 7.3 se muestran los valores obtenidos con las distintas correlaciones de bibliografía.

En primera instancia se empleó la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b), dado que es ampliamente utilizada en bibliografía. La correlación propuesta por estos autores depende de la relación diámetro de reactor a diámetro de pastilla elevada a una potencia de 2, por lo cual para un reactor industrial, como es el presente caso de análisis, este término adopta un peso substancial en la correlación. Sin embargo, empleando una relación de diámetro de reactor a diámetro de pastilla cercana a la unidad, tal como emplearon los autores en el trabajo mencionado, encontramos que el área interfacial líquido-vapor es pequeña comparada con el área de pastilla por unidad de volumen de lecho, la cual para los parámetros detallados en la Tabla 7.1 tiene un valor de 1200 m⁻¹, llegando a ser aproximadamente diez veces menor.

Por otra parte, se analizó la correlación recomendada en el trabajo de Charpentier (1976) para pastillas esféricas y porosidad del lecho menor a 0.5. En este caso el valor obtenido es llamativamente pequeño.

Asimismo, empleando el simulador de lechos rellenos desarrollado por Faïçal Larachi y Bernard Grandjean, disponible en la página web:

http://www.gch.ulaval.ca/bgrandjean/pbrsimul/pbrsimul.html

se obtuvo un valor cercano al obtenido con la correlación de Fukushima and Kusaka (1977b).

Por último, empleando la correlación propuesta por Wild y col. (1992) se alcanza también un valor pequeño del área interfacial.

Dado que los valores del área interfacial líquido-vapor, a_{LV} , estimados con las diferentes correlaciones poseen una dispersión considerable y, también, resultan llamativamente pequeños en comparación con el área de pastilla por unidad de volumen de lecho, a_p (1200 m⁻¹), se desarrollará en la sección siguiente una modelo geométrico del área interfacial, la cual permitirá alcanzar un valor aproximado de la misma en términos de la saturación líquida, β_L (definida en el Capítulo 2).

Autor (Año)	a_{LV} (m ⁻¹)	
	$v_{L} = 1 \ 10^{-4} \ m/s$	$v_{L} = 1 \ 10^{-2} \ m/s$
Fukushima y Kusaka (1977b)	115.84	582.77
Charpentier (1976)	39.63	No válida
Larachi y Grandjean	24. 22	890.14
Wild y col. (1992)	44.42	219.82
Área del modelo geométrico*	232.33	1088
* Detallada en la ménima esseión		

Tabla 7.3. Sumario de los valores estimados de a_{LV} para $v_G=3.11 \ 10^{-2}$ m/s.

* Detallada en la próxima sección.

7.4.2 EVALUACIÓN DEL ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-VAPOR, a_{1v} , EN FUNCIÓN DE LA SATURACIÓN LÍQUIDA

A continuación, se desarrolla un procedimiento para alcanzar una expresión matemática del área interfacial líquido-vapor en función de la saturación líquida, β_L . Se considera una dada pastilla catalítica de diámetro d_P , cubierta por una capa de líquido representada por una esfera hueca de diámetro externo d_E y diámetro interno d_P , a excepción de los volúmenes que le corresponden a los puntos de contacto de la pastilla catalítica con otras pastillas.

Se ubica la pastilla catalítica en un cubo de lado d_p , cuyo centro coincide con el centro de la pastilla catalítica, asumiendo que la diferencia entre el volumen del cubo y el volumen de la pastilla catalítica representa el volumen de hueco de un elemento de volumen del reactor. Tal representación se grafica en la Figura 7.2. La esfera hueca que rodea la pastilla catalítica no está contenida completamente por el cubo (dado que d_E es mayor al diámetro d_p).

Suponiendo que el volumen de líquido estará dado por el volumen de la esfera hueca menos los volúmenes de las pastillas en contacto con la pastilla bajo análisis, que son representados por los seis casquetes esféricos que escapan del volumen del cubo, se obtiene la siguiente expresión:

$$V_{\text{liquido}} = \frac{\pi}{6} \left[d_{\text{E}}^{3} - d_{\text{P}}^{3} - 3(d_{\text{E}} - d_{\text{P}})^{2}(d_{\text{E}} + \frac{d_{\text{P}}}{2}) \right]$$

Expresado como la saturación de líquido:

$$\beta_{\rm L} = \frac{V_{\rm liquido}}{V_{\rm hueco}} = \frac{\left[d_{\rm E}^3 - d_{\rm P}^3 - 3(d_{\rm E} - d_{\rm P})^2 (d_{\rm E} + 0.5d_{\rm P})\right]}{\left(\frac{6}{\pi} - 1\right) d_{\rm P}^3}$$
(13)



Figura 7.2. Esquema de una pastilla esférica en un elemento de volumen del reactor

Asimismo, considerado que el área líquido-vapor está dada por el área externa del volumen de líquido recientemente formulado, se obtiene:

$$A_{LV} = f_w \pi \left[3d_E d_P - 2d_E^2 \right]$$

se ha multiplicado el área obtenida de la geometría por la eficiencia de mojado. Expresando el A_{LV} en relación al volumen de pastilla catalítica:

$$\frac{A_{LV}}{V_{P}} = \frac{6f_{w}\left(3d_{E}d_{P} - 2d_{E}^{2}\right)}{d_{P}^{3}}$$

Resulta conveniente, calcular el área líquido-vapor en relación al volumen de lecho, por lo cual a partir de la porosidad del lecho:

$$a_{\rm LV} = \frac{A_{\rm LV}}{V_{\rm L}} = \frac{6f_{\rm w} \left(3d_{\rm E}d_{\rm P} - 2d_{\rm E}^2\right)}{d_{\rm P}^3} \left(1 - \varepsilon_{\rm L}\right)$$
(14)

232

Por consiguiente, para una dada saturación de líquido, β_L (definida por un conjunto de condiciones operativas), la ecuación (13) permite obtener el diámetro d_E. Luego, con la ecuación (14) se calcula el área interfacial líquido-vapor, a_{LV} .

En la última fila de la Tabla 7.3 se muestran los valores estimados mediante esta aproximación para las condiciones de trabajo planteadas anteriormente en la Tabla 7.1. Como se observa, los valores del área interfacial resultan en ambos casos superiores a los estimados mediante las correlaciones de bibliografía.

A partir de los valores de la Tabla 7.3 se observa que para la velocidad superficial de líquido menor, 1 10⁻⁴ m/s, el valor del área interfacial líquido-vapor estimado con la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b) es el más cercano al valor predicho geométricamente. Asimismo, para la velocidad superficial de líquido mayor, 1 10⁻² m/s, si bien el área interfacial líquido-vapor predicha con la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b) también es menor a la estimada con el modelo geométrico, la misma se encuentra dentro del rango de áreas interfaciales reportado por Saroha y Nigam (1996), dado por 200 y 900

m⁻¹, de acuerdo a información proporcionada por Gianetto y Specchia (1992). Además la relación entre las áreas interfaciales estimadas con la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b) para las dos velocidades superficiales de líquido es aproximadamente igual a la relación de áreas estimadas geométricamente.

A raíz de la discusión precedente se ha adoptado la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b) para estimar el área interfacial líquido-vapor, empleando una relación de diámetro de reactor a diámetro de pastilla cercana a la unidad. Sin embargo, se mantiene también el cálculo geométrico del área interfacial como posible método de estimación, a fin de evaluar en una sección posterior la envergadura de la estimación del área interfacial en la velocidad de reacción observada.

7.5 **PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO**

La resolución del proceso de reacción-difusión en el interior de la pastilla se lleva a cabo con la formulación desarrollada en el Capítulo 3, según sea el reactivo que se encuentre en exceso. Las situaciones que se pueden presentar, generadas por las condiciones operativas, son:

- 1. BD en exceso con respecto al H_2 , sólo se lleva a cabo la reacción de hidrogenación de BD con el H_2 disponible (una única reacción).
- 1BE en exceso, pero H₂ en exceso con respecto al BD. En este caso se hidrogena totalmente el BD y parcialmente el 1BE hasta agotar al H₂. Además el 1BE se isomeriza en presencia de H₂, sin consumo del mismo.
- 3. H_2 en exceso, se hidrogena el BD y el 1BE, hasta agotarse completamente. Además, el 1BE se isomeriza en presencia de H_2 , sin consumo del mismo.

El procedimiento de cálculo, junto con la formulación correspondiente, para los casos 1 y 2 (1BE en exceso), ha sido desarrollado en el Capítulo 6. Como se comentó en dicho Capítulo, para ambos casos, las velocidades de reacción de todas las especies son independientes de la fracción molar del 1BE en la superficie. Como consecuencia, en cada zona de la pastilla (mojada o seca) el sistema de ecuaciones a resolver queda reducido a los balances de materia del H₂ y BD, dados por las ecuaciones (8) y (9), ó (10) y (11), con HC= BD, según la zona de la pastilla que se esté analizando. Estas ecuaciones se encuentran acopladas entre sí debido a que los flujos N_j^k , con k=s para la zona seca y k=w para la zona mojada, dependen de las fracciones molares del BD e H₂ en la respectiva zona de la pastilla que se esté analizando: $x_{H2,5}^k$ y y $x_{BD,5}^k$, con k=s, w. El sistema a resolver para obtener los flujos en ambas zonas de la superficie de la pastilla, seca y mojada, es análogo al planteado en el Capítulo 6 para el modelo de una zona de líquido, con los correspondientes coeficientes de transferencia de materia en el caso de la zona seca.

En el caso 3, donde el H_2 se encuentra en exceso frente a los hidrocarburos, las velocidades de reacción dependen de las fracciones molares del H_2 , BD y 1BE en la superficie de la pastilla. Con lo cual, el sistema de ecuaciones a resolver está integrado por los balances de masa de las tres especies, H_2 , BD y 1BE, en la zona de la pastilla (mojada o seca) que se esté analizando; esto es ecuaciones (8) y (9), ó (10) y (11), los cuales están acoplados entre sí.

A continuación, se expondrá un procedimiento de cálculo para los flujos N_j^w en la zona mojada de la pastilla. El procedimiento de cálculo es similar para la zona seca. Análogamente al procedimiento planteado en el Capítulo 6,

inicialmente se suponer un par de valores de $x_{BD,S sup}^{w}$ y $x_{H2,S sup}^{w}$. Si el H₂ es el reactivo en defecto respecto al BD (caso 1) se verifica:

$$\mathbf{x}_{\mathrm{H2,S \ sup}}^{\mathsf{w}} \leq \mathbf{y}_{\mathrm{BD,S \ sup}}^{\mathsf{w}} \tag{15}$$

con
$$y_{BD,S \ sup}^{w} = x_{BD,S \ sup}^{w} \frac{D_{BD}}{D_{H2}}$$
. Luego, N_{BD}^{w} y N_{H2}^{w} están dados por:

 $N_{BD}^{k} = N_{H2}^{k} = \sqrt{D_{H2}C_{TL}k_{BD}}x_{H2,S}^{k}$ (ecuación 2 del Capítulo 6), con k=w, mientras que N_{1BE}^{w} =0. En cambio, si el BD es el reactivo en defecto (no se cumple la desigualdad (12)) puede ser que el 1BE sea el reactivo en exceso (caso 2) o que el H_{2} sea el reactivo en exceso (caso 3), que como se explicó recientemente la formulación difiere según la situación. Similarmente al esquema de cálculo desarrollado en el Capítulo 6 se supone que el 1BE es el reactivo en exceso (caso 2), con lo cual se debe resolver la ecuación (35) del Capítulo 3, para lo cual también se emplea un procedimiento de cálculo iterativo, donde el valor de la incógnita, $x_{H2,I}$, está acotado por:

$$0 < x_{H2,I} < x_{H2,S \ sup}^{w} - y_{BD,S \ sup}^{w}$$

Obtenido $x_{H2,1}$ se calculan los flujos de hidrogenación del BD, N_{BD}^{w} , y del 1BE, $N_{1BEhidro}^{w}$, con las ecuaciones (37) y (38), respectivamente, del Capítulo 3. Luego, $N_{H2}^{w} = N_{BD}^{w} + N_{1BEhidro}^{w}$. Posteriormente, se verifica la suposición realizada mediante el cálculo de las inecuaciones (A53a), (A53b) y (A54) del Apéndice A del Capítulo 3. Si las tres inecuaciones se cumplen la suposición realizada es correcta, en caso contrario el H₂ es el reactivo que se encuentra en exceso, con lo cual los flujos molares, N_j^{w} , dependen también de la fracción molar del 1BE en la superficie de la pastilla. Para obtener los flujos N_j^{w} correspondientes a las fracciones molares supuesta del H₂ y del BD, $x_{BD,S \ sup}^{w}$, se realiza un cálculo iterativo donde la variable de iteración es $x_{1BE,S \ sup}^{w}$, el cual está restringido entre 0 y $x_{1BE,S \ max}^{w}$, donde $x_{1BE,S \ max}^{w}$, está dado por el menor valor posible de la inecuación (A54) del Apéndice A del Capítulo 3, esto es:

$$x_{1BE,S\ max}^{w} = \frac{Z_{I}}{D_{1BE}C_{TL}} \left(N_{1BE\ total}^{w} - N_{1BE\ iso}^{w} \right) + x_{H2,I} - E_{1},$$

con $E_{1} = -\frac{2k_{iso}}{D_{H2}C_{TL}} \frac{\sqrt{x_{H2,I}}}{\kappa_{1BE}} \left[2 + z_{I}\sqrt{\kappa_{1BE}} \right].$

Para cada valor supuesto de $x_{1BE,S\ sup}^w$ se requiere calcular los valores de las fracciones molares del H₂ en el interior de la pastilla donde se agota el BD, $x_{H2,I}$, y donde se agota el 1BE, $x_{H2,II}$, para lo cual se resuelve conjuntamente las ecuaciones (A32) y (A47) del Apéndice A del Capítulo 3, con las restricciones dadas por las ecuaciones (A51) y (A52) del mismo Apéndice. En la sección A.3.1 del Apéndice del Capítulo 3 se describe un procedimiento de cálculo para resolver estas ecuaciones.

A partir de los valores obtenidos de $x_{H2,I}$, y $x_{H2,II}$, para un dado valor supuesto de $x_{IBE,S\ sup}^w$ se calculan los flujos de hidrogenación del BD y 1BE, N_{BD}^w y $N_{IBEhidro}^w$, mediante las ecuaciones (A48b) y (A49), respectivamente, del Apéndice A del Capítulo 3. Luego, $N_{H2}^w = N_{BD}^w + N_{IBEhidro}^w$. Asimismo, N_{IBEiso}^w se calcula con la ecuación (A36) del Apéndice A del Capítulo 3, con lo cual $N_{IBE}^w =$ $N_{IBEhidro}^w + N_{IBEiso}^w$. El valor obtenido de N_{IBE}^w se remplaza en el balance de materia del 1BE, ecuación (8) con HC=1BE:

$$k_{ls}^{1BE}C_{TL}(x_{1BE}^{L} - x_{1BE,S}^{w}) = \ell \overline{r}_{1BE}^{w}(x_{H2,S}^{w}, x_{BD,S}^{w}, x_{1BE,S}^{w})$$

recordando que $N_{1BE}^w = \ell \bar{r}_{1BE}^w$. De la resolución del mismo se obtiene $x_{1BE,S}^w$. Cuando el valor supuesto de $x_{1BE,S\ sup}^w$ coincida con el valor calculado se habrá encontrado el valor correcto de $x_{1BE,S}^w$ para el par de valores supuestos de $x_{BD,S\ sup}^w$ y $x_{H2,S\ sup}^w$.

Por último, independiente de cual sea el reactivo en exceso, caso 1, 2 ó 3, los valores calculados de N_{BD}^{w} y N_{H2}^{w} se reemplazan en los balances de masa, ecuaciones (8) (con HC=BD) y (9), correspondientes al BD e H₂:

$$k_{ls}^{BD}C_{TL}(x_{BD}^{L} - x_{BD,S}^{w}) = \ell \overline{r}_{BD}^{w}(x_{H2,S}^{w}, x_{BD,S}^{w}, x_{1BE,S}^{w})$$
$$(PH)^{-1}K_{VLS}C_{TG}(x_{H2}^{\star} - x_{H2,S}^{w}) = \ell \overline{r}_{H2}^{w}(x_{H2,S}^{w}, x_{BD,S}^{w}, x_{1BE,S}^{w})$$

 $\operatorname{con} N_{BD}^{w} = \ell \overline{r}_{BD}^{w} y N_{H2}^{w} = \ell \overline{r}_{H2}^{w}.$

De la resolución de los mismos se obtiene $x_{BD,S}^w$ y $x_{H2,S}^w$. Cuando los valores supuestos de $x_{BD,S\ sup}^w$ y $x_{H2,S\ sup}^w$ coincidan con los calculados se habrá encontrado la solución del sistema. Por lo tanto, se conocerán las velocidades de reacción observadas del BD, H₂ y 1BE.

Se empleó un procedimiento de cálculo alternativo cuando la fracción molar del BD es muy pequeña, debido a problemas en la velocidad de convergencia ante tal situación. Este esquema de cálculo se utilizó exclusivamente para el cálculo de los flujos molares en la zona seca de la pastilla, puesto que, como se analizará posteriormente, la fracción molar del BD es más pequeña en la superficie seca. El mismo se desarrolla en el Apéndice B del presente Capítulo.

7.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Primeramente, se estudia la incidencia de la zona seca en los flujos totales del BD y del 1BE, así como también en la selectividad, para el caso base, definido por las condiciones operativas presentadas en la Tabla 7.1. El análisis se realiza para valores de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , entre 10 ppm a 1%, correspondientes a los valores en la corriente de entrada y requisito de pureza en el proceso industrial, respectivamente.

En una etapa posterior, se estudia el efecto del caudal de gas, G, la velocidad superficial del líquido, $v_{L'}$ y la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} .

Debe tenerse en cuenta para el análisis posterior de los resultados, que la presión parcial de hidrógeno del caso base corresponde al valor estequiométrico para el consumo simultáneo en los poros con relación al BD (Capítulo 3), evaluado para $x_{BD}^{L} = 1\%$, esto es:

$$p_{H2} = \frac{x_{BD}^L D_{BD}}{H D_{H2}}$$

En la Figura 7.3 se grafican los flujos del BD y del 1BE correspondientes a las zonas seca y mojada de la pastilla, $N_{BD,1BE}^{s}$ y $N_{BD,1BE}^{w}$, respectivamente, junto a los flujos totales de ambas especies, N_{BD}^{t} y N_{1BE}^{t} , evaluados con la ecuación

(12), para el caso base, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} .

Primeramente se analiza el comportamiento de los flujos del BD. Como se puede observar, el flujo del BD en la zona mojada, N_{BD}^w , es considerablemente mayor que el correspondiente en la zona seca, N_{BD}^s , por lo tanto la contribución de la misma en el flujo total del BD es pequeña. Para interpretar este comportamiento debe tenerse en cuenta que para transferirse los hidrocarburos desde el seno del líquido a los poros de la zona seca deben sortear una resistencia en la película líquida, en contacto con la interfase corriente líquida-corriente gas, y dos resistencias en la fase vapor sobre ambas interfases con el líquido, interfase generada por el contacto entre la corriente de líquido y la corriente de gas e interfase generada por el contacto entre la corriente de gas y el líquido alojado en la boca de poro seco. Las resistencias en la fase vapor son las más importantes debido a la baja volatilidad relativa del BD. Con lo cual, la cantidad vaporizada del mismo que llega a la superficie seca de la pastilla es escasa. Como resultado, el flujo del BD en la zona seca, N_{BD}^s , es mucho menor que el correspondiente en la zona mojada, N_{BD}^w .


Figura 7.3 .Flujos del BD y del 1BE en las zonas seca y mojada de la superficie de la pastilla, y flujos totales de ambas especies, N_{BD}^{t} y N_{1BE}^{t} , para el caso base, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} .

Como ayuda para la interpretación de los resultados, se grafica en la Figura 7.4 la relación $x_{H2,S}^k / y_{BD,S}^k$ evaluada en ambas zonas de la pastilla, seca (k=s) y mojada (k=w), en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^L . En ambas zonas de la pastilla, a medida que aumenta la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^L , disminuye la relación $x_{H2,S}^k / y_{BD,S}^k$. En la zona mojada de la pastilla, existe una región a altos valores de x_{BD}^L donde la cantidad de H₂ es menor que la cantidad estequiométrica necesaria para consumir al BD, encontrándose el BD en exceso frente al H₂, y sólo se lleva a cabo la reacción de hidrogenación del BD. Esta región se identifica en la Figura 7.3 por una funcionalidad constante del flujo del BD con x_{BD}^L . Por el contrario, en la zona seca, la cantidad de H₂ es considerablemente mayor que la cantidad de BD, en todo el rango de valores de x_{BD}^L . En adición, aún para los valores más altos de

CAPÍTULO 7

 x_{BD}^{L} (1%), la relación $x_{H2,S}^{s} / y_{BD,S}^{s}$ es cercana a 500, debido a que la cantidad de BD disuelta en la boca de poro de la zona seca es muy pequeña.

El exceso en la cantidad de H_2 con respecto al BD en la zona seca, determina una mayor cantidad del mismo disponible para que se lleven a cabo las reacciones del 1BE. Adicionalmente, si bien para transferirse el 1BE desde el seno del líquido a la boca de poro de la superficie seca también intervienen dos resistencias adicionales a la correspondiente en el líquido, el 1BE se encuentra presente en el sistema en cantidades considerables, con lo cual es mayor la cantidad del mismo en la fase gaseosa. Como resultado, el flujo del 1BE en la superficie seca de la pastilla es mayor que el correspondiente a la superficie mojada, Figura 7.3.

El comportamiento del flujo del 1BE en la superficie seca de la pastilla con x_{BD}^{L} resulta diferente que el obtenido en la zona mojada, ya que en la zona seca el H₂ se encuentra en exceso frente a los hidrocarburos en todo el rango de valores de x_{BD}^{L} .

En la Figura 7.5 se ha graficado la fracción molar del H₂ en la superficie de la zona seca, $x_{H2,S}^{s}$, la fracción molar del H₂ en el interior del catalizador cuando se consume el BD, $x_{H2,I}$, y la fracción molar del H₂ en el interior del catalizador cuando se consume el 1BE, $x_{H2,II}$, en función de x_{BD}^{L} . Como se puede observar, aún para el valor más alto de x_{BD}^{L} , el H₂ se encuentra en exceso, con lo cual $x_{H2,II} \neq 0$. Por otra parte, la diferencia entre $x_{H2,I}$ y $x_{H2,II}$, es prácticamente constante, con lo cual, ya que la misma determina el flujo de hidrogenación del 1BE, ecuación (A49) del Apéndice A del Capítulo 3, el mismo ($N_{1BEhidro}^{s}$) resulta prácticamente constante.

Para el hidrógeno no existe prácticamente resistencia a la transferencia de materia en la fase gaseosa, por lo cual no hay una caída apreciable en la fracción molar del mismo entre el valor correspondiente al seno de la fase vapor y el correspondiente a la superficie de la pastilla.



Figura 7.4. $x_{H2,S}^{k} / y_{BD,S}^{k}$ en ambas zonas de la pastilla, seca (k=s) y mojada (k=w), en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} .



Figura 7.5. Fracción molar del H₂ en la superficie de la zona seca $x_{H2,S}^{s}$, fracción molar del H₂ cuando se consume el BD, $x_{H2,I}$, y fracción molar del H₂ cuando se consume el 1BE, $x_{H2,II}$, en función de x_{BD}^{L} .

ł.

Por otra parte, se analiza el efecto de la superficie seca de la pastilla en la selectividad del sistema, para lo cual se estudia la contribución de dicha zona en el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t . En la Figura 7.6 se ha graficado el cociente N_{1BE} / N_{BD} evaluado en la zona seca (N_{1BE}^s / N_{BD}^s) , mojada (N_{1BE}^w / N_{BD}^w) y el valor correspondiente a los flujos totales de ambas especies, N_{1BE}^t / N_{BD}^t , calculados con la ecuación (10), en función de x_{BD}^L .

El cociente N_{1BE} / N_{BD} se incrementa considerablemente en la superficie seca de la pastilla, puesto que, como se ha analizado, el efecto de la zona seca es doblemente perjudicial, dado que contribuye muy poco en la hidrogenación del BD, y, adicionalmente, incrementa notoriamente el flujo de consumo del 1BE. Como conclusión, la presencia de una zona seca en la pastilla perjudica la selectividad del sistema, puesto que su principal efecto es favorecer las reacciones del 1BE, al no existir prácticamente BD que actué como inhibidor de las mismas.



Figura 7.6. N_{1BE}/N_{BD} evaluado en la zona seca (N_{1BE}^s/N_{BD}^s) , mojada (N_{1BE}^w/N_{BD}^w) y el valor correspondiente a los flujos totales N_{1BE}^t/N_{BD}^t , en función de x_{BD}^L .

7.6.1 EFECTO DEL CAUDAL DE GAS

En la Figura 7.7 se han graficado los flujos del BD y del 1BE en cada zona de la pastilla, seca y mojada, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para los valores de caudales del gas, 4 10⁻² y 4 10⁻¹ Kg/ (m² s) (caso base).

Al disminuir el caudal de gas, G, aumenta la resistencia a la transferencia de materia en la fase gaseosa para los hidrocarburos, consecuentemente disminuyen los flujos N_{BD}^{s} y N_{1BE}^{s} .



Figura 7.7. Flujos del BD y del 1BE en cada zona de la pastilla, seca y mojada, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para G= 4 10⁻² y 4 10⁻¹ Kg/ (m² s) (caso base).

Además, al disminuir el caudal de gas disminuye la velocidad de transferencia del H_2 desde el seno del gas a la superficie de la zona mojada, disminuyendo los flujos del BD y del 1BE en la zona mojada, N_{BD}^{w} y N_{1BE}^{w} . Sin embargo, tiene mayor efecto la disminución en los flujos de los hidrocarburos en la zona seca

que la disminución del flujo del hidrógeno en la zona mojada, puesto que en este último caso la transferencia de materia está controlada por la transferencia en el líquido.

En adición, en la Figura 7.8 se grafican los flujos totales del BD y del 1BE, y también la relación N_{1BE}^t / N_{BD}^t , para los dos valores del caudal de gas, 4 10⁻² y 4 10⁻¹ Kg/ (m² s). La disminución del caudal de gas tiene un efecto más significativo en el flujo del 1BE, N_{1BE}^t , que en el flujo del BD, N_{BD}^t . Como resultado, el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t disminuye con la disminución del caudal de gas, favoreciendo la selectividad.



Figura 7.8. N_{1BE}^{t} , N_{BD}^{t} y N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para G= 4 10⁻² y 4 10⁻¹ Kg/ (m²s) (caso base).

7.6.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL LÍQUIDO

En la Figura 7.9 se grafica el flujo de BD en ambas zonas de la pastilla en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para tres velocidades superficiales del líquido: 5 10⁻⁴, 1 10⁻³ (caso base) y 5 10⁻³ m/s.

Al aumentar la velocidad superficial del líquido aumenta el área interfacial líquido-vapor, a_{LV} , con lo cual aumenta la cantidad de BD que se vaporiza, con el consecuente aumento de N_{BD}^{s} . Asimismo, también aumenta la cantidad de hidrógeno que se transfiere a la fase líquida, y disminuye la resistencia a la transferencia de materia del H₂ en el líquido, resultando en un aumento del flujo del BD en la zona mojada, N_{BD}^{w} . Para el 1BE se obtiene resultados similares, los cuales han sido graficados en la Figura 7.10.



Figura 7.9. Flujos del BD, en cada zona de la pastilla, seca y mojada, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para v_{L} = 5 10⁻³, 1 10⁻³ y 5 10⁻⁴ m/s.



Figura 7.10. Flujos del 1BE, en cada zona de la pastilla, seca y mojada, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para $v_{L} = 5 \ 10^{-3}$, 1 10^{-3} y 5 10^{-4} m/s.

Los flujos totales para el BD y el 1BE se han graficado en la Figura 7.11. El flujo total del BD se ve beneficiado con el aumento de la velocidad superficial del líquido. En cambio, el flujo total del 1BE no posee una tendencia monótona con la velocidad del líquido, dado que si bien el flujo en ambas zonas aumenta, es más importante el aumento en la zona seca, y al aumentar la velocidad superficial del líquido disminuye considerablemente el área de la zona seca. Como consecuencia, a pesar que para la velocidad más alta (v_L =5 10⁻³ m /s) el flujo en la zona seca crece con respecto al caso base, la fracción del área seca de la pastilla es muy pequeña (f_w =0.985), con lo cual el flujo total del 1BE disminuye frente al caso base. Para la velocidad superficial más pequeña (v_L =5 10⁻⁴ m/s, con f_w=0.523) se presenta un comportamiento antagónico.



Figura 7.11. Flujos totales del BD y 1BE, en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para v_{L} = 5 10⁻³, 1 10⁻³ y 5 10⁻⁴ m/s.

Finalmente, se analiza el efecto de la velocidad superficial del líquido en la selectividad. En la Figura 7.12 se grafica la relación N_{1BE}^t / N_{BD}^t , para los tres valores de la velocidad superficial del líquido 5 10^{-4} , 1 10^{-3} (caso base) y 5 10^{-3} m /s. Como se puede observar, el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t disminuye con el aumento de la velocidad superficial del líquido. La causa de este comportamiento se debe a que, como se comentó anteriormente, la baja volatilidad relativa del BD, sumado a las resistencias a la transferencia de masa del mismo en la fase vapor, conducen a que sea menor la inhibición del BD con respecto a las reacciones del 1BE en la zona seca, y en consecuencia el efecto de la zona seca es más beneficioso para el consumo del 1BE que del BD. De esta manera, al aumentar la velocidad superficial del líquido disminuye el área de la zona seca, con lo cual disminuye más el flujo total del 1BE frente al del BD. Además, recordando

lo obtenido en el Capítulo 6, cuanto menor es la resistencia a la transferencia de materia menor es el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t .

Como conclusión, el aumento de la velocidad superficial del líquido disminuye el efecto de la zona seca, favoreciendo la selectividad.



Figura 7.12. N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} en función de la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , para $v_{L} = 5 \ 10^{-3}$, $1 \ 10^{-3}$ y $5 \ 10^{-4}$ m/s.

7.6.3 EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE HIDRÓGENO

En la Figura 7.13 se muestra el flujo del 1BE en ambas zonas de la pastilla, seca y mojada, en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} = 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².

El flujo del 1BE en la zona mojada, N_{1BE}^w , aumenta con la presión parcial de H_2 , debido a que en todo el rango de valores de x_{BD}^L el 1BE es el reactivo en exceso, y por consiguiente, cuanto mayor sea la presión parcial del H_2 mayor será el consumo del mismo. Asimismo, como ya ha sido analizado en el Capítulo 6, al

disminuir la presión parcial de hidrógeno existe una mayor región de valores de x_{BD}^{L} donde el BD es el reactivo en exceso frente al H₂, resultando N_{1BE}^w=0. Por otro lado, como hemos visto anteriormente para el caso base, en la zona seca de la pastilla el hidrógeno se encuentra en exceso para todo el rango de valores de x_{BD}^{L} , y el flujo del 1BE se encuentra controlado por la transferencia de materia externa ($x_{1BE,S}^{s} \approx 0$), con lo cual, un aumento en la presión parcial de hidrógeno con respecto al caso base no incide en el flujo del 1BE en dicha zona, N_{1BE}^{s} . En cambio, al disminuir la presión parcial de H₂ con respecto al caso base, el 1BE pasa a estar en exceso en la zona seca, y por ende, N_{1BE}^{s} disminuye. En definitiva, el flujo total del 1BE, N_{1BE}^{t} , aumenta con la presión parcial de H₂. En la Figura 7.14 se grafica N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} para los tres valores de p_{H2} =

1, 3 y 5 Kg/cm², donde se puede observar este comportamiento.



Figura 7.13. N_{1BE}^{s} y N_{1BE}^{w} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} , 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².



Figura 7.14. N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} = 1, 3 y 5 Kg/cm².

En la Figura 7.15a se analiza el comportamiento del flujo del BD en la zona mojada de la pastilla, N_{BD}^{w} , mientras que en la Figura 7.15b se grafica el flujo del BD en la zona seca N_{BD}^{s} , y el flujo total, N_{BD}^{t} , para las tres presiones parciales de H₂. Por un lado, en la zona seca un aumento en la presión parcial no tiene influencia en el flujo del BD, dado que el H₂ se encuentra en exceso y el flujo del BD se encuentra controlado por la resistencia a la transferencia de materia externa ($x_{BD,S}^{s} \approx 0$).

Mientras que, en la zona mojada solo tiene efecto en la región donde el BD se encuentra en exceso frente al H₂ (altos valores de x_{BD}^{L}), ya que como se observó en el Capítulo 6, a bajos valores de x_{BD}^{L} el flujo del BD está controlado por la transferencia de materia externa. En consecuencia, el flujo total del BD solo aumenta con la presión parcial de hidrógeno en la región de valores de x_{BD}^{L} donde el BD se encuentra en exceso frente al H₂.



Figura 7.15a. N_{BD}^{W} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} = 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².



Figura 7.15b. N_{BD}^{s} y N_{BD}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} = 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².

A fin de estudiar el efecto de la presión parcial de H_2 en la selectividad se ha graficado en la Figura 7.16a el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t en función de x_{BD}^L , para las tres presiones parciales, 1, 3 y 5 Kg/cm². A bajas fracciones molares del BD en el seno del líquido, x_{BD}^L , el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t aumenta con la presión parcial de hidrógeno. Este comportamiento radica en que, como se analizó recientemente, en dicha región de valores de x_{BD}^L , el flujo total del BD, N_{BD}^t , permanece constante con la presión parcial de hidrógeno, mientras que el flujo total del 1BE, N_{1BE}^t , aumenta.

En cambio, a valores más altos de x_{BD}^{L} el flujo del BD, N_{BD}^{t} , también aumenta con la presión parcial de hidrógeno, con lo cual el cociente N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} no presenta una tendencia marcada con la p_{H2} . Esta región del gráfico se muestra en la Figura 7.16b.

No obstante, cabe resaltar que es mayor la región de valores de x_{BD}^{L} , para los cuales el cociente N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} aumenta con la presión parcial de hidrógeno, con lo cual, resulta esperable, que el aumento de la presión parcial del H₂ deteriore la selectividad. Este comportamiento se comprobará en el Capítulo siguiente.

Por último se analiza en la Figura 7.17a y b el cociente el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t para una velocidad mayor a la del caso base, $v_L=5 \ 10^{-3}$ m /s. Para este caso, N_{1BE}^t / N_{BD}^t aumenta con el aumento de la presión parcial de hidrógeno en todo el rango de valores de x_{BD}^L .

Para interpretar este resultado, recordemos los obtenidos en el Capítulo 6, donde no existía una zona seca de la pastilla. En esa situación, el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t siempre aumentaba con la presión parcial de hidrógeno, dado que en la región donde el flujo del BD aumenta con la misma (BD en exceso) el flujo del 1BE resulta nulo. El comportamiento no monótono de N_{1BE}^t / N_{BD}^t con la presión parcial surge al existir la zona seca, ya que en ese caso el flujo total del 1BE es no nulo. Al aumentar la velocidad superficial del líquido, disminuye el aporte de la zona seca al flujo total del 1BE, dado que disminuye la fracción de área seca de la pastilla, y por ende el comportamiento de N_{1BE}^t / N_{BD}^t se asemeja al correspondiente a la zona mojada.



Figura 7.16a. N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} , 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².



Figura 7.16b. (Zoom de la Figura 7.16a) N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para tres valores de la presión parcial de hidrógeno, p_{H2} = 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².



Figura 7.17a. N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para $v_{L}=5 \ 10^{-3}$ m/s, y $p_{H2}=1$, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².



Figura 7.17b. (Zoom de la Figura 7.17a) N_{BD}^{t} / N_{1BE}^{t} en función de x_{BD}^{L} , para $v_{L}=5$ 10⁻³ m/s, y $p_{H2}=$ 1, 3 (caso base) y 5 Kg/cm².

El efecto de la zona seca siempre resulto perjudicial en cuanto a la selectividad del sistema, dado que contribuyó a incrementar la reacción del 1BE, al no existir situaciones para las cuales el hidrógeno se encuentre en defecto con respecto al BD, e incluso ser escasas las situaciones para las cuales el 1BE se encuentre en exceso en dicha zona. Por lo tanto, se analizará en la siguiente sección la importancia de la zona seca cuando los componentes son menos volátiles.

7.6.4 EFECTO DE LA VOLATILIDAD DE LOS HIDROCARBUROS

Para estudiar el efecto de la volatilidad de los hidrocarburos se empleó un sistema análogo al anterior donde los C_4 fueron remplazados por C_6 . Esto es, el nuevo sistema está compuesto por 1-hexeno (1HE), 1,3-hexadieno (HD) y n-hexano.

En la Figura 7.18 se muestran los cocientes $N_{1HE}^t / N_{HD}^t y N_{1BE}^t / N_{BD}^t$, en función de la fracción molar del HD en el seno del líquido, x_{HD}^L , y del BD en el seno del líquido, x_{BD}^L , respectivamente para el caso base. Como se observa, el comportamiento es semejante al obtenido con el sistema de C₄, pero los valores del cociente N_{1HE}^t / N_{HD}^t son menores que N_{1BE}^t / N_{BD}^t .

Para interpretar los resultados se grafica en la Figura 7.19 la fracción del flujo de la especie i en la zona seca con respecto al flujo total de la misma (esto es en la zona seca y mojada), donde i=BD, HD, 1BE y 1HE, en función de x_{HD}^{L} para los $C_{6'}$ y de x_{BD}^{L} para los C_{4} . Los resultados alcanzados muestran que el peso de la zona seca para las reacciones del HD y 1HE es considerablemente menor al correspondiente a las reacciones del BD y 1BE. Lógicamente, el efecto de la zona seca es más pronunciado cuanto más volátiles son las especies reactivas.



Figura 7.18 N_{1BE}^t / N_{BD}^t , y N_{1HE}^t / N_{HD}^t en función de x_{BD}^L , para $v_L=1 \ 10^{-3}$ m/s y $p_{H2}=3$ Kg/cm².



Figura 7.19. $(1-f_w)N_{1BE}^s/N_{1BE}^t$, $(1-f_w)N_{1HE}^s/N_{1HE}^t$, $(1-f_w)N_{BD}^s/N_{BD}^t$ y $(1-f_w)N_{HD}^s/N_{HD}^t$ en función de x_{BD}^L y x_{HD}^L .

7.7 EFECTO DE LA ESTIMACIÓN DEL ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-VAPOR

Como se comentó anteriormente, se analizó la influencia en la velocidad de reacción observada de la estimación del área interfacial líquido-vapor. Para tal efecto se grafica en la Figura 7.20 el flujo total del 1BE y del BD, así como también el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t , empleando el área calculada según la sección 7.4.2 y también el área calculada con la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b), para las condiciones definidas como caso base.

El área líquido-vapor calculada geométricamente, mediante la ecuación (14), es mayor que la estimada con la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b) (Tabla 7.3). En consecuencia, los flujos totales del BD y 1BE resultan mayores al ser estimados empleando el área del modelo geométrico (sección 7.4.2), debido a que la mayor área permite una mayor vaporización de los mismos, y por ende, aumentan los flujos en la zona seca. El incremento es mayor en el caso del flujo del 1BE puesto que el mismo se encuentra presente en mayor proporción.

Como resultado, a pesar que el cociente N_{1BE}^t / N_{BD}^t es mayor cuando el área líquido-vapor se calcula con el modelo geométrico, no presentan una diferencia significativa en ambos casos para los fines del análisis. Por consiguiente, se decidió emplear en los cálculos realizados en el presente Capítulo el área interfacial líquido-vapor obtenida mediante la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b).



Figura 7.20. N_{BD}^{t} , N_{1BE}^{t} y N_{1BE}^{t} / N_{BD}^{t} , calculados con la ecuación (14) y con la correlación de Fukushima y Lusaka (1977), en función de x_{BD}^{L} .

7.8 CONCLUSIONES

Se estudió el efecto de la zona seca en la selectividad del proceso de hidrogenación selectiva de un corte de $C_{4'}$ presentado en el Capítulo 3.

Debido a la baja volatilidad relativa del BD, junto a las resistencias a la transferencia de masa que presenta dicha especie en la fase gaseosa la cantidad del mismo que vaporiza y se transfiere hacia los poros de la zona seca es muy pequeña, como consecuencia la contribución de la zona seca en el flujo total del BD es escasa. A raíz de esto, el efecto de inhibición que ejerce el BD sobre las reacciones del 1BE resulta menor, y adicionado al hecho que en dicha zona siempre existe H₂ disponible para consumir al 1BE, conlleva a que los flujos del 1BE resulten importantes en la zona seca de la pastilla.

Por consiguiente, los resultados alcanzados permiten inferir que la presencia de una zona seca en la pastilla catalítica es desfavorable desde el punto de vista de la selectividad, ya que en la misma se llevan a cabo principalmente las reacciones del 1BE. Por otra parte, se estudió el efecto del caudal de gas encontrando que al aumentar el mismo aumenta la incidencia de la zona seca en el consumo del 1BE, con lo cual se deteriora la selectividad. En yuxtaposición, al aumentar la velocidad superficial de líquido disminuye el cociente N_{BD}^t/N_{1BE}^t , en consecuencia se beneficia la selectividad. Este comportamiento se debe, a que por un lado al aumentar la velocidad superficial del líquido aumenta la fracción del área externa mojada de la pastilla y además, disminuyen las resistencias a la transferencia de materia externa que, como se analizó en el Capítulo 6, son perjudiciales para la selectividad.

En adición, se estudió el efecto de la presión parcial de H_2 encontrando que si bien al aumentar la misma aumenta el flujo del BD en la zona mojada de la pastilla, resulta más importante el aumento del flujo del 1BE en la zona seca. Por consiguiente, resulta esperable, que el aumento de la presión parcial del H_2 deteriore la selectividad. Este comportamiento se comprobará en el Capítulo siguiente.

Finalmente, se estudió el efecto de la zona seca al emplear compuestos menos volátiles, encontrando que, lógicamente, la contribución de la zona seca en el flujo del BD y 1BE disminuye.

Como conclusión final, la existencia de una zona seca de la pastilla siempre resulta perjudicial en cuanto a la selectividad del sistema, puesto que, como se ha analizado, el efecto de la misma es doblemente perjudicial, ya que contribuye muy poco en la hidrogenación del BD, y, adicionalmente, incrementa notoriamente el consumo del 1BE.

PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO ALTERNATIVO DEL PROCESO DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

B.1 PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO ALTERNATIVO

Como se comentó en el Capítulo 7 se empleó un procedimiento de cálculo alternativo para resolver los flujos en la superficie de la zona seca cuando la fracción molar del BD en la misma resulta casi despreciable. La variante en el procedimiento de cálculo alternativo radica en considerar que la disminución de la fracción molar del H₂ en el interior de la pastilla por el consumo del BD es despreciable, con lo cual se asume: $x_{H2,I} \approx x_{H2,S}^{s}$. De esta manera, la fracción molar del BD en la superficie seca de la pastilla queda determinada.

El algoritmo conserva la estructura descrita en el Capítulo 7, a excepción de que no posee el caso 1, donde el H_2 está en defecto frente al BD, y como se comentó la fracción molar del BD en la superficie deja de ser una incógnita.

En consecuencia, para resolver el sistema se supone un dado valor de la fracción molar líquida del H₂ en la zona seca: $x_{H2,5\ sup}^{s}$. Considerando, inicialmente, que el 1BE se encuentra en exceso (caso 2), y dado que $x_{H2,1} \approx x_{H2,5}^{s}$, los flujos de hidrogenación e hidro-isomerización del 1BE, $N_{1BEhidro}^{s}$ y N_{1BEiso}^{s} , respectivamente, quedan determinados, y se calculan con las ecuaciones (38) y (27), respectivamente del Capítulo 3. Para verificar la suposición realizada de 1BE en exceso se debe comprobar la inecuación (A53b) del Apéndice A del Capítulo 3. Si esta condición no se verifica, el H₂ es el reactivo en exceso (caso 3). En este caso, se debe resolver la ecuación (A41) del Apéndice A del Capítulo 3 reemplazando la incógnita $x_{H2,I}$ por $x_{H2,II}$. Una vez calculada $x_{H2,II}$, y con $x_{H2,I} \approx x_{H2,S}^{s}$, se obtiene $N_{1BEhidro}^{s}$ y N_{1BEiso}^{s} mediante las ecuaciones (A49) y (A36) del Apéndice A del Capítulo 3, respectivamente. Luego, $N_{1BE}^{s} = N_{1BEhidro}^{s} + N_{1BEiso}^{s}$.

A pesar que N_{BD}^{s} ha sido considerado insignificante, debe calcularse el mismo para obtener el flujo de hidrógeno, N_{H2}^{s} . Para llevar a cabo el cálculo de N_{BD}^{s} se asume que la reacción de hidrogenación del BD es independiente de las demás

reacciones, con lo cual se utiliza la formulación correspondiente a una única reacción de orden cero para el BD y de primer orden para el H_2 :

$$N_{BD}^{s} = \sqrt{2D_{BD}C_{TL}k_{BD}x_{H2,S}^{s}x_{BD,S}^{s}}$$
(B1)

Reemplazando la expresión de N_{BD}^{s} , ecuación (B1), en la ecuación (10) del Capítulo 7 con HC=BD, se obtiene:

$$K_{LVS}^{BD}C_{TL}(x_{BD}^{L} - x_{BD,S}^{s}) = \sqrt{2D_{BD}C_{TL}k_{BD}x_{H2,S}^{s}x_{BD,S}^{s}}$$

Con lo cual, para el valor supuesto de $x_{H2,S \ sup}^{s}$, se obtiene $x_{BD,S}^{s}$ y consecuentemente N_{BD}^{s} . Luego, $N_{H2}^{s} = N_{BD}^{s} + N_{1BEhidro}^{s}$.

Indiferentemente del reactivo en exceso, se reemplaza el valor calculado de N_{H2}^{s} en la ecuación (11) del Capítulo 7, a partir de resolución de la misma se obtiene $x_{H2,S}^{s}$. Cuando el valor supuesto de $x_{H2,S}^{s}$ coincidan con los calculados se habrá encontrado la solución del sistema.

El esquema de cálculo alternativo se empleó cuando la capacidad del sistema para transferir el BD desde el seno de la fase líquida a la superficie seca de la pastilla sea considerablemente menor que el máximo flujo de H_2 disponible para hidrogenar al BD, esto es:

$$K_{LVS}^{BD}C_{TL}x_{BD}^{L} \ll ((PH)^{-1}k_{GS}C_{TG}x_{H2}^{*} - K_{LVS}^{1BE}C_{TL}x_{1BE}^{L}).$$

Se corroboraron los resultados obtenidos con el presente esquema de cálculo alternativo, a partir de que los mismos verifiquen:

$$x_{H2,II} > 0.9 x_{H2,S}^{*s}$$
 (B2)

Cuando la desigualdad (B2) no se cumplió, se rechazaron los cálculos obtenidos con el esquema alternativo y se realizaron nuevamente los cálculos empleando el algoritmo desarrollado en el Capítulo 7.

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS ZONAS SECAS DE LA PASTILLA EN LA CONVERSIÓN DEL 1BE

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

8.1 INTRODUCCIÓN

En el presente Capítulo se cuantifica el efecto de las zonas de la pastilla con pobre irrigación de líquido, denominadas zonas secas, en el proceso de hidrogenación selectiva de C_4 . Con este fin, se evalúa el efecto de las zonas secas de la pastilla en la conversión del 1BE, siendo el mismo una medida directa de la selectividad del sistema.

Para llevar a cabo el análisis se modela matemáticamente la transferencia de masa en el reactor industrial descrito en el Capítulo 3, el cual opera isotérmicamente y a presión constante. El sistema es definido de manera completamente análoga a lo realizado en el Capítulo 7.

Asimismo, se estudia el efecto de la presión parcial de hidrógeno y los coeficientes cinéticos de las reacciones de hidro-isomerización e hidrogenación del 1BE, en la conversión del mismo.

8.2 SISTEMA DE ESTUDIO

El sistema de estudio corresponde al proceso de hidrogenación selectiva de un corte de C₄ detallado en el Capítulo 7. Para el reactor se emplearan las mismas propiedades del sistema y condiciones operativas que las definidas en la Tabla 7.1 del Capítulo anterior, a excepción de la velocidad superficial de líquido, la cual para el caso base corresponderá al valor de 5 10⁻³ m/s.

La transferencia de masa entre la fase líquida y gaseosa es representada con el modelo formulado en el Capítulo 7. Los parámetros del mismo se evalúan con las correlaciones detallas en la Tabla 7.2 del Capítulo 7. El área interfacial líquido-vapor se estimó mediante la correlación de Fukushima y Kusaka (1977b).

La corriente líquida de entrada está compuesta por un 2% de BD y 20% de 1BE. Las restantes especies corresponden, principalmente, a 2-butenos y n-butano. Dado que el propósito del proceso de hidrogenación selectiva es reducir la cantidad de BD a 10 ppm, el reactor operará con un tiempo de residencia tal que permita alcanzar dicho objetivo.

8.3 DESARROLLO DEL MODELO DEL REACTOR

El reactor opera adiabáticamente y, aunque hay una elevación de temperatura, la misma no es significativa, especialmente atento al objetivo de este estudio y por lo tanto se considera que la temperatura se mantiene uniforme a lo largo del reactor (Bressa y col., 1998). En la práctica, para una composición y caudal de alimentación dados del corte de C_4 , el caudal de H_2 debe ser sólo algo mayor que el requerimiento estequiométrico necesario para eliminar completamente las impurezas. Con estas condiciones, la existencia de la fase vapor se verifica solamente entre la entrada y una cierta longitud del reactor. En este tramo del reactor la fracción molar del H_2 en la fase líquida es prácticamente no es suficiente para sustentar la existencia del vapor y las reacciones de hidrogenación se llevarán a cabo con la cantidad de hidrógeno ya absorbida en la fase liquida. Sin embargo, la extinción de la fase vapor se produce a una altura del lecho cercana a la necesaria para lograr los objetivos de pureza (Bressa y col., 1998).

No obstante, dado que el interés fundamental de este Capítulo es cuantificar el efecto de las zonas secas de las pastillas, se simplificó el tratamiento del reactor considerando que el caudal de la fase gaseosa y la presión parcial de hidrógeno se mantienen constantes a lo largo del lecho.

Para la fase líquida se emplea el modelo de Flujo Pistón. El balance de materia en la fase líquida a lo largo del reactor para el BD está dado por:

$$-C_{TL} \frac{dx_{BD}^{L}}{d\theta} = f_{w} a_{P} k_{ls}^{BD} C_{TL} (x_{BD}^{L} - x_{BD,S}^{w}) + (1 - f_{w}) a_{P} K_{LVS}^{BD} C_{TL} (x_{BD}^{L} - x_{BD,S}^{s})$$
(1a)

siendo θ el tiempo de residencia, definido por $\theta = \frac{v_L}{z'}$, con z' representando la altura del reactor.

Las condiciones iniciales están dadas por:

$$x_{BD}^{L,o} = 2 \ 10^{-2};$$
 en $\theta = 0$ (1b)

En la formulación planteada en el Capítulo 3, la cual se emplea para resolver el proceso de difusión-reacción en el interior de la pastilla (Capítulo 7), se despreció la cantidad de 1BE generado por la hidrogenación del BD. Para tener una medida adecuada de la conversión del 1BE resulta conveniente estimar dicha cantidad.

Considerando que el BD puede hidrogenarse para dar 1BE, cis-2-buteno o trans-2-buteno, reacciones 1, 2 y 3, respectivamente de la Figura 3.1 del Capítulo 3, se define para cada posición del reactor y en cada zona de la pastilla:

$$N_{1BE}^{\text{prod},j} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} N_{BD}^j \qquad \text{con } j = w, s \qquad (2)$$

donde $\frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}$ es la selectividad local que determina que proporción del

BD se produce a 1BE. El valor de la misma se obtuvo de Alves (2009).

Por consiguiente, el balance de masa a lo largo del reactor para el 1BE en la fase líquida, teniendo en cuenta la cantidad de 1BE generada a partir de la hidrogenación del BD, ecuación (2), está dado por:

$$-C_{TL} \frac{dx_{1BE}^{L}}{d\theta} = f_{w} a_{P} C_{TL} \left[k_{1s}^{1BE} (x_{1BE}^{L} - x_{1BE,S}^{w}) - \frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2} + k_{3}} k_{1s}^{BD} (x_{BD}^{L} - x_{BD,S}^{w}) \right]$$
(3a)
+ $(1 - f_{w}) a_{P} C_{TL} \left[K_{LVS}^{1BE} (x_{1BE}^{L} - x_{1BE,S}^{s}) - \frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2} + k_{3}} K_{LVS}^{BD} (x_{BD}^{L} - x_{BD,S}^{s}) \right]$

con:

$$x_{1BE}^{L,o} = 2 \ 10^{-1};$$
 en $\theta = 0$ (3b)

Por otra parte, los balances de materia para el BD, 1BE e H_2 en la superficie externa mojada de la pastilla (zona mojada) están dados por las ecuaciones (8) y (9) del Capítulo 7:

$$k_{ls}^{HC}C_{TL}(x_{HC}^{L} - x_{HC,S}^{w}) = \ell \overline{r}_{HC}^{w}(x_{H2,S}^{w}, x_{BD,S}^{w}, x_{1BE,S}^{w}) \qquad \text{con HC=BD; 1BE.}$$
(4)

$$(P H)^{-1} K_{VLS} C_{TG} (x_{H2}^{V*} - x_{H2,S}^{w}) = \ell \overline{r}_{H2}^{w} (x_{H2,S}^{w}, x_{BD,S}^{w}, x_{1BE,S}^{w})$$
(5)

En adición, en la superficie externa de la pastilla en contacto con la corriente gaseosa (zona seca) los balances de materia del BD, 1BE e H_2 están dados por las ecuaciones (10) y (11) del Capítulo 7:

$$K_{LVS}^{HC}C_{TL}(x_{HC}^{L} - x_{HC,S}^{s}) = \ell \bar{r}_{HC}^{s}(x_{H2,S}^{s}, x_{BD,S}^{s}, x_{1BE,S}^{s}) \qquad \text{con HC=BD; 1BE.}$$
(6)

$$(P H)^{-1} k_{GS} C_{TG} (x_{H2}^{V*} - x_{H2,S}^{s}) = \ell \overline{r}_{H2}^{s} (x_{H2,S}^{s}, x_{BD,S}^{s}, x_{1BE,S}^{s})$$
(7)

Luego, la conversión del 1BE se define como:

$$\xi_{1BE} = \frac{x_{1BE}^{L, o} - x_{1BE}^{L}}{x_{1BE}^{L, o}}$$
(8)

8.4 **PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO**

El sistema de ecuaciones a resolver está dado por dos ecuaciones diferenciales, ecuaciones (1a) y (3a), con sus correspondientes valores iniciales, ecuaciones (1b) y (3b), y seis ecuaciones algebraicas, ecuaciones (4), (5), (6) y (7), donde las velocidades de reacción observadas de las especies en ambas zonas de la pastilla, seca y mojada, \overline{r}_i^j (con j=s, w, e i=BD, 1BE, H₂) se encuentran formuladas en el Capítulo 3, según sea el reactivo en exceso.

Para resolver las dos ecuaciones diferenciales ordinarias, ecuaciones (1a) y (3a), con sus correspondientes valores iniciales, ecuaciones (1b) y (3b), se empleó un procedimiento numérico basado en *numerical differentiation formulas (NDFs*). Para cada punto de integración las seis ecuaciones algebraicas, ecuaciones (4), (5), (6) y (7), se resuelven empleando el algoritmo de cálculo desarrollado en el Capítulo 7.

8.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Primeramente se analiza el efecto de las resistencias a la transferencia de materia externa en el perfil de la fracción molar del BD, x_{BD}^{L} , a lo largo del reactor. En la Figura 8.1 se ha graficado la fracción molar del BD en el seno del líquido, x_{BD}^{L} , en función del tiempo de residencia, θ (seg), para el caso donde no existen resistencias a la transferencia de materia externa y para una velocidad superficial del líquido de v_{L} = 2.97 10⁻² m/s, para la cual el mojado externo es del 100%. Como se ha analizado en los Capítulos 6 y 7, al existir resistencia a la transferencia de materia externa y como consecuencia, se requiere de un mayor tiempo de residencia para alcanzar una dada conversión del mismo.



Figura 8.1. x_{BD}^{L} en función del tiempo de residencia, θ (seg), sin resistencias a la transferencia de materia externa y para $v_L = 2.97 \ 10^{-2} \text{ m/s}$ (f_w=1).

Por otra parte, en la Figura 8.2 se grafica la conversión del 1BE, ξ_{1BE} (ecuación (8)), en función de las partes por millón del BD en el lecho, para los dos casos de

ji,

la Figura 8.1, sin resistencias a la transferencia de materia externa y con v_L = 2.97 10^{-2} m/s. En la Figura la abscisa corresponde de izquierda a derecha a la variación de la cantidad de BD a lo largo del lecho.

Corroborando las conclusiones alcanzadas en los Capítulos 6 y 7, los resultados obtenidos muestran que la existencia de resistencias a la transferencia de materia externa perjudica la selectividad, ya que se incrementa la conversión del 1BE, ξ_{1BE} , de 5 a 30%, respectivamente, para alcanzar el requisito de pureza deseado (10 ppm de BD). Esto se debe a que si bien las resistencias a la transferencia de materia externa disminuyen los flujos de ambas especies, BD y 1BE, el BD ejerce menor efecto inhibitorio sobre las reacciones del 1BE.



Figura 8.2. ξ_{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, sin resistencias a la transferencia de materia externa y para $v_L = 2.97 \ 10^{-2} \text{ m/s}$ (f_w=1).

Por otra parte, se cuantifica el efecto de la existencia de una zona seca de la pastilla. En la Figura 8.3 se grafica x_{BD}^{L} en función del tiempo de residencia, θ (seg), para v_{L} = 2.97 10^{-2} m/s (f_w=1), v_{L} = 5 10^{-3} m/s (f_w=0.985), v_{L} = 5 10^{-3} m/s (considerando f_w=1) y v_{L} = 1 10^{-3} m/s (f_w=0.713).

Como se analizó recientemente, al disminuir la velocidad superficial del líquido disminuyen los flujos molares, y consecuentemente, aumenta el tiempo de residencia necesario para alcanzar los objetivos de pureza. Por otro lado, para analizar el efecto de la zona seca se comparan los perfiles de x_{BD}^{L} correspondiente a v_{L} = 5 10⁻³ m/s, cuya fracción de mojado es 0.985 y, también para v_{L} = 5 10⁻³ m/s pero asumiendo f_{w} =1. Como se observa en la Figura, la existencia de una zona seca de la pastilla no tiene un efecto apreciable en el consumo del BD, puesto que como se ha analizado en el Capítulo 7, la zona seca contribuye escasamente en el flujo de BD.

En cambio, para las perdidas del 1BE la presencia de la zona seca es sumamente perjudicial. En la Figura 8.4 se grafica la conversión del 1BE, ξ_{1BE} (ecuación (8)), en función de las partes por millón del BD en el lecho, para v_L = 2.97 10^{-2} m/s (f_w =1), v_L = 5 10^{-3} m/s (f_w =0.985) y v_L = 5 10^{-3} m/s (considerando f_w =1). Para la velocidad superficial de líquido de 5 10^{-3} m/s (f_w =0.985) la conversión del 1BE es 46%. Sin embargo, si se desprecia la presencia de la zona seca, es decir se adopta f_w =1, la conversión del 1BE pasa a ser 40%. Por consiguiente, una fracción seca de la pastilla del 1.5% incrementa la conversión del 1BE en aproximadamente un 15%. Estos resultados son consecuencia de los alcanzados en el Capítulo anterior, donde se ha concluido que la zona seca de la pastilla incrementa considerablemente el flujo del 1BE, dado que en la misma hay pequeñas cantidades del BD, por ende, es menor la inhibición del mismo hacia el consumo del 1BE.



Figura 8.3. x_{BD}^{L} vs. θ (seg), para v_{L} = 2.97 10^{-2} m/s (f_{w} =1), v_{L} = 5 10^{-3} m/s (f_{w} =0.985), v_{L} = 5 10^{-3} m/s (considerando f_{w} =1) y v_{L} = 1 10^{-3} m/s (f_{w} =0.713).



Figura 8.4. ξ_{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm de BD en el lecho, para $v_L = 2.97 \ 10^{-2} \text{ m/s}$ ($f_w = 1$), $v_L = 5 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ ($f_w = 0.985$) y $v_L = 5 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ (con $f_w = 1$).
Estos resultados son muy importantes de remarcar, dado que por un lado establecen una cota mínima en la velocidad superficial de líquido para la operación del reactor, puesto que no es adecuado que el reactor opere con eficiencias de mojado menores a la unidad debido al efecto nocivo de la zona seca en la conversión del 1BE. Por otro lado, determinan que aunque se trabaje con velocidades superficiales del líquido para las cuales el mojado externo sea del 100%, debe tenerse en cuenta que una mala distribución del líquido puede llegar a generar pequeñas zonas secas en las pastillas, con un consecuente deterioro en la selectividad. Una exacerbación de este comportamiento se obtiene para una v_L = 1 10⁻³ m/s, donde f_w =0.713. En la Figura 8.5 se grafica la conversión del 1BE, ecuación (8), para v_L = 5 10⁻³ m/s y v_L = 1 10⁻³ m/s. Como se observa, la presencia de la zona seca conduce a un consumo casi total del 1BE, el cual no es compatible con los objetivos del proceso industrial.



Figura 8.5. ξ_{1BE} (ecuación (8)), en función de las partes por millón del BD en el lecho, para $v_L = 5 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ (f_w=0.985) y $v_L = 1 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ (f_w=0.713).

8.5.1 EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE HIDRÓGENO

En la Figura 8.6 se grafica x_{BD}^{L} en función del tiempo de residencia, θ (seg), para p_{H2} = 1, 3 y 5 Kg/cm², y v_{L} = 5 10⁻³ m/s (f_w=0.985). Respaldando las conclusiones alcanzadas en el Capítulo anterior, al disminuir la presión parcial de hidrógeno disminuye el flujo del BD, por consiguiente se requerirá de un mayor tiempo de residencia para lograr una dada conversión del BD.

Asimismo, en la Figura 8.7 se analiza el efecto de la presión parcial de hidrógeno en la selectividad, para lo cual se grafica ξ_{1BE} (ecuación (8)), en función de las partes por millón del BD en el lecho, para el caso sin resistencias a la transferencia de materia externa y tres presiones parciales de hidrógeno, p_{H2} = 1, 3 y 5 Kg/cm². También se ha graficado como valor de referencia la conversión del 1BE para v_L =2.97 10⁻² m/s (f_w =1) y p_{H2} = 3 Kg/cm². Como se observa en la Figura, la presión parcial de hidrógeno deteriora la selectividad, dado que, como se analizó en los Capítulos previos, incrementa el flujo del 1BE. Para p_{H2} = 1 Kg/cm², la conversión del 1BE resulta negativa, lo cual implica una producción neta del mismo.



Figura 8.6. x_{BD}^{L} vs. θ (seg), para $v_{L} = 5 \ 10^{-3}$ m/s (f_w=0.985) y p_{H2}=1, 3, 5 Kg/cm².



Figura 8.7. ξ_{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, sin resistencias externas con p_{H2} =1, 3, 5 Kg/cm², y para v_L = 2.97 10⁻² m/s (f_w=1) con p_{H2} = 3 Kg/cm².

En adición, en la Figura 8.8 se muestra ξ_{1BE} (ecuación (8)), en función de las partes por millón del BD en el lecho, para $v_L=5 \ 10^{-3}$ m/s y tres presiones parciales de H₂, $p_{H2}=1$, 3 y 5 Kg/cm². En este caso, el efecto de la presión parcial de H₂, sumado al efecto de las resistencias a la transferencia de materia externa y la presencia de una zona seca en la pastilla, conlleva a que la conversión del 1BE, ξ_{1BE} , sea del orden del 70% para $p_{H2}=5 \ \text{Kg/cm}^2$.



Figura 8.8. ξ_{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, para $v_L = 5 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ ($f_w = 0.985$) y $p_{H2} = 1$, 3, 5 Kg/cm².

En la Figura 8.9 se grafica la conversión del 1BE, ξ_{1BE} (ecuación (8)), en función de las partes por millón del BD en el lecho, para $v_L = 1 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ con $p_{H2}=1 \ \text{Kg/cm}^2$ y $v_L = 5 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ con $p_{H2}=3 \ \text{Kg/cm}^2$. De los resultados presentados en la Figura se puede concluir que cuando la fraccion seca de la superficie externa de la pastilla es considerable, aún una disminución en la presión parcial de hidrógeno no ocasiona mejoras sustanciales en la selectividad, ratificando que velocidades superficiales de líquido para las cuales la eficiencia de mojado sea menor al





100% son inamisibles para la operación del reactor, independientemente de las demás condiciones operativas.

Figura 8.9. ξ_{1BE} (ecuación (8)) vs. ppm del BD en el lecho, para $v_L = 5 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ ($f_w = 0.985$) con $p_{H2} = 3 \text{ Kg/cm}^2 \text{ y } v_L = 1 \ 10^{-3} \text{ m/s}$ ($f_w = 0.731$) con $p_{H2} = 1 \text{ Kg/cm}^2$.

8.5.2 EFECTO DE LOS COEFICIENTES CINÉTICOS

En esta sección se analiza el efecto de los coeficientes cinéticos de las reacciones de hidro-isomerización e hidrogenación del 1BE, k_{iso} y k_{1BE} , respectivamente, en la conversión del mismo. En la Figura 8.10 se grafica ξ_{1BE} (ecuación (8)) en función de las partes por millón del BD en el lecho empleando un valor de k_{iso} correspondiente a un ¼ del caso base (k_{iso} =2.5 10⁴ mol/(s m³)) y también para un valor de k_{1BE} correspondiente a ¼ del caso base (k_{1BE} = 2.5 10⁶ mol/(s m³)).

Al modificar los coeficientes cinéticos de las reacciones del 1BE se obtienen distintos resultados en la conversión del mismo, pero no se afecta el consumo del BD.

La reacción de hidro-isomerización, como se comentó en el Capítulo 3, procede sin consumo de hidrógeno, mientras que la reacción de hidrogenación del 1BE depende linealmente de la fracción molar del H₂.

Al disminuir el coeficiente cinético de hidrogenación del 1BE (k_{1BE} = 2.5 10⁶ mol/(s m³)), se favorece la reacción de hidro-isomerización, y a raíz de lo explicado recientemente, aumenta el flujo del 1BE, aumentando considerablemente la conversión del mismo. Resultados opuestos se obtienen cuando se disminuye el coeficiente cinético de hidro-isomerización.

Como conclusión, conviene emplear un catalizador que favorezca la reacción de hidrogenación frente a la de hidro-isomerización.



Figura 8.10. ξ_{1BE} (ec. (8)) vs. ppm del BD en el lecho, para el caso base, $k_{1SO} = 2.5 \ 10^4 \text{ mol}/(\text{s m}^3)$, y $k_{1BE} = 2.5 \ 10^6 \text{ mol}/(\text{s m}^3)$.

8.6 CONCLUSIONES

En el presente Capítulo se evaluó la incidencia de las zonas secas de la pastilla en la conversión del 1BE. Con este fin, se representó matemáticamente el reactor industrial, definido en el Capítulo 3, empleando las condiciones operativas, propiedades del sistema y datos cinéticos definidos en el Capítulo 7.

Fundamentado por las conclusiones alcanzadas en el Capítulo 6, se corroboró que las resistencias a la transferencia de materia externa resultan perjudiciales para la selectividad del sistema, dado que incrementan la conversión del 1BE. Asimismo, una disminución en la velocidad superficial del líquido, ocasiona una menor transferencia de materia externa, y en consecuencia, un aumento en la conversión del 1BE.

En adición, la presencia de las zonas secas de la pastilla resulta sumamente perjudicial en la selectividad. A una dada velocidad superficial del líquido, la existencia de un 1.5% del área externa de la pastilla seca incrementa la conversión en un 15% con respecto a un mojado externo completo. Adicionalmente, un mojado del orden del 70% conlleva a conversiones casi completas del 1BE, lo cual es inaceptable para los fines del proceso industrial. Esto determina que el reactor debe operar con velocidades superficiales de líquido para las cuales la eficiencia de mojado sea muy próxima al 100%.

Por otra parte, se analizó el efecto de la presión parcial del hidrógeno verificando que la conversión del 1BE aumenta considerablemente con la misma, coherentemente con los resultados de los Capítulos previos.

Por último, se estudio el comportamiento de la conversión del 1BE con los coeficientes cinéticos de las reacciones de hidro-isomerización e hidrogenación del 1BE, encontrando que la selectividad se ve favorecida cuando se reduce la hidro-isomerización del 1BE.

Los resultados alcanzados permiten inferir como conclusión final que la existencia de zonas secas de la pastilla perjudica notablemente la selectividad, resultando que para los propósitos del proceso industrial el reactor industrial debe necesariamente trabajar con eficiencias de mojado del 100%.

NOMENCLATURA

PARTE 1

DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN REACTORES TRICKLE-BED

NOMENCLATURA

a _{de}	área específica líquido dinámico-líquido estanco, a _{de} =A _{de} /V _L	m ⁻¹
a _{ds}	área específica líquido dinámico-sólido, a _{LS} =f _d a _P	m ⁻¹
a _{es}	área específica líquido estanco-sólido, $a_{LS} = f_e a_P$	m ⁻¹
a _{LS}	área específica líquido-sólido, $a_{LS} = f_w a_P$	m ⁻¹
a _{LV} .	área específica líquido-vapor, $a_{LV} = A_{LV}/V_L$	m ⁻¹
a _P	área específica, $a_{\rm P} = (S_{\rm P} / V_{\rm P})(1 - \varepsilon_{\rm L})$	m ⁻¹
A _{de}	área líquido dinámico-líquido estanco	m ²
A _{ds}	área líquido dinámico-sólido	m ²
A _{es}	área líquido estanco-sólido	m ²
C _k	concentración de la especie k	mol/ m ³
C _{k,e}	concentración en equilibrio de la especie k en el interior del catalizador	mol/ m ³
C _{TG}	concentración molar de la fase gaseosa	mol/m ³
C _{TL}	concentración molar de la fase líquida	mol/m ³
d _P	diámetro de pastilla	m
D _{eff}	coeficiente de difusión efectivo	m²/ s
D _L	coeficiente de dispersión axial	m²/ s
\mathcal{D}_{m}	coeficiente de difusión molecular	m²/ s
f _d	fracción de área de la pastilla mojada con el líquido dinámico	adimensional

f _e	fracción de área de la pastilla mojada con líquido estanco	adimensional
f _w	eficiencia de mojado externa	adimensional
g	aceleración de la gravedad	m/s ²
G	caudal másico del aire	kg/(m²s)
н	constante de Henry	atm ⁻¹
H _d	retención de líquido dinámica	adimensional
H _D	retención dinámica de drenaje	adimensional
H _e	retención estanca	adimensional
H_i	retención interna de líquido	adimensional
H,	retención total de líquido	adimensional
H _{te}	retención externa de líquido	adimensional
H,	retención residual de líquido	adimensional
k	coeficiente cinético	mol/(m ³ s)
k _{1BE}	coeficiente cinético de la reacción de hidrogenación de 1BE	mol/(m ³ s)
k _{BD}	coeficiente cinético de la reacción de hidrogenación de BD	mol/(m ³ s)
k _{by}	coeficiente cinético de la reacción de hidrogenación de BY	mol/(m ³ s)
k_{de}	coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico-líquido estanco	m/s
k _{di}	coeficiente de transferencia de masa líq. dinámico-interfase líq. dinámico/líq. estanco	m/s
\mathbf{k}_{ds}	coeficiente de transferencia de masa líquido dinámico-sólido	m/s

PARTE 1: DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN UN	NOMENCLATURA
REACTOR TRICKLE-BED	

k _{e,i}	coeficiente de transferencia de masa líq. estanco-interfase líq. dinámico/líq. estanco	m/s
k _{es}	coeficiente de transferencia de masa líquido estanco-sólido	m/s
k _{G,i}	coeficiente de transferencia de masa gas-interfase líquido/vapor	m/s
k _{GS}	coeficiente de transferencia de masa gas-sólido	m/s
k _{iso}	coeficiente cinético de la reacción de hidro-isomerización de 1BE	mol/(m ³ s)
$\mathbf{k}_{\mathrm{L,i}}$	coeficiente de transferencia de masa líquido -interfase líquido/vapor	m/s
k _{ls}	coeficiente de transferencia de masa líquido -sólido	m/s
k _m	coeficiente de transferencia de masa	m/s
k,	coeficiente cinético aparente	m/s
	W	
${ m K}_{ m eqk}$	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{,i}}{x_{k,i}}$	adimensional
K_{eqk}	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{,i}}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$	adimensional m ⁻¹
K_{eqk} ℓ M	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{,i}}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$ cantidad total de trazador inyectado	adimensional m ⁻¹ mol
K _{eqk} ℓ M Nc	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{,i}}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$ cantidad total de trazador inyectado número de contacto de las pastillas en el lecho	adimensional m ⁻¹ mol adimensional
K_{eqk} ℓ M Nc N _{1BE}	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{,i}}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$ cantidad total de trazador inyectado número de contacto de las pastillas en el lecho flujo molar total de 1BE	adimensional m ⁻¹ mol adimensional mol/(m ² s)
K_{eqk} ℓ M Nc N_{1BE} $N_{1BEhidro}$	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{,i}}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$ cantidad total de trazador inyectado número de contacto de las pastillas en el lecho flujo molar total de 1BE flujo molar correspondiente a la hidrogenación de 1BE	adimensional m ⁻¹ mol adimensional mol/(m ² s) mol/(m ² s)
K_{eqk} ℓ M Nc N_{1BE} $N_{1BEhidro}$ N_{2BE}	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{,i}}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$ cantidad total de trazador inyectado número de contacto de las pastillas en el lecho flujo molar total de 1BE flujo molar correspondiente a la hidrogenación de 1BE flujo molar total de los 2BE	adimensional m ⁻¹ mol adimensional mol/(m ² s) mol/(m ² s)
K _{eqk} ℓ M Nc N _{1BE} N _{1BEhidro} N _{2BE} N _{1BEiso}	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_i}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$ cantidad total de trazador inyectado número de contacto de las pastillas en el lecho flujo molar total de 1BE flujo molar correspondiente a la hidrogenación de 1BE flujo molar total de los 2BE flujo molar correspondiente a la hidro-isomerización de 1BE	adimensional m ⁻¹ mol adimensional mol/(m ² s) mol/(m ² s) mol/(m ² s)
K _{eqk} ℓ M Nc N _{1BE} N _{1BEhidro} N _{2BE} N _{1BEiso}	constante de equilibrio de la especie k, $K_{eqk} = \frac{k_{i}}{x_{k,i}}$ longitud característica, $\ell = V_p / S_p$ cantidad total de trazador inyectado número de contacto de las pastillas en el lecho flujo molar total de 1BE flujo molar correspondiente a la hidrogenación de 1BE flujo molar correspondiente a la hidrogenación de 1BE flujo molar correspondiente a la hidro-isomerización de 1BE	adimensional m ⁻¹ mol adimensional mol/(m ² s) mol/(m ² s) mol/(m ² s) mol/(m ² s)

N _{H2}	flujo molar total de H ₂	mol/(m ² s)
P _{H2}	presión parcial de hidrógeno	Kgf/cm ²
Р	presión total	atm
q	caudal volumétrico de la corriente de líquido	m ³ / s
r	velocidad de reacción observada	mol/(m ³ s)
r	velocidad de reacción	mol/(m ³ s)
r _P	radio de pastilla	m
S _P	superficie externa de la pastilla	m ²
ī	tiempo medio, ecuación (17) del Capítulo 4	S
t	variable temporal	
Т	temperatura	К
v	velocidad superficial	m/s
$\mathbf{V}_{G,i}$	velocidad intersticial del gas, $v_{Gi} = \frac{v_G}{\epsilon_L}$	m/s
$\mathbf{v}^{*}_{\mathrm{Gi}}$	velocidad intersticial del gas, $v_{Gi}^* = \frac{v_{Gi}}{1 - \beta_L}$	m/s
V _d	volumen de líquido dinámico	m ³
V _L	volumen del lecho catalítico	m ³
V _{mp}	volumen elemental de zona estanca	m ³
V _P	volumen de la pastilla	m ³
w _k	fracción molar en la fase vapor de la especie k	adimensional
х́ _к	para la especie k:	m ⁻¹
x _k	fracción molar en la fase líquida de la especie k	adimensional
x	parámetro de Lockhart-Martinelli, X= $\sqrt{\Delta P_L / \Delta P_G}$	adimensional

y _k	para la especie k: $y_k = x_k D_k / D_{H_2}$	adimensional
z'	coordenada axial en el reactor	m
Z	dirección de la normal a la superficie externa de la pastilla	m

LETRAS GRIEGAS

α	$\alpha = V_{mp}/V_d$	adimensional
β_D	saturación de líquido dinámica de drenaje	adimensional
β_L	saturación de líquido	adimensional
β_r	saturación de líquido residual	adimensional
ϵ_{L}	porosidad del lecho	adimensional
η	factor de efectividad	adimensional
φ	ángulo indicado en la Figura 4.5.	ο
κ _k	para la especie k: κ _k =k _k /(D _{H2} C _{TL})	m ⁻²
μ	viscosidad	Kg/(m s)
θ	tiempo de residencia medio	S
ρ	densidad	Kg/m ³
σ	tensión superficial	N/m ⁻¹
σ^2	varianza, ecuación (18a) del Capítulo 4	s ²
ξ_{1BE}	conversión de 1BE, $\xi_{1BE} = \frac{x_{1BE}^{L, o} - x_{1BE}^{L}}{x_{1BE}^{L, o}}$	adimensional

NÚMEROS ADIMENSIONALES

Da	Número de Damkohler	$Da = \frac{k_r d_P}{\mathcal{D}_m}$
Ga*	Número de Galileo modificado Ga	$\mathbf{a}^{*} = \frac{\mathbf{d}_{P}^{3} \rho_{L} \left[g \rho_{L} + (\Delta P / \Delta z) \right]}{\mu_{L}^{2}}$
h	Modulo de Thiele	$h = \ell \sqrt{\frac{r_{s}}{D_{eff}(C_{A,s} - C_{A,e})}}$
Re	Número de Reynolds	$Re = \rho v d_P / \mu$
Re	Número de Reynolds modificado	$\operatorname{Re}^{*} = \rho v d_{P} / (\mu \beta_{L})$
$\operatorname{Re}_{Gi}^{*}$	Número de Reynolds del gas modificado	$\operatorname{Re}_{Gi}^{*} = \rho_{G} v_{Gi}^{*} d_{P} / \mu_{G}$
Sc	Número de Schmidt	$Sc = = \mu / (\rho \mathcal{D}_m)$
Sh	Número de Sherwood	$h=k_m d_P/\mathcal{D}_m$
Sh [*]	Número de Sherwood modificado	$\mathrm{Sh}^{*} = \frac{\mathrm{k}_{\mathrm{de}} a_{\mathrm{de}} \mathrm{d}_{\mathrm{P}}^{2}}{(1 - \varepsilon_{\mathrm{L}})\mathcal{D}_{m}}$
Sh _{ls}	Número de Sherwood modificado	$\mathrm{Sh}_{\mathrm{ls}} = \frac{\mathrm{k}_{\mathrm{ls}} a_{\mathrm{de}} \mathrm{d}_{\mathrm{P}}^{2}}{(1 - \varepsilon_{\mathrm{L}}) \mathcal{D}_{m}}$

SUBÍNDICES

- i interfase
- S superficie de la pastilla

SUPERÍNDICES

C condición de contorno de concentración nula en la superficie de la pastilla
 d zona mojada dinámica de la pastilla

e	zona mojada estanca de la pastilla
L	seno de la fase líquida
N	condición de contorno de flujo constante en la superficie de la pastilla
0	condición de entrada al reactor
S	zona seca de la pastilla
V	seno de la fase vapor
w	zona mojada total de la pastilla

SIGLAS

1BE	1-Buteno
1HE	1-hexeno
BA	Butano
BD	1,3-Butadieno
ВҮ	1-Butino
cBE	cis 2-Buteno
HD	1,3-hexadieno
tBE	trans 2-Buteno

EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL



FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN UNA PASTILLA CATALÍTICA. ANÁLISIS DE ANTECEDENTES

PARTE 2

EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

9.1 INTRODUCCIÓN

En el presente Capítulo se resumen brevemente los antecedentes generales del problema de reacción difusión en una pastilla catalítica, a fin de sentar el propósito de esta línea de estudio. Primeramente, se describe el planteo general para una pastilla tridimensional de forma geométrica arbitraria. Se presenta el modelo unidimensional, denominado Cilindro Generalizado, propuesto por Datta y Leung (1985), que brinda una aproximación unidimensional de la ecuación de reacción-difusión en tres dimensiones. El modelo posee un único parámetro.

Luego, se analiza el comportamiento del problema de reacción-difusión a bajas velocidades de reacción, y se describe la propuesta de Mariani y col. (2003a) de emplear el desarrollo a bajas velocidades de reacción para ajustar el parámetro del modelo unidimensional Cilindro Generalizado. Conjuntamente, se muestran los resultados obtenidos por los autores.

9.2 ANTECEDENTES GENERALES

En general, para estimar la velocidad de reacción efectiva en pastillas catalíticas de forma cualquiera es necesario analizar el fenómeno de difusión-reacción en más de una dimensión espacial. El caso general es un problema 3D, mientras que las geometrías 2D son frecuentes, ya sea por una cuestión de simetría axial o en casos prácticos como los canales no circulares de los reactores monolíticos. Esta tarea puede presentarse como relativamente sencilla para el caso de una única pastilla y una única reacción química. No obstante, resulta claro que para los casos prácticos, como la simulación de un reactor (aun con una única reacción), es necesario evaluar la velocidad de reacción una cantidad importante de veces, del orden del centenar o millar, y para aplicaciones que requieren simulación recurrente, como las de optimización o diseño de una planta de procesos, los órdenes de magnitud pueden elevarse aún más. Si a esto se le suma el hecho de que, en general, deben analizarse sistemas de reacciones

múltiples, resulta evidente que los procedimientos de tipo numérico aplicados a más de una dirección espacial son una alternativa poco viable.

Ante esta situación una opción válida es el empleo de modelos que reduzcan la dimensión espacial del problema. Una primera aproximación fue propuesta por distintos autores algunos años atrás (*e. g.* Bischoff, 1965; Aris, 1965). Para una pastilla operando bajo fuertes efectos difusionales la velocidad de reacción efectiva no depende de la forma de la pastilla sino del cociente entre el volumen de la misma y el área externa permeable a los reactivos; esta magnitud es conocida como longitud efectiva de difusión o longitud característica, ℓ . Esto se debe a que la reacción se lleva a cabo en una delgada capa de catalizador, y por ende la curvatura local no tiene efecto. Bajo estas condiciones el factor de efectividad, considerando actividad catalítica uniforme, está dado por:

$$\eta_{\rm lim} = \frac{\mathcal{I}_1}{\Phi} \tag{1}$$

donde Φ es el módulo de Thiele e \mathcal{I}_1 es un factor adimensional que toma valores del orden de la unidad y solamente depende de la forma de la expresión cinética, el mismo será definido posteriormente. Las condiciones para las cuales resulta válida la ecuación (1) son denominadas *régimen límite*.

La Tabla 9.1 muestra las desviaciones (Δ) que se presentan en la estimación de la velocidad efectiva de reacción entre una pastilla cilíndrica catalítica comercial de relación altura/radio externo=1.6, cuya sección transversal se muestra en la Figura 9.1, y un cilindro circular sólido de relación altura/radio=1.7, ambas con el mismo valor de ℓ , para diferentes expresiones cinéticas. Las desviaciones Δ se definen por:

 $\Delta = \max_{\Phi} \left\{ \frac{|\eta_{10H} - \eta_{CC}|}{\eta_{CC}} \right\}, \text{ donde } \eta_{10H} \text{ y } \eta_{CC} \text{ corresponden a los factores de}$

efectividad de las pastillas catalíticas cilíndricas de diez agujeros (10H) y circular sólida, respectivamente.

Las expresiones cinéticas se expresan en función de la concentración del reactivo clave, C. Como se puede observar de la Tabla 9.1 las desviaciones (Δ) resultan importantes, y además, crecen para expresiones cinéticas no lineales, por lo cual justifican un esfuerzo tendiente a elaborar un modelo 1D que permita mejorar la precisión.

Tabla 9.1: Máximas diferencias relativas (Δ) entre un cilindro de diez agujeros (10H) de relación altura/radio externo=1.6 y un cilindro sólido circular de relación altura/radio=1.7.

 r (C)	C ²	С	C ^{1/2}	1 (si C>0)	36C/(1+5C) ²
Δ (%)	18	19	22	34	38



Figura 9.1. Sección transversal de una pastilla catalítica cilíndrica de diez agujeros (10H) de relación altura/radio externo=1.6.

9.3 PLANTEO DEL PROBLEMA DE DIFUSIÓN-REACCIÓN

Se formulará el problema de difusión-reacción en una pastilla catalítica porosa de forma arbitraria en tres dimensiones. En la Figura 9.2 se muestra un esquema de una pastilla 3D hipotética.

Se trabaja con una única reacción, para lo cual por medio de la estequiometría se puede plantear la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^{n} v_i A_i = 0 \tag{2}$$

donde n es el número de especies presentes en el sistema.



Figura 9.2. Esquema de una pastilla 3D hipotética

Las ecuaciones de continuidad de masa para las n especies son descriptas por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$(\nabla .N_i) = v_i a(\underline{x}) \pi(\underline{C}, T) \qquad i=1, 2, ..., n \qquad (3a)$$

mientras que la ecuación de continuidad de energía esta dada por:

$$(\nabla .\mathbf{q}) = (-\Delta \mathbf{H}) a(\underline{\mathbf{x}}) \pi(\underline{\mathbf{C}}, \mathbf{T})$$
(3b)

donde <u>x</u> es el vector posición, <u>x</u>=(x₁, x₂, x₃), <u>C</u> es un vector de las concentraciones de las n especies, es decir: <u>C</u>=(C₁, C₂,..., C_n), N_i son los flujos molares, q es el flujo de calor, (- Δ H) es el calor de reacción, y π es la velocidad de reacción. La actividad catalítica *a* es una función del vector de coordenadas espaciales <u>x</u>, y se encuentra normalizada acorde con:

$$\frac{1}{V_{\rm P}}\int_{V_{\rm P}}a(\underline{x})\,\mathrm{d}V=1$$

siendo V_P el volumen de la pastilla catalítica.

Se asume que la actividad en cada punto de la superficie externa de la pastilla catalítica, S_{p} , es no nula, pero no necesariamente uniforme.

Las ecuaciones constitutivas para los flujos molares y de calor, establecidas a partir del empleo de un determinado modelo de transporte pueden formularse en forma genérica como:

$$N_{i} = \sum_{k=1}^{n} \zeta_{ik}(\underline{C}, \underline{x}) \nabla C_{k} \qquad i=1, 2, \dots, n \qquad (4a)$$

$$q = \kappa(T, \underline{x}) \nabla T \tag{4b}$$

donde se ha asumido isotropía, por ende los coeficientes de transporte de materia, ζ , y la conductividad, κ , se expresan como escalares.

El sistema de ecuaciones resultante, ecuaciones (3), en general no puede desacoplarse, por lo cual debe resolverse el conjunto completo de ecuaciones junto con sus respectivas condiciones de contorno.

No obstante, una simplificación importante resulta cuando son válidas las relaciones algebraicas entre los flujos de masa individuales, y entre el flujo de masa y de calor, para las distintas especies:

$$\frac{N_i}{v_i} = \frac{N_j}{v_j}$$
(5a)

$$\frac{q}{\left(-\Delta H\right)} = \frac{N_i}{v_i} \tag{5b}$$

En bibliografía se demuestra (Burghardt, 1986; Stewart 1978) que las relaciones dadas por las ecuaciones (5) son válidas cuando se cumplen las siguientes restricciones:

a) Composición y temperatura uniformes en la superficie externa del catalizador:

$$C_i = C_i^s$$
 y $T = T^s$ en S_p ,

 b) Ecuaciones constitutivas para los flujos (modelo de transporte) intrínsicamente independientes de la posición dentro del catalizador, e isotrópicas como se mencionó anteriormente.

$$\zeta_{ik} = f(\underline{C})$$
 y $\kappa = f(T)$

Bajo estas condiciones las relaciones estequiométricas de los flujos en el interior del catalizador, ecuaciones (5), se mantienen independientes de la geometría del mismo, y del modelo de transporte empleado.

A partir de las ecuaciones (5) los flujos de todas las especies involucradas pueden ser expresados en términos de una especie clave A (por ej.: el reactivo limitante):

$$N_{j} = \frac{v_{j}}{v_{A}} N_{A}$$
 j=1, 2..., n-1 (6a)

$$q = (-\Delta H/\nu_A)N_A$$
(6b)

301

Escogido el modelo de transporte para expresar los flujos molares y de calor, ecuaciones (4a) y (4b), en términos de los gradientes de las variables de estado, las relaciones estequiométricas pueden ser integradas sujetas a las condiciones de contorno, pero independientes de las direcciones espaciales, de esta manera se logra relacionar las concentraciones de cada especie y la temperatura con la concentración de la especie clave, C_A . Para las condiciones de equilibrio químico, la concentración de equilibrio de A dentro del catalizador, C_A^e , puede ser evaluada.

El procedimiento descripto conduce a escoger una única variable de estado como variable independiente, la concentración de la especie clave, C_A , y expresar todas las restantes variables de estado en función de la misma. Por ende, la expresión cinética de la velocidad de consumo de A (π_A) puede también expresarse solamente en función de C_A . En condiciones de equilibrio químico π_A (C_A^e)=0.

En resumen, las expresiones estequiométricas (6) y las relaciones entre las concentraciones molares, derivadas de integrar las relaciones estequiométricas, permiten escribir:

$$N_{A} = -D(C_{A})\nabla C_{A}, \tag{7}$$

donde D es una función que depende únicamente de C_A . La ecuación (7) es independiente de la ecuación constitutiva empleada para el transporte de masa en el interior del catalizador.

En definitiva, tanto D como π_A dependerán de los valores de las variables de estado en la superficie externa de la pastilla, $\underline{C}^s = (C_1^s, C_2^s, ..., C_n^s)$ y T^s, y de los coeficientes de transporte determinados en las ecuaciones constitutivas. Efectuando la siguiente transformación de la variable de estado C_A :

$$Y = \frac{1}{\mathcal{J}_A} \int_{C_A^e}^{C_A} D(C_A) dC_A$$
(8a)

donde :

$$\mathcal{J}_{A} = \int_{C_{A}^{e}}^{C_{A}^{s}} D(C_{A}) dC_{A}, \qquad (8b)$$

se expresa el flujo molar de la especie A como:

$$N_{A} = -\mathcal{J}_{A} \nabla Y \,. \tag{9}$$

Consecuentemente $\pi_A = \pi_A$ (Y). Se define $r=r(Y) = \pi_A$ (Y)/ π_A^s , donde π_A^s corresponde al valor de π_A en la superficie externa de la pastilla catalítica, S_P . Por consiguiente, Y=1 y r(Y)=1 en la superficie externa de la pastilla. Y para las condiciones de equilibrio químico: Y=0; r(0)=0.

Las manipulaciones previas permiten transferir las complejidades estequiométricas y de transporte a la evaluación de la velocidad adimensional r(Y).

A fin de ejemplificar el procedimiento se emplea un modelo de transporte sencillo, para el cual los flujos molares y de calor están dados por:

 $N_i = -D_i \nabla C_i$; $q = k_{ef} \nabla T$; $con D_i y k_{ef}$ constantes.

A partir de integrar las relaciones estequiométricas, ecuaciones (6a) y (6b), empleando las definiciones de N_i y q, se obtiene:

$$C_{j} - C_{j}^{s} = \frac{D_{A}}{D_{i}} \frac{v_{j}}{v_{A}} (C_{A} - C_{A}^{s}); \qquad T - T^{s} = \frac{D_{A}}{k_{ef}} \frac{(-\Delta H)}{v_{A}} (C_{A} - C_{A}^{s})$$

donde: $\mathcal{J}_{A} = D_{A} (C_{A}^{s} - C_{A}^{e}); \qquad Y = \frac{(C_{A} - C_{A}^{e})}{(C_{A}^{s} - C_{A}^{e})} = \frac{(C_{j} - C_{j}^{e})}{(C_{j}^{s} - C_{j}^{e})}$

Con lo cual, se ha logrado expresar la temperatura y las concentraciones de las j especies restantes del sistema en función de la concentración de la especie clave A.

Finalmente, reemplazando la expresión del flujo de la especie A, ecuación (9) en el balance de conservación para dicha especie, ecuación (3a), y haciendo uso de la adimensionalización propuesta, ecuaciones (8a) y (8b), el balance de conservación para la especie A puede ser formulado como:

$$\nabla^{2}(\mathbf{Y}) = \frac{1}{\lambda^{2}} a(\underline{\mathbf{x}}) \mathbf{r}(\mathbf{Y}) \qquad \text{en } \mathbf{V}_{\mathbf{P}}$$
(10a)

 ∇^2 es el Laplaciano y λ , denominada como *escala global de reacción*, está definida por:

 $\lambda^2 = \mathcal{J}_A / \pi_A^{s}$

Se emplearán las siguientes condiciones de contorno:

$$Y=1 en S_P (10b)$$

$$\nabla Y=0$$
 en S_N (10c)

donde, como ha sido definido anteriormente, S_P es la superficie externa de la pastilla catalítica accesible a los reactivos, y S_N es una porción sellada de la superficie externa de la pastilla catalítica inaccesible para los reactivos, o bien una superficie sobre la que se establecen condiciones de simetría.

Adimenzionalizando las variables espaciales en la ecuación (10a) con la longitud característica, ℓ , junto con sus respectivas condiciones de contorno, ecuaciones (10b) y (10c), se obtiene:

$$\nabla^{*2}(Y) = \Phi^2 a(\underline{x}) \mathbf{r}(Y) \qquad \text{en } \Psi \qquad (11a)$$

$$Y=1 en \Pi_P (11b)$$

$$\nabla Y=0$$
 en Π_N (11c)

donde ∇^{*2} es el laplaciano en forma adimensional, y Φ el módulo de Thiele, definido por:

$$\Phi = \ell/\lambda = \ell \left(\pi_A^s / \mathcal{J}_A \right)^{1/2}$$
,
y Ψ , Π_P , Π_N son los dominios correspondientes a las coordenadas
adimensionales de V_P S_P y S_N, respectivamente.

Por último, el factor de efectividad queda definido mediante:

$$\eta = \frac{1}{V_{\rm P} \pi_{\rm A}^{\rm s}} \int_{S_{\rm P}} N_{\rm A}^{\rm s} dS = \frac{1}{\Psi} \int_{\Psi} ra(\underline{x}) d\Psi$$
(11d)

donde N_A^s es el flujo de la especie clave A en S_P .

9.4 MODELO UNIDIMENSIONAL (CILINDRO GENERALIZADO)

Datta y Leung (1985) propusieron una aproximación unidimensional de la ecuación de reacción-difusión en tres dimensiones para una pastilla catalítica de forma arbitraria, en contacto con un fluido de concentración uniforme.

El modelo unidimensional, denominado Cilindro Generalizado (CG), consiste en un sólido que permite el flujo difusivo de materia y calor en una única coordenada 0<z'<L, y presenta una sección transversal variable según:

$$S_{CG} = S_P \left(\frac{z'}{L} \right)^{\sigma} = S_P z^{\sigma}$$
(12)

donde z es la coordenada adimensional, z=z'/L. L es una longitud de difusión, y junto con el exponente de forma (σ) son los parámetros del modelo. La superficie externa de la pastilla esta dada en z=1, mientras que la condiciones de simetría se dan en z=0. En consecuencia, la sección transversal del modelo coincide exactamente con el área externa de la pastilla real ($S_{CG} = S_{P}$, en z=1).

Además, integrando S_{CG} , ecuación (12), sobre z, se obtiene el volumen del cuerpo del modelo:

$$V_{CG} = \int_0^L S_P \left(\frac{z'}{L}\right)^\sigma dz' = \frac{S_P L}{\sigma + 1},$$

que es definido igual al volumen de la pastilla catalítica real, V_P. Por lo tanto, se puede obtener la relación entre L y el exponente de forma:

$$\sigma = L/\ell -1 \tag{13}$$

La longitud característica, ℓ , resulta la misma para el modelo CG que para la pastilla catalítica real. Por consiguiente, se garantiza que el modelo CG reproduzca el comportamiento de la pastilla catalítica real a altos módulos de Thiele, de acuerdo al análisis de Aris (1965) y Bischoff (1965), ecuación (1).

Aplicando el modelo GC al caso de una reacción única, empleando la variable Y como una concentración adimensional del reactivo clave A, y restringiendo el análisis al caso de actividad catalítica uniforme (*a*=1), la ecuación de reacción-difusión resulta:

$$z^{-\sigma} \frac{d}{dz} \left(z^{\sigma} \frac{dY}{dz} \right) = (1+\sigma)^2 \Phi^2 r(Y)$$
(14)

Se usan las siguientes condiciones de contorno:

Y=1, en z=1;
$$dY/dz=0$$
, en z=0.

Puesto que la longitud característica, ℓ , del modelo CG y de la pastilla real es la misma, el módulo de Thiele será el mismo en ambos casos.

En general, el factor de efectividad para el modelo CG se expresa como:

$$\eta^{GC} = (1+\sigma) \int_0^1 r \ z^{\sigma} dz \,. \tag{15}$$

Es importante resaltar que el modelo GC se reduce exactamente a una placa plana para $\sigma=0$, a un cilindro circular infinitamente largo para $\sigma=1$ y a una esfera para $\sigma=2$. Por lo cual en estos casos el modelo CG admite una solución exacta. El límite inferior del parámetro σ , para el cual tiene aplicabilidad el modelo GC, es $\sigma=-1$, como resulta evidente, de la relación (13), ya que L es siempre positiva.

El nombre adoptado para el modelo unidimensional, *i. e. cilindro generalizado*, se debe a que para una reacción única de primer orden el factor de efectividad puede ser expresado generalizando la expresión de un cilindro circular sólido de altura infinita (Datta y Leung, 1985),

$$\eta^{CG}(\Phi) = \frac{1}{\Phi} \frac{I_{\left(\frac{\sigma+1}{2}\right)}\left[(\sigma+1)\Phi\right]}{I_{\left(\frac{\sigma-1}{2}\right)}\left[(\sigma+1)\Phi\right]}$$
(16)

donde I_t[arg] es la función de Bessel modificada de orden t.

En el caso de expresiones cinéticas no lineales, para obtener el factor de efectividad se debe resolver numéricamente la ecuación (15), o emplear aproximaciones de η existentes en literatura (Keegan y col., 2003).

Datta y Leung (1985) definen la longitud de difusión (L) como la mitad del máximo espesor de la pastilla, donde el espesor de la pastilla es identificado como el espesor más pequeño de las tres dimensiones. Luego, mediante la ecuación (13) obtienen el exponente de forma (σ). El modelo fue probado para una expresión cinética de primer orden, empleando tres formas geométricas de altura finita: un cilindro circular, y dos paralelepípedos, encontrando un error máximo del orden del 4%, para el rango entero de módulos de Thiele.

Posteriormente, Burghardt y Kubaczka (1996) utilizaron el análisis propuesto por Datta y Leung (1985), aplicándolo también para una expresión cinética de primer orden a anillos Raschig, obteniendo errores del orden del 6-7%, para determinadas relaciones de aspecto y módulos de Thiele. Para todas estas geometrías estudiadas el factor de potencia (σ) varia entre 0 y 2.

En conclusión, si bien el modelo CG es útil y versátil, los autores no brindan una clara indicación de cómo estimar la máxima longitud de difusión (L) para pastillas catalíticas con diferentes formas geométricas. Por ejemplo, para la pastilla catalítica cilíndrica de diez agujeros (10H) mostrada en la Figura 9.1, el parámetro L no resulta claramente definido. Además, si bien el error del modelo CG para las pastillas analizadas resultó menor al 7%, es deseable reducir tal error puesto que como se mostró en la Tabla 9.1 los errores crecen cuando se trabaja con expresiones cinéticas no lineales. A raíz de esto, Mariani y col. (2003a) propusieron un criterio sistemático para definir los parámetros del modelo CG para pastillas catalíticas de forma arbitraria, el cual se basa en ajustar el exponente de forma (σ) mediante la reproducción del comportamiento del problema de reacción-difusión a bajas velocidades de reacción. Asimismo, Keegan y col. (2005, 2006) propusieron un criterio alternativo, estableciendo que el modelo CG reproduzca el comportamiento asintótico de la pastilla real a altas velocidades de reacción. En la sección 9.5 se resume el criterio propuesto por Mariani y col. (2003a), mientras que en el Capítulo 10 se realiza una descripción más pormenorizada del criterio propuesto por Keegan y col. (2005, 2006).

Por otra parte, puesto que será necesario en una etapa posterior, se desarrollará una expresión en serie del factor de efectividad para el modelo CG válida a bajos valores de λ (altos Φ). Extendiendo el procedimiento desarrollado por Wedel y Luss (1980) para una esfera a cualquier valor de σ , y tomando los dos primeros términos de la serie, el factor de efectividad puede expresarse como:

$$\eta_{a\sin}^{GC} = \frac{\mathcal{I}_1}{\Phi} \left[1 - \frac{\mathbb{R}}{\Phi} \left(\frac{\sigma}{1 + \sigma} \right) \right]$$
(17a)

siendo:

$$\mathcal{I}(Y) = 2 \int_{0}^{Y} r(Y_0) dY_0;$$
 (17b) $\mathcal{I}_1 = [\mathcal{I}(1)]^{1/2};$ (17c)

$$\mathcal{I}_{2} = \frac{1}{\mathcal{I}_{1}} \int_{0}^{1} \left[\mathcal{I}(Y) \right]^{1/2} dY; \qquad (17d) \qquad \mathbb{R} = \mathcal{I}_{2} / \mathcal{I}_{1} \qquad (17e)$$

Asimismo, siguiendo un procedimiento análogo se obtiene una expresión en serie del factor de efectividad para el modelo CG válida a bajos valores del módulo de Thiele, Φ , (*e. g.*: Aris, 1975):

$$\eta_{\text{low}}^{\text{GC}} = 1 - r'(1) \left(\frac{\sigma + 1}{\sigma + 3} \right) \Phi^2$$
siendo r'(1) = $\frac{dr}{dY} \Big|_{Y=1}$
(18)

A modo de ilustración, se muestra en la Figura 9.3 la solución analítica del factor de efectividad en función del módulo de Thiele para una reacción de primer orden, en una pastilla catalítica esférica (σ =2):

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right]$$

Además, se muestra la aproximación en serie del factor de efectividad a altos módulos de Thiele, ecuación (17a), la cual para una cinética de primer orden (r=Y) y una pastilla esférica (σ =2) se reduce a:

$$\eta_{a \sin} = \frac{1}{\Phi} \left[1 - \frac{1}{3\Phi} \right].$$

Conjuntamente, se ha graficado la aproximación dada al emplear únicamente el primer término de la serie (*i. e.*: la aproximación válida para régimen límite, ecuación (1)).

De la misma manera, también se graficó la aproximación en serie del factor de efectividad a bajos módulos de Thiele, ecuación (18):

$$\eta_{\rm low}=1\!-\!\frac{3}{5}\Phi^2$$

Como se ha comentado, las propuestas de Mariani y col. (2003a) y Keegan y col. (2005, 2006) se basan en ajustar, para una dada forma geométrica, el parámetro σ del modelo CG, a partir del comportamiento del factor de efectividad a bajos y altos módulos de Thiele, respectivamente, con el fin de emplear el modelo CG para predecir el factor de efectividad en todo el rango de módulos de Thiele. Recordando que el modelo CG reproduce el comportamiento de la pastilla catalítica real a altos módulos de Thiele (donde $\eta \rightarrow 1/\Phi$), la estimación tendrá sus mayores errores a valores intermedios del módulo de Thiele.



Figura 9.3. Solución analítica del factor de efectividad, η , para una pastilla esférica (σ =2) y aproximaciones para bajos y altos módulos de Thiele, Φ .

9.5 COMPORTAMIENTO A BAJAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

El problema de reacción-difusión a bajas velocidades de reacción del reactivo limitante, A, se encuentra bien demostrado en bibliografía (*e.g.* Aris, 1975). Un análisis de perturbación realizado a partir de la ecuación (11a) sobre el parámetro Φ^2 , considerando que el mismo es pequeño, permite expresar la velocidad de consumo de A en la pastilla, \mathcal{R}_{low} , como:

$$\mathcal{R}_{low} = \pi_{A}^{s} \left[V_{P} - \left(\frac{\Phi}{\ell}\right)^{2} r'(1) \int_{V_{P}} a G dV + \left(\frac{\Phi}{\ell}\right)^{4} \left(r'(1)^{2} + \frac{1}{2}r''(1)\right) \int_{V_{P}} a G^{2} dV \right]$$
(19a)

donde r'(1)= $(dr/dY)_{Y=1}$, r''(1)= $(d^2r/dY^2)_{Y=1}$, y G es la solución de:

$$\nabla^2 \mathbf{G} = -a(\mathbf{x}), \qquad \text{en} \quad \mathbf{V}_{\mathrm{P}}$$
 (19b)

junto con las siguientes condiciones de contorno:

G=0 en
$$S_{P'}$$
; $\nabla_P G=0$ en S_N (19c)

Expresando la ecuación (19a) en términos del factor de efectividad, $\eta_{low} = \mathcal{R}_{low}/(\pi_A^s V_P)$:

$$\eta_{\text{low}} = 1 - \gamma r'(1) \Phi^2 + \beta \left[r'(1)^2 + \frac{1}{2} r''(1) \right] \Phi^4, \qquad (19d)$$

donde se ha definido:

$$\gamma = (\ell^2 V_P)^{-1} \int_{V_P} a \, G \, dV$$
 (19e); $\beta = (\ell^4 V_P)^{-1} \int_{V_P} a \, G^2 \, dV$ (19f)

La expresión (19d) posee un orden de truncación de Φ^6 , *i.e.* $\mathcal{O}(\Phi^6)$.

Es importante destacar que G no depende del parámetro Φ^2

Mariani y col. (2003a) se focalizaron en el análisis de la velocidad de reacción a bajos módulos de Thiele, asumiendo actividad catalítica uniforme, a=1, con el fin de obtener un criterio sistemático para la estimación del parámetro σ , exponente de forma, del modelo CG. Con tal objetivo, emplearon los primeros dos términos de la serie (19d),

$$\eta_{\rm low} = 1 - \gamma r'(1) \Phi^2 + \mathcal{O}(\Phi^4)$$
(20)

En consecuencia, a bajos módulos de Thiele el comportamiento geométrico del factor de efectividad es gobernado por γ .

Al imponer que el modelo CG reproduzca el comportamiento del factor de efectividad a bajas velocidades de reacción, la ecuación (18), correspondiente al factor de efectividad para el modelo CG a bajos valores del módulo de Thiele, debe coincidir con la ecuación (20), con lo cual obtuvieron la siguiente relación:

$$\gamma = \frac{\sigma + 1}{\sigma + 3} \tag{21}$$

Por ende, la ecuación (21) permite definir σ usando el valor de γ de la pastilla catalítica real.

Cabe recordar, que el modelo unidimensional CG también reproduce el comportamiento del factor de efectividad en el régimen límite, puesto que el único parámetro característico en tal región, ℓ , es el mismo para ambos, ecuación (1).

En resumen, el procedimiento propuesto implica resolver numéricamente la ecuación de Poisson, ecuación (19b) con a=1, para una pastilla catalítica de forma arbitraria, y luego, directamente a partir de la ecuación (19e) evaluar γ .
Los autores sugieren emplear el método "Boundary Element Method" (BEM), el cual permite obtener la solución de la ecuación de Poisson evaluando G y/o ∇_P G únicamente en el contorno del dominio, por lo cual se evita resolver el campo interno de concentración, y consiguientemente, se reduce el problema numérico a una dimensión.

Es importante resaltar que la evaluación de γ debe efectuarse una única vez para una dada forma geométrica de la pastilla catalítica. Asimismo, los autores desarrollaron una expresión aproximada de γ para pastillas cilíndricas de altura finita con sección transversal arbitraria. La precisión obtenida resultó compatible con la precisión de la resolución numérica. La aproximación requiere de la evaluación de γ para la sección transversal de la pastilla en análisis, es decir el valor de γ correspondiente a una pastilla catalítica con igual sección transversal pero altura infinita (γ_{∞}). En el trabajo se dan a conocer expresiones de γ_{∞} para varias formas geométricas típicas de la sección transversal, mientras que para formas geométricas no axisimétricas γ_{∞} debe ser calculado efectuando una resolución numérica bidimensional de la ecuación (19b), en tal caso el método BEM resulta convenientemente. En la Tabla 9.2 se muestran las expresiones de γ_{∞} publicadas en Mariani y col. (2003a) para formas geométricas típicas de la sección transversal.

Pastilla	Anillo Raschig (flujo interno y externo)	Cilindro Hueco (flujo externo)	Cilindro Hueco (flujo interno)	Paralele- pípedo	Cilindro siete agujeros	Cilindro multilobular
Sección trans- versal			b a	b a		a a
γ∞	$\frac{1}{2} \left[\frac{1+y^2}{(1-y)^2} + \frac{1+y}{(1-y)\ln y} \right]$	$\frac{1}{2} \left[\frac{1 - 3y^2}{q^2} - \frac{4y^4 \ln y}{q^3} \right]$ $(q = 1 - y^2)$	$\frac{y^2}{2} \left[\frac{y^2 - 3}{q^2} - \frac{4 \ln y}{q^3} \right]$ $(q = 1 - y^2)$	$\frac{(1+y)^2}{3} [1-\frac{1.155 \text{ y}}{(3+y^2)^{0.5}}]$ $(y \le 1) (**)$	0.318 (*) (c=a, y=1/5) 0.277 (*) (c=2a, y=1/7)	0.447 (*) (3 lóbulos, y=0.866) 0.490 (*) (4 lóbulos, y=0.707) 0.543 (*) (5 lóbulos, y=0.588)
$2\frac{\ell_{\infty}}{b}$	1 – y	$1 - y^2$	$\frac{1-y^2}{y}$	$\frac{y}{1+y}$	0.300, (y=1/5) 0.429, (y=1/7)	1.057, (y=0.866) 1.007, (y=0.707) 0.956, (y=0.588)

Tabla 9.2. Diferentes secciones transversales de pastillas; y=a/b; (*): valor obtenido con evaluación numérica, (**): expresión aproximada.

Finalmente, para todas las formas geométricas estudiadas, y empleando una expresión cinética de primer orden, el máximo error obtenido al emplear el modelo CG en todo el rango de módulos de Thiele, fue alrededor del 0.7%. El rango del módulo de Thiele en el cual se localiza el máximo error corresponde a valores intermedios de Φ , puesto que, como ya se ha explicado, los parámetros del modelo CG se han definido de manera tal que reproduzcan el comportamiento real a altos y bajos valores de Φ , $\Phi \rightarrow 0$ y $\Phi \rightarrow \infty$.

En conclusión, si bien el máximo error obtenido fue menor al 1%, no se han estudiado gran cantidad de formas geométricas de pastillas catalíticas comerciales, por lo tanto puede esperarse que el error crezca para formas geométricas más complejas. Asimismo, la obtención del parámetro γ para

régimen de bajas velocidades de reacción requiere la solución de una ecuación diferencial del tipo de Poisson para la pastilla real. En consecuencia, cobra importancia la necesidad de encontrar un procedimiento más sencillo para evaluar el exponente de forma, σ .

9.6 CONCLUSIONES

El objetivo del presente Capítulo estuvo focalizado en la descripción del problema de reacción-difusión para una pastilla tridimensional de forma geométrica cualquiera. Puesto que el problema posee más de una dimensión espacial los procedimientos de tipo numérico se tornan impracticables cuando se lleva a cabo la simulación de un reactor, a causa de la cantidad de evaluaciones requeridas. Con este motivo, resulta necesario el empleo de modelos aproximados que reduzcan la dimensión espacial del problema. Un opción interesante es el modelo adimensional propuesto por Datta y Leung (1985), denominado Cilindro Generalizado, el cual posee un único parámetro, σ . El modelo se reduce exactamente a una placa plana, un cilindro infinito o una espera para σ igual a 0, 1 y 2, respectivamente. Sin embargo, a pesar que los errores obtenidos con el modelo fueron menores al 7%, solo trabajaron con cuatro formas geométricas sencillas. Por otra parte, aunque el modelo es útil y versátil, los autores no proporcionan un criterio claro para estimar el parámetro del mismo.

Por otra parte, se obtuvo una expresión en serie del factor de efectividad para bajas velocidades de reacción. El segundo término de esta serie contiene un parámetro relacionado con la forma de la pastilla catalítica, γ . Mariani y col. (2003a) emplearon dicho parámetro para estimar directamente el parámetro del modelo unidimensional (σ). Estudiaron la aplicación del modelo CG a partir de estimar σ mediante el parámetro γ , para seis formas geométricas encontradas en pastillas comerciales, alcanzando errores del orden del 1%. No obstante, la obtención del parámetro γ requiere la solución de una ecuación diferencial del tipo de Poisson para la pastilla real. Debido a esto, cobra importancia la necesidad del encontrar un procedimiento má \mathfrak{s} sencillo para la evolución del parámetro del modelo CG (σ). Así como también, ampliar el estudio a una vasta cantidad de formas geométricas.

DESARROLLO DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN UNA PASTILLA CATALÍTICA A ALTAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

PARTE 2

EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

10.1 INTRODUCCIÓN

El presente Capítulo se focaliza en la descripción del comportamiento del problema reacción-difusión a altas velocidades de reacción desarrollado por Keegan y col. (2005, 2006). Dado que el mismo involucra un desarrollo matemático complejo se realiza una descripción detallada del mismo reemplazando detalles matemáticos por más información conceptual.

Posteriormente, se mostrará la utilización del modelo CG, ajustando su parámetro de forma, σ , a partir de reproducir su comportamiento a altas velocidades de reacción. Para lo cual, se revisan los resultados obtenidos previamente al emplear dicha metodología (Mariani y col., 2009a, 2008; 2003c).

10.2. COMPORTAMIENTO A ALTAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

El desarrollo del problema de reacción-difusión a altas velocidades de reacción llevado a cabo por Keegan y col. (2006, 2005) resulta considerablemente más complejo que el tratamiento realizado por Mariani y col. (2003a), tratado en el Capítulo 9, aunque la formulación final es considerablemente más sencilla que la evaluación del parámetro γ . Debido a esto, se realiza una descripción del mismo manteniendo las partes esenciales en la derivación matemática, pero tratando de intercambiar cierto número de detalles matemáticos por más detalles conceptuales.

Cuando la reacción catalítica es rápida, los reactivos podrán penetrar solamente una corta distancia desde la superficie externa hasta que la condición de equilibrio químico se alcance (*i. e.* $r\approx0$). Tal distancia, comúnmente denominada longitud de penetración, es pequeña en comparación con las dimensiones globales de la pastilla. Como se definió en el Capítulo 9, el régimen límite se presenta cuando la longitud de penetración en toda la superficie externa, S_p, es muy pequeña, y en consecuencia se vuelve independiente de la forma geométrica de la pastilla. En estas condiciones se puede escribir el flujo de transferencia de masa del reactivo clave A en cada punto de la superficie externa como:

$$N_{A,lim}^{s} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda_{s}} \mathcal{I}_{1}$$
(1)

donde $\lambda_s = \lambda / a_s^{1/2}$, (2)

siendo a_s el valor local de la actividad a en S_p . Además, como se definió anteriormente en las ecuaciones (17b) y (17c) del Capítulo 9, \mathcal{I}_1 es un factor adimensional que toma valores del orden de la unidad y solamente depende de la forma de la expresión cinética, r(Y):

$$\mathcal{I}_{1} = \left[2 \int_{0}^{1} r(Y_{0}) dY_{0} \right]^{1/2}$$

Se observa que reemplazando la ecuación (1) en la definición de η , ecuación (11d) del Capítulo 9:

$$\eta = \frac{1}{V_{\rm P} \pi_{\rm A}^{\rm s}} \int_{S_{\rm P}} N_{\rm A}^{\rm s} dS$$

y considerando actividad catalítica uniforme, se obtiene la expresión del factor de efectividad en régimen límite: $\eta_{\text{lim}} = \frac{\mathcal{I}_1}{\Phi}$, ecuación (1) del Capítulo 9.

A partir de la ecuación (1) y teniendo en cuenta el significado de \mathcal{J}_A , ecuación (8b) del Capítulo 9:

$$\mathcal{J}_{A} = \int_{C_{A}^{e}}^{C_{A}^{s}} D(C_{A}) dC_{A},$$

se infiere que λ_s , definido como la escala local de reacción, puede ser relacionado con la longitud de penetración. Por consiguiente, asumiendo que los valores de a_s no difieren en orden de magnitud de la unidad, se mantiene la noción de que λ determina el orden de magnitud de los valores de λ_s .

Para valores de λ bastantes más altos que los determinados por la ecuación (2), cuando los efectos de curvatura de la superficie externa, S_P, y los gradientes de actividad comienzan a ser significativos, y haciendo uso de los resultados para geometrías catalíticas con alto grado de simetría (por ej.: esfera, o cilindro circular infinitamente largo) es esperable que una expresión con la siguiente forma resulte cuantitativamente adecuada:

$$N_{A,a\sin}^{s} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda_{s}} \left[\mathcal{I}_{1} + \alpha_{1}\lambda_{s} \right]$$
(3)

donde α_1 dependerá de la forma de la expresión cinética r(Y), de la curvatura local de S_P y de la derivada local de la actividad, *a*, en la dirección normal a S_P.

A fin de hacer una analogía con los resultados previos, se observa que la ecuación (3) se corresponde con la expresión del factor de efectividad a altos módulos de Thiele ejemplificada en el Capítulo 9 para una esfera y cinética de primer orden:

$$\eta_{a\sin} = \frac{1}{\Phi} \left[1 - \frac{1}{3\Phi} \right].$$

La expresión entre corchetes en la ecuación (3) puede considerarse como una serie de potencias de λ_s . Luego, valores muy pequeños de λ_s (y consecuentemente de la longitud de penetración) conducirán a despreciar el siguiente término de la serie, esto es $\alpha_2 \lambda_s^2$. Las condiciones para las cuales resulta válida la ecuación (3) se denominan *régimen asintótico*.

Las etapas básicas necesarias para desarrollar una expresión del coeficiente α_1 para cualquier geometría de la pastilla catalítica serán expuestas en las siguientes sub-secciones.

El propósito final es obtener una expresión de la cantidad total de moles transferidos a través de S_P :

$$M_{a\sin} = \int_{S_p} N_{A,a\sin}^s dS$$
(4)

A fin de llevar a cabo el análisis se considera que la superficie externa de la pastilla catalítica está conformada por *regiones lisas*, las cuales están separadas por *aristas*. Una región lisa se define por una continuidad de la curvatura en los puntos que la componen. Se denota con N_s el número de regiones lisas y con N_w el número de aristas. Como ejemplo, dada una pastilla catalítica con forma de cilindro circular, la misma posee tres regiones lisas, dadas por la envolvente cilíndrica y las dos bases, y dos aristas circulares. Asimismo, un elipsoide o un toroide presentan una única región lisa y ninguna arista.

10.2.1 REGIONES LISAS

En la presente sub-sección se focaliza en una determinada región lisa de S_{P} , denominada S_{v} , con $1 \le v \le N_s$. Se considera un sistema de coordenadas tal que una de sus coordenadas, ξ_n , mide la distancia desde cada punto en S_v a lo largo de la dirección de la normal a S_v evaluada en un determinado punto. Luego, $\xi_n = 0$ en cada punto perteneciente a S_v . Además, el semieje positivo de ξ_n es definido hacia el interior del catalizador.

Keegan y col. (2005) demostraron que la elección de ξ_n es suficiente para definir un único sistema ortogonal 3D de coordenadas curvilíneas. Este sistema se escoge con la expectativa que solo una de las direcciones coordenadas, específicamente ξ_n , sea relevante al momento de determinar el flujo de las especies y de calor en S_v en el régimen asintótico.

Las otras dos coordenadas, ξ_a y ξ_b , resultan especificadas de manera tal que en $\xi_n=0$ parametrizan S_v a lo largo de las curvas coordenadas coincidentes con las líneas de curvaturas (una línea de curvatura es una línea en una dada superficie cuya dirección en cada punto es la dirección de una de las dos *curvaturas normales principales*, máxima o mínima, de la superficie). Los vectores unitarios en las direcciones de las coordenadas, para un punto arbitrario de una región lisa son esquematizados en la Figura 10.1. Para un dado valor positivo de $\xi_{n'}$, ξ_a y ξ_b parametrizan *superficies paralelas* a S_p en el interior del catalizador (Kreyszig, 1959).



Figura 10.1. Región lisa. Sistema de coordenadas

Reescribiendo la formulación obtenida para el balance de conservación de la especie A, ecuación (10a) del Capítulo 9:

$$\nabla^{2}(Y) = \frac{1}{\lambda^{2}} a(\underline{x}) r(Y) \qquad \text{en } V_{P} \qquad (5a)$$

junto a sus condiciones de contorno, ecuaciones (10b) y (10c) del Capítulo 9:

$$Y=1 en S_P (5b)$$

$$\nabla Y=0$$
 en S_N (5c)

y asumiendo que el mismo ha sido expresado en términos de las coordenadas curvilíneas definidas anteriormente, y considerando régimen asintótico, se concluye (Keegan y col., 2005) que para puntos pertenecientes a S_{v} , que están suficientemente alejados de cualquier arista (más específicamente a distancias mayores de unas pocas unidades de λ), los términos de la ecuación de balance conteniendo derivadas parciales de Y en las direcciones ξ_a y ξ_b pueden ser despreciados, debido a que contribuyen en la expansión de la ecuación de $N_{A,asin}^{s}$, ecuación (3), con términos de orden $\alpha_2 \lambda_5^2$, o de orden mayor. Luego, para dichos puntos la ecuación (5a) se reduce a:

$$\frac{d^2 Y}{d\xi_n^2} - \Upsilon_n \frac{dY}{d\xi_n} = \frac{1}{\lambda^2} a(\xi_n, \xi_a, \xi_b) r(Y)$$
(6a)

donde:

$$\Upsilon_{n} = \frac{\kappa_{a}}{1 - \xi_{n} \kappa_{a}} + \frac{\kappa_{b}}{1 - \xi_{n} \kappa_{b}}, \qquad (6b)$$

 $\kappa_a y \kappa_b$ son las curvaturas locales normales principales de S_v , dependientes de ξ_a , ξ_b . De acuerdo con la definición de la dirección del semieje positivo de ξ_n , en dirección hacia el interior del catalizador, κ_i (i=a ó b) en las ecuaciones (6a y b) serán positivas si el centro de curvatura cae en el interior del catalizador, y negativas en caso contrario.

La condición de contorno dada por la ecuación (5b) se convierte en:

Luego, definida la *coordenada adimensional* $\zeta = \xi_n / \lambda_s$, y reemplazando en la ecuación (6a):

$$\frac{d^2Y}{d\zeta^2} - \lambda_s \Upsilon_n \frac{dY}{d\zeta} = a^*(\zeta, \xi_a, \xi_b) \mathbf{r}(Y)$$
(7a)

donde $a_s = a(0, \xi_a, \xi_b)$, $a^* = a/a_s$ y (ya definida) $\lambda_s = \lambda/a_s^{1/2}$ A su vez, de la ecuación (6b):

$$\Upsilon_{n} = \frac{\kappa_{a}}{1 - \zeta \lambda_{s} \kappa_{a}} + \frac{\kappa_{b}}{1 - \zeta \lambda_{s} \kappa_{b}}$$
(7b)

Recordando que se ha asumido λ_s pequeño, el paso siguiente es identificar y mantener solamente aquellos términos de orden controlante y de segundo orden de magnitud en la ecuación (7a). A tal fin, resulta necesario introducir restricciones específicas para los valores locales de λ_s , requiriendo que λ_s sea suficientemente más pequeña que:

a) el espesor local del catalizador, d, en la dirección normal a S_{p} .

$$\lambda_{\rm s} \ll d$$
 (8a)

b) los radios principales de curvatura local, $R_i = \kappa_i^{-1}$ (i=a ó b):

$$\lambda_{s} \ll |R_{a}|, |R_{b}| \tag{8b}$$

c) la escala local de la variación normal de la actividad en $\xi_n=0$:

$$\lambda_{\rm s} \ll a_{\rm s}/a_{\rm s}' \tag{8c}$$

En la restricción (8c), $a'_{s} = (\partial a / \partial \xi_{n})_{\xi_{n}=0}$.

Bajo las condiciones (8b) y (8c) los efectos de curvatura y de variación de actividad resultarán relativamente débiles, permitiendo visualizar la situación descripta como la correspondiente a difusión-reacción en una placa plana de espesor d con actividad aproximadamente uniforme. Luego, dado que la condición (8a) establece un pequeño espesor de penetración (del orden de λ_s) respecto al espesor de la placa hipotética (d), es válido plantear que a partir de una cierta distancia desde la superficie se alcanzará el equilibrio químico, lo que matemáticamente resulta equivalente a estipular:

$$\zeta \rightarrow \infty, \qquad \qquad Y=0 \tag{9a}$$

A su vez de la ecuación (6c):

$$\zeta = 0,$$
 Y=1 (9b)

322

Las ecuaciones (9a) y (9b) son las condiciones de contorno adecuadas cuando se verifican las restricciones (8a), (8b) y (8c).

Nótese, a su vez, que en la práctica la condición de equilibrio, Y=0, se alcanzará aproximadamente en unas pocas unidades de la variable ζ , si se recuerda el significado de λ_s .

Si se tiene en cuenta que la variable Y está acotada por la unidad, se puede concluir que dentro del espesor de penetración las derivadas $d^2Y/d\zeta^2 y dY/d\zeta$ en la ecuación (7a), tendrán un orden de magnitud unitario, lo mismo que $a^* y$ r(Y). En consecuencia, el término que contiene ($\lambda_s \Upsilon_n$) en la ecuación (7a) posee menor orden de magnitud que los términos remanentes, lo que surge de la restricción (8b) junto a la ecuación (7b). Entonces, es posible evaluar Υ_n en S_v (ζ =0) en la ecuación (6b) y adoptarlo localmente como una constante:

$$\Upsilon_{n} \approx \Upsilon_{s} = \kappa_{a} + \kappa_{b} = \frac{1}{R_{a}} + \frac{1}{R_{b}}$$
(10a)

Por otro lado, la restricción (8c) permite aproximar a^* por una expansión lineal en ζ :

$$a^* \approx 1 + \lambda_s \frac{a'_s}{a_s} \zeta$$
 (10b)

Sustituyendo las ecuaciones (10a) y (10b) en la ecuación (7a):

$$\frac{d^2 Y}{d\zeta^2} - \lambda_s \Upsilon_s \frac{dY}{d\zeta} = \left[1 + \lambda_s \frac{a'_s}{a_s} \zeta \right] r(Y)$$
(11)

Como conclusión final, respaldándose en las restricciones (8a), (8b), y (8c), ambos términos proporcionales a λ_s en la ecuación (11) poseen menor orden de magnitud en comparación con los restantes términos. Bajo esta idea, se llevó a cabo un análisis de perturbación de la ecuación (11) y sus respectivas condiciones de contorno, ecuaciones (9a) y (9b), permitiendo evaluar los dos primeros términos del flujo local en S_v, mediante una expansión en λ_s (Keegan y col., 2005):

$$N_{A,a\sin}^{s} = -\frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda_{s}} \left(\frac{dY}{d\zeta} \right)_{\zeta=0} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda} \left[\mathcal{I}_{1} a_{s}^{1/2} - \lambda \mathcal{I}_{2} \left(\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{s} \right) \right]$$
(12a)

donde:

$$\mathcal{A}_{\rm s} = -\frac{a_{\rm s}'}{2a_{\rm s}} \tag{12b}$$

y recordando las definiciones del Capítulo 9, ecuaciones (17b), (17c) y (17d): $\mathcal{I}(Y) = 2 \int_{0}^{Y} r(Y_0) dY_0$ (12c)

$$\mathcal{I}_{1} = [\mathcal{I}(1)]^{1/2}$$
 (12d); $\mathcal{I}_{2} = \frac{1}{\mathcal{I}_{1}} \int_{0}^{1} [\mathcal{I}(Y)]^{1/2} dY$ (12e)

Comparando la ecuación (12a) con la ecuación (3), se obtiene: $\alpha_1 = \mathcal{I}_2(\Upsilon_s + \mathcal{A}_s)$. Finalmente, la ecuación (12a) puede ser integrada sobre la región genérica $S_v y$ luego sumar los resultados obtenidos para todas las regiones lisas, a fin de obtener la velocidad de consumo de A, M_{uncorr} , sobre la superficie externa total, S_p :

$$M_{uncorr} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda} \left[\mathcal{I}_{1} \int_{S_{P}} a_{s}^{1/2} dS - \lambda \mathcal{I}_{2} \int_{S_{P}} (\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{S}) dS \right]$$
(13)

La ecuación (12a) ha sido escrita de manera compacta, al extender la integración en toda la superficie S_{p} , pero en la práctica puede resultar más fácil llevar a cabo la integral en cada S_v y luego sumar los términos. Es importante resaltar que M_{uncorr} de la ecuación (13) puede ser lo suficientemente preciso aún cuando algunas de la restricciones locales, ecuaciones (8a-c), no se cumplan exactamente sobre algunas pequeñas porciones de S_p .

Puesto que la ecuación (12a) fue derivada al considerar que los puntos pertenecientes a S_v se encuentran lo suficientemente alejados de una arista y conjuntamente, la ecuación (13) se obtuvo al integrar indiscriminadamente sobre S_p , se debe llevar a cabo un análisis correctivo a fin de tener en cuenta las áreas cercanas a las aristas.

10.2.2 ARISTAS

En la Figura 10.2 se muestra una arista recta generada por la intersección de dos regiones lisas planas, I y II. Las líneas \mathcal{N}_{I} y \mathcal{N}_{II} se denominan *secciones normales*, correspondientes a las intersecciones de cada región lisa, I y II, con un plano Z normal a la arista en un punto arbitrario O. El ángulo entre ambas secciones normales es θ .

También se indica en la Figura 10.2 la longitud de penetración, χ , en el plano Z que alcanza el reactivo limitante cuando es transferido desde la región I, a distancias alejadas de la arista. Sin embargo, a distancias cercanas a la arista, la transferencia de masa se produce desde ambas regiones lisas, I y II, por lo cual existe una interacción. Consecuentemente, existirá una zona cercana a la arista en la cual la transferencia de masa deberá evaluarse considerando simultáneamente ambas regiones.

Si la arista es lo suficientemente larga y la actividad catalítica no varia demasiado a lo largo y alrededor de la arista, la velocidad de transferencia de masa en dicha zona puede ser evaluada resolviendo los balances de conservación en forma bidimensional, ignorando la componente del flujo en la dirección paralela a la arista. En esta sub-sección se considera esta suposición a fin de trabajar con una geometría sencilla, como la dada en la Figura 10.2, y derivar una expresión para corregir la ecuación (13). Luego, en la sub-sección 10.2.3, se discute la extensión de los resultados al caso más general.



Figura 10.2. Intersección de dos regiones planas

El balance general de conservación, ecuación (5a), para el plano Z en la Figura 10.2, usando coordenadas polares y asumiendo actividad catalítica uniforme, a_w , está dado por:

$$\frac{\partial}{\rho \partial \rho} \left(\rho \frac{\partial Y}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = r(Y); \quad \rho \ge 0, \ 0 \le \phi \le \theta$$
(14a)

donde ρ =R/ λ_w es la coordenada *adimensional* radial, R es la coordenada radial, φ es la coordenada angular y λ_w = λ / a_w ^{1/2} es la escala local de reacción en el plano Z.

Las condiciones de contorno suponiendo que N_I y N_{II} son lo suficientemente largas son:

Y=1,
$$en \varphi=0 y \varphi=\theta$$
, (14b)

Y=1, en
$$\rho=0$$
; Y=0 si $\rho \rightarrow \infty$ y 0< φ < θ (14c)

A distancias lejanas a la arista, el flujo en las secciones normales, N_{I} y N_{II} , corresponderá a la ecuación (12a) con $\Upsilon_{s} + A_{s} = 0$ y $\lambda_{s} = \lambda_{w}$,

$$N_{A,far}^{s} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda_{w}} \mathcal{I}_{1}$$

Asumiendo que las ecuaciones (14a, b y c) han sido resueltas y la derivada normal en $\varphi=0$, $\frac{1}{\rho}(\partial Y/\partial \varphi)_{\varphi=0}$, evaluada, el flujo local en la región I es expresado como:

$$N_{A,I}^{s} = -\frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda_{w}} \frac{1}{\rho} (\partial Y / \partial \phi)_{\phi=0}$$

Luego, la corrección local para el flujo en la región lisa I puede ser formulado como $\Delta N_A^s = N_{A,I}^s - N_{A,far}^s$:

$$\Delta N_{A}^{s} = -\frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda_{w}} \frac{1}{\rho} (\partial Y / \partial \varphi)_{\varphi=0} - \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda_{w}} \mathcal{I}_{1}$$
(14d)

Debido a la simetría, el mismo valor de ΔN_A^s corresponderá a la región lisa II. La corrección total por unidad de longitud de arista se obtiene al integrar (2 ΔN_A^s) sobre la variable R hasta un cierto valor R_o, suficientemente largo para que ΔN_A^s llegue a ser esencialmente nulo. Consiguientemente,

$$\frac{d(\Delta M_{a\sin})}{dW} = 2\int_{0}^{R_{\infty}} \Delta N_{A}^{s} dR = 2\lambda_{w}\int_{0}^{\infty} \Delta N_{A}^{s} d\rho$$

donde ΔM_{asin} es la corrección de la ecuación (13) para la arista considerada. La coordenada adimensional radial ρ ha sido introducida en el tercer término. En la práctica, los valores de ρ necesarios para que ΔN_A^s llegue a ser cero son de unas pocas unidades (el límite superior escogido como ∞ fue adoptado para brindarle generalidad a la definición). Empleando la ecuación (14d) para ΔN_A^s , obtienen finalmente,

$$\frac{d(\Delta M_{asin})}{dW} = -\mathcal{J}_{A}\mathcal{I}_{2} \ \omega(\theta)$$
(14e)

donde:

$$\omega(\theta) = \frac{2}{\mathcal{I}_2} \int_0^\infty \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial Y}{\partial \phi} \right)_{\phi=0} + \mathcal{I}_1 \right] d\rho$$
(14f)

El coeficiente \mathcal{I}_2 (ecuación (12e)) es introducido por conveniencia. A pesar que solamente está explicitada la dependencia de θ en ω en la ecuación (14f), debe recordarse que ω también dependerá de la expresión de r(Y), aunque muy débilmente (Keegan y col., 2006a). En la sub-sección 10.2.4 se proporciona una expresión aproximada para $\omega(\theta)$.

Finalmente, a fin de evaluar la corrección obtenida en toda la arista bajo análisis, se integra la ecuación (14e) a lo largo de la longitud de la misma. Más aún, asumiendo que las ecuaciones (14e, f) son adecuadas para todas las aristas de la pastilla catalítica, integran sobre la longitud total de aristas, obtiendo:

$$\Delta M_{asin} = -\mathcal{J}_{A} \mathcal{I}_{2} \int_{W} \omega(\theta) \, dW$$
(15)

El término ΔM_{asin} se debe agregar a M_{uncorr} .

10.2.3 GENERALIZACIÓN Y RESTRICCIONES EN EL USO DE LAS ECUACIONES (14e, f) y (15)

En esta sección se discute como extender el uso de las ecuaciones (14e, f) y (15) para una situación más general. Con este fin, debe resaltarse que para pequeños valores de λ , el término de corrección ΔM_{asin} es del mismo orden de magnitud que el segundo término de Muncorr, en la ecuación (13).

El caso más general resulta cuando dos regiones lisas curvas se intersecan generando una arista curva, como se grafica en la Figura 10.3. Acorde con el análisis llevado a cabo por Keegan y col. (2006 a, b), las expresiones (14e, f) son aún válidas en cuanto al orden de magnitud, si las curvaturas de las secciones normales evaluadas en el punto genérico O satisfacen ciertas restricciones relacionadas con el valor de λ . No obstante, los autores demuestran que tales restricciones son cualitativamente satisfechas si la restricción (8b) se cumple alrededor de la arista.



Figura 10.3. Intersección de dos regiones curvas

Cuando se emplean las ecuaciones (14e, f) en regiones curvas, el ángulo θ se define por la intersección de las tangentes de las secciones normales, N_{I} y N_{II} ,

evaluadas en el punto genérico O. Una eventual variación de θ con la longitud de la arista deberá tenerse en cuenta al evaluar ΔM_{asin} con la ecuación (15).

La consideración de actividad catalítica uniforme a_w , empleada al derivar las ecuaciones (14e, f) ha sido también analizada en Keegan y col. (2006 a, b). En tanto la escala de variación de la actividad permanezca mucho más corta que λ , las ecuaciones (14e, f) siguen siendo válidas en lo que respecta al orden de magnitud. Las restricciones específicas están formuladas en Keegan y col. (2006 b), pero el cumplimiento de la condición (8c) en el entorno de la arista será suficiente en la mayoría de las circunstancias.

Otra suposición que se realizó al derivar las ecuaciones (14e, f) fue asumir que las aristas y las secciones normales, N_I y N_{II} , eran lo suficientemente largas.

Respecto a las secciones normales la Figura 10.4 ilustra la existencia de dos aristas paralelas cercanas entre sí, separadas por una distancia relativamente corta. En este caso, la sección normal N_{II} es pequeña, y no puede evitar el solapamiento de los campos de concentración generados por cada arista. Es decir, los campos de concentración de ambas aristas interaccionan entre sí, por lo cual no se encuentran aislados uno de otro, y por consiguiente la formulación (14e, f) no resulta adecuada. Sin embargo, un valor más pequeño de λ devolverá validez a la formulación.

Con relación a la longitud de la arista, debe mencionarse que las restricciones de las curvaturas de las secciones normales, referidas previamente, evaluadas en el punto genérico O tienen en cuenta el efecto de la longitud de la arista cuando la misma es una arista cerrada (como la arista en un cilindro finito alrededor de la base). En cambio, cuando la arista finaliza en un vértice, encontrándose con otras aristas (como por ejemplo en un cubo), debe prestarse particular atención. Un vértice generará un campo local de concentración tridimensional extendiéndose sobre una fracción de la longitud total de las aristas del orden de λ . Por lo cual, cuando la ecuación (14e) sea integrada sobre la longitud total de una dada arista, la misma deberá ser mayor que λ , de manera tal que resulte despreciable el efecto del vértice compartido por tal arista.

Como corolario de la discusión previa, resulta necesario imponer restricciones adicionales relativas a la longitud de las aristas y de las secciones normales N_1 y

 \mathcal{N}_{II} involucradas en el análisis. La restricción siguiente permite tales restricciones y se espera que resulte satisfactoria en la mayoría de los casos:

 La longitud característica (S_v/W_v) de cada región lisa v deberá ser mucho mayor que la escala promedio de reacción en esa dada región:

$$\frac{\lambda}{(a_{\rm s}^{1/2})_{\rm v}} \ll ({\rm S}_{\rm v}/{\rm W}_{\rm v}) \tag{16}$$

donde S_v es el área de la región lisa v, W_v es la longitud total de las aristas confinando a la región y $\overline{(a_s^{1/2})}_v$ es el valor promedio de $a_s^{1/2}$ sobre la región. En conclusión, las desigualdades (8a- c) y (16) definen el conjunto de restricciones que λ debe cumplir para que ambas ecuaciones (13) y (15) resulten cuantitativamente válidas. Mientras que las restricciones (8a -c) han sido definidas en base local, las restricciones (16) incluyen cada región lisa globalmente. Es importante remarcar que las restricciones (8a- c) y (16) no permiten cuantificar cual es el valor máximo preciso que λ puede alcanzar para hallarse bajo régimen asintótico. El conjunto de restricciones solo establece dimensiones geométricas y escalas de variación de la actividad catalítica de las cuales dependerá el máximo.



Figura 10.4. Intersección de tres regiones planas

10.2.4 EVALUACIÓN DE ω(θ)

El coeficiente ω depende fuertemente del ángulo θ y muy débilmente de la forma de la expresión cinética. Keegan y col. (2006 a) propusieron la siguiente aproximación para evaluar $\omega(\theta)$, la cual es estrictamente válida para reacciones de primer orden:

$$\omega(\theta) = \begin{cases} \frac{8\ln 2}{\theta} \left[1 - \left(\frac{\theta}{\pi}\right)^{\pi^2/(8\ln 2)} \right], & \text{si } 0 \le \theta \le \pi \\ \frac{2\pi^2}{(\pi - 2)\theta + \pi(4 - \pi)} \left[1 - \frac{\theta}{\pi} \right], & \text{si } \pi < \theta \le 2\pi \end{cases}$$
(17)

Los autores desarrollaron esta expresión para $\omega(\theta)$ teniendo en cuenta los siguientes valores exactos:

 $\omega(\pi/2)=8/\pi, \omega(\pi)=0, \omega(2\pi)=-2, \omega'(\pi)=-1, [\theta \omega(\theta)] \rightarrow (8 \ln 2) \text{ si } \theta \rightarrow 0.$

En el trabajo de Keegan y col. (2006a) se encuentra la expresión de $\omega(\theta)$ válida para cualquier expresión cinética.

10.2.5 FORMULACIÓN PARA RÉGIMEN ASINTÓTICO

Sumando las ecuaciones (13) y (15) se alcanza el resultado final de M_{asin} , la velocidad de consumo total de A bajo régimen asintótico:

$$M_{asin} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda} \left[\mathcal{I}_{1} \int_{S_{P}} a_{s}^{1/2} dS - \lambda \mathcal{I}_{2} \left(\int_{S_{P}} (\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{s}) dS + \int_{W} \omega(\theta) dW \right) \right]$$
(18)

Alternativamente, se puede escribir

$$M_{asin} = \frac{\mathcal{J}_{A}S_{P}\mathcal{I}_{1}}{\lambda} \left[\overline{a_{s}^{1/2}} - \mathbb{R}\frac{\lambda}{\ell}\Gamma \right]$$
(19a)

donde:

$$\Gamma = \ell \left[\overline{\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{s}} + \Omega \right]$$
(19b)

$$\overline{a_{\rm s}^{1/2}} = S_{\rm P}^{-1} \int_{S_{\rm P}} a_{\rm s}^{1/2} {\rm dS}$$
(19c)

$$\Omega = S_{\rm P}^{-1} \int_{\rm W} \omega(\theta) \, dW \tag{19d}$$

$$\overline{\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{s}} = S_{P}^{-1} \int_{S_{P}} (\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{s}) dS$$
(19e)

y recordando que: $\mathbb{R} = \mathcal{I}_2 / \mathcal{I}_1$.

Introduciendo el factor de efectividad para régimen asintótico $\eta_{asin} = M_{asin} / (\pi_A^{s} V_P)$ y el módulo de Thiele, Φ , en la ecuación (19a), se obtiene:

$$\eta_{a\sin} = \frac{\mathcal{I}_1}{\Phi} \left[\overline{a_s^{1/2}} - \frac{\mathbb{R}}{\Phi} \Gamma \right]$$
(20a)

Para actividad catalítica uniforme, *a*=1:

(a=1)
$$\eta_{a \sin} = \frac{\mathcal{I}_1}{\Phi} \left(1 - \frac{\mathbb{R}}{\Phi} \Gamma \right)$$
 (20b)

Para los propósitos prácticos, las integrales globales en las ecuaciones (19b-e) pueden evaluarse descomponiendo S_p en las distintas regiones lisas que lo componen y W en las distintas aristas. Las ecuaciones (18), (20a) y (20b) pueden emplearse para evaluar la velocidad neta de consumo de A en una pastilla catalítica de forma arbitraria, si la velocidad de reacción es lo suficientemente alta. Las restricciones para esta formulación se han discutido en la sub-sección anterior, y han sido expresadas en las desigualdades (8a-c) y (16). Denominando λ_{max} al máximo valor de λ que puede satisfacer dichas restricciones para una dada forma de la pastilla catalítica, la formulación para régimen asintótico resultará válida para:

$$\Phi > \Phi_{\min} = \ell / \lambda_{\max} \tag{21}$$

Por lo tanto, el desarrollo de criterios que permitan estimar Φ_{\min} para una dada pastilla catalítica, cobran importancia, debido a la facilidad de empleo de las ecuaciones (18) y (20). No obstante, aquí no se utilizaran las ecuaciones (18) y (20) con dicho propósito, por lo cual no se necesita del conocimiento de Φ_{\min} .

Por el contrario se empleará directamente el parámetro Γ para caracterizar una dada pastilla catalítica. De manera análoga a lo desarrollado para bajas velocidades de reacción, sección 9.5 del Capítulo 9, se empleará el parámetro Γ conjuntamente con un modelo unidimensional, a fin de estimar el factor de efectividad en todo el rango de módulos de Thiele. Sin embargo, es importante destacar que Γ y Φ_{min} están correlacionados, esto es un incremento en el error del modelo CG está relacionado con los valores de λ necesarios para que resulte válido el régimen asintótico. Con lo cual, un valor pequeño de Φ_{min} indicaría que el parámetro Γ resulte significativo y adecuado como parámetro característico de una pastilla, en un rango amplio de módulos de Thiele.

10.2.6 AJUSTE DEL PARÁMETRO σ

Resulta evidente que Γ es un parámetro significativo para caracterizar la forma del catalizador, por ende puede usarse conjuntamente con una aproximación geométrica, como el modelo CG.

Al comparar las expresiones del factor de efectividad en régimen asintótico para el modelo CG, ecuación (17a) del Capítulo 9, y para la pastilla real, ecuación (20a), resulta claro que ambos poseen la misma asíntota $\eta \rightarrow \mathcal{I}_1/\Phi$ cuando $\Phi \rightarrow \infty$ (*i.e.* en régimen limitante).

Asimismo, con la intención de que el modelo CG reproduzca el comportamiento de la pastilla catalítica real en régimen asintótico, los segundos términos de las series (17a) del Capítulo 9 y (20a) deben ser iguales. Luego, el parámetro σ se define por:

$$\sigma = \frac{\Gamma}{1 - \Gamma} \tag{22}$$

Para cada geometría de la pastilla catalítica el parámetro Γ (ecuación (19b)) debe ser evaluado.

El parámetro Γ depende fuertemente del ángulo θ , pero muy débilmente de la expresión cinética. Los parámetros geométricos necesarios en la estimación de Γ , son los radios de curvatura de las regiones lisas que componen la pastilla catalítica a fin de evaluar Υ_s , y el ángulo de intersección, θ , entre las regiones lisas para estimar $\omega(\theta)$. En el caso de actividad catalítica uniforme será, para los fines prácticos, solo un parámetro geométrico, $\Gamma = \ell$ ($\overline{\Upsilon_s} + \Omega$).

En definitiva, la formulación final para la evaluación de Γ , ecuaciones (19b-e), es considerablemente más sencilla que la evaluación de γ , puesto requiere conocer parámetros geométricos básicos de la pastilla y parámetros propios de la expresión cinética. Contrariamente, la evaluación de γ involucra la resolución de una ecuación diferencial del tipo Poissón en la pastilla catalítica, como se ha detallado en el Capítulo 9.

10.3 REVISIÓN DE RESULTADOS PREVIOS

Mariani y col. (2009a, 2008, 2003c) estudiaron la viabilidad del modelo CG en la estimación del factor de efectividad para pastillas catalíticas de diferentes formas geométricas, estimando el parámetro del modelo CG (σ) a partir de Γ . A partir de aquí se denominará a este procedimiento como: CG- Γ . Trabajaron con una expresión cinética de primer orden y actividad catalítica uniforme.

Mariani y col. (2003c) trabajaron con formas geométricas relativamente sencillas como son paralelepípedos y anillos Raschig, para estos últimos consideraron flujo interno únicamente, flujo externo (representativo de una pastilla catalítica con una capa central inerte) y flujo en ambos lados (anillo Raschig común), para diferentes alturas de la pastilla. El depósito catalítico en los canales de los reactores monolíticos también resultó incluido, caso que se estudia cuando la altura del cilindro hueco tiende a infinito.

Por otro lado, una vasta cantidad de formas geométricas fueron analizadas en Mariani y col. (2009a), las mismas corresponden en su mayoría a catalizadores disponibles comercialmente, cuyas dimensiones relativas fueron tomadas de catálogos de empresas comercializadoras de catalizadores a nivel global (*e. g.* Haldor Topsoe, Criterion, Basf, Süd Chemie, Albermale, Johnson Matthey, Alvigo-Matros, UOP-Honeywell, UNICAT Catalyst Technologies). También, incluyeron pastillas catalíticas no comerciales ya que resultan interesantes por ser simples geométricamente y presentar relativamente baja pérdida de carga y buena accesibilidad para los reactivos.

El factor de efectividad del modelo CG fue evaluado con la expresión dada por Datta y Leung (1985), ecuación (16) del Capítulo 9, la cual surge de generalizar la expresión de un cilindro circular sólido de altura infinita. Por otra parte, el factor de efectividad para la pastilla catalítica real fue evaluado mediante soluciones en series infinitas disponibles en literatura (Datta y Leung, 1985; Aris, 1975) para los cilindros circulares, anillos Raschig y paralelepípedos, mientras que para las restantes geometrías la obtención del valor exacto de la velocidad de reacción efectiva se realizó por medio del software Femlab v3.1 de Comsol Inc. de resolución de ecuaciones diferenciales por el método de los elementos finitos.

Para una dada forma de la pastilla catalítica, el error en la estimación de η mediante el modelo CG fue definido como:

$$\varepsilon = \frac{|\eta_{\rm GC} - \eta|}{\eta}$$

donde ε depende del modulo de Thiele, Φ . El máximo modulo de ε siempre se localizó a valores intermedios de Φ , ya que el parámetro del modelo CG, σ , se ajustó imponiendo que el modelo CG reproduzca el comportamiento de la

pastilla real a altos valores del módulo de Thiele. Además, cuando $\Phi \rightarrow 0$, tanto para la pastilla real como para el modelo CG, $\eta \rightarrow 1$.

Para todas las pastillas catalíticas estudiadas (Mariani y col., 2009a; 2003c) el $\epsilon_{max} = \max_{\Phi}(\epsilon)$ permaneció por debajo del 3%.

En las Tablas 10.1, 10.2 y 10.3 se muestran las 16 formas analizadas en Mariani y col. (2009a), dado que serán útiles posteriormente, junto con el correspondiente error máximo del modelo.

Tabla 10.1. Sección transversal de pastillas multilobulares; y=a/b, w=H/(H+b)

			<u> </u>	
7-Lóbulos con 1Agujero Central (7L-1H)	a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	y=0.434 c=1.29 a w=0.684	1.017	0.53
5-Lóbulos Modificado con 1 Agujero Central (5ML-1H)	T T T T T T T T T T T T T T T T T T T	y=0.394 c=1.14 a d=2.82 a w=0.739	0.795	0.56
Trilobular con 3-Agujeros (3L-3H)	a a a a a a	y=0.866 c=0.5 a w=0.684	0.467	1.27
8-Lóbulos (8L)	a e t t t	y=0.383 w=0.657	4.12	1.46
Quatrilobular (4L)	d X K	y=∛√₂ w=0.639	3.08	0.47
Trilobular (3L)	a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	y=0.866 w=0.684	2.73	0.75
PASTILLA	Sección Transversal	Dimensiones	d	Emax

Tabla 10.2. Sección transversal de pastillas con múltiples agujeros; y=a/b, w=H/(H+b)

7-Agujeros Traingulares (7H-triangulares)	p e	e=0.2 b w=0.477	0.415	0.54
4-Agujeros Modificado (4HM)	p c c c c c c c c c c c c c c c c c c c	y=1/4 c=a d=0.831 a w=0.723	0.121	1.26
10-Agujeros (10H)		y=1/8 cı=1.6 a c2=2.4 a d=2 a w=0.615	-0.065	2.93
7-Agujeros (7H)	p p p p p p	y=1/5 c=a w=0.649	0.029	2.12
4-Agujeros (4H)	c c p c c c c c c c c c c c c c c c c c	y=0.273 c=0.833a w=0.645	0.195	2.88
PASTILLA	Sección Transversal	Dimensiones	в	8 Emax

339

CAPÍTULO 10

Tabla 10.3. Pastillas con formas variadas; y=a/b, w=H/(H+b)

ł

Estrella Redonda (RSSR)	b t t 2c t 2c t 2a	y=2/9 c=3 a w=0.843	0.469	0.20
Cilindro con Agujero Central con 6-muescas (7L-1HMatros)	p p p	y=0.367 c=2.18 a α=1.047 w=0.714	1.258	0.94
Estrella (Star 1)		y=0.292 w=0.696	1.5	2.80
Totoide (T)		y=0.5	1.00	0.11
Esfera Hueca (HS)	d te	y=0.5	0.674	1.16
PASTILLA	Section Transversal	Dimensiones	ь	Етах

340

Las regiones lisas, que componen S_p , para todas las formas consideradas en las Tablas 10.1-3, excepto el toroide en la Tabla 10.3, muestran curvatura uniforme Υ_s . Para los cilindros, considerando que las bases planas no tienen curvatura, la única contribución no nula a $\overline{\Upsilon_s}$, ecuación (19b), corresponde a los sectores circulares de las envolventes cilíndricas, por lo tanto $\Upsilon_v = 1/R_v$, donde R_v es radio de curvatura principal, equivalente al radio del circulo (el otro radio de curvatura principal es ∞). Luego, empleando la ecuación (19e) se obtiene:

$$\overline{\Upsilon_{s}} = S_{P}^{-1} \sum_{\nu=1}^{N_{c}} (S_{\nu} / R_{\nu}) = S_{P}^{-1} H \sum_{\nu=1}^{N_{c}} \varphi_{\nu}$$
(23a)

donde φ_v es el ángulo del sector circular v, y posee el mismo signo que R_v , y N_c es el número de sectores circulares. Las aristas de los cilindros de las Tablas 10.1-3 pueden ser longitudinales o pueden corresponder a las aristas cerradas de las bases, las cuales siempre presentan un ángulo de intersección constante, $\theta=\pi/2$. Por lo cual, la ecuación (19d) se convierte en:

$$\Omega = S_P^{-1} \sum_{\mu=1}^{N_w} W_{\mu} \omega(\theta_{\mu})$$
(23b)

donde μ es el índice de las N_w aristas de la superficie catalítica.

Reemplazando las ecuaciones (23) en la ecuación (19b) se obtiene para cilindros finitos:

$$\Gamma = \frac{V_{\rm P}}{S_{\rm P}^2} \left[H \sum_{\nu=1}^{N_{\rm c}} \varphi_{\nu} + \sum_{\mu=1}^{N_{\rm w}} W_{\mu} \omega(\theta_{\mu}) \right]$$
(24)

Para pastillas catalíticas de dimensión finita la evaluación de Γ requiere de una modesta cantidad de evaluaciones geométricas extras, ya que la mayoría de las cantidades involucradas en la ecuación (24) son también necesarias para evaluar V_P y S_P. La identificación de los ángulos φ_{v} y θ_{μ} , deriva de la forma de la sección transversal (Tablas 10.1-3). Recordando que la evaluación de ω es sencilla, ecuación (17), la evaluación de Γ - y por lo tanto de σ, ecuación (22) – puede realizarse muy sencillamente.

El intervalo de variación del parámetro σ presentó un limite inferior levemente negativo σ =-0.065 (pastilla de 10 agujeros, 10H, en la Tabla 10.2), *i.e.* menor que para una placa plana (σ =0), alcanzando valores considerablemente superiores a

los correspondientes a una esfera (σ =2), como para las formas geométricas de 4 y 8 lóbulos, 4L y 8L, en la Tabla 10.1: σ =3.08 y 4.12 respectivamente.

Es interesante observar que acorde con la descripción geométrica del modelo CG, un valor de σ <0 implica que la sección transversal disponible para la difusión crece hacia el interior de la pastilla. Consecuentemente, a un mismo valor de módulo de Thiele el factor de efectividad resultará más alto que el correspondiente a una placa plana.

A modo de ejemplo de la formulación planteada se evalúa Γ para la pastilla 4H (Tabla 10.2) graficada en la Figura 10.5. La longitud característica de la misma es:

 $\ell = \frac{H(b^2 - 4a^2)}{2[(b^2 - 4a^2) + (b + 4a)H]},$

donde H es la altura de la pastilla, <u>b</u> el radio externo y <u>a</u> el radio de los círculos internos. Se adopta actividad catalítica uniforme, *a*=1.



Figura 10.5. Pastilla cilíndrica (4H) de altura H, radio externo b, con cuatro agujeros internos de radio a, corte transversal y vista 3D.

En la geometría se identifican siete regiones lisas: las dos bases, la envolvente cilíndrica externa y las cuatro envolventes cilíndricas internas, y diez aristas generadas por la intersección de las envolventes cilíndricas y las bases.

Las bases no contribuyen en Υ_s , mientras que para la envolvente cilíndrica externa Υ_s = 1/b, y para cada envolvente cilíndrica interna Υ_s =-1/a. Por consiguiente, y recordando que *a*=1, se obtiene de la ecuación (23a): $\overline{\Upsilon_s} = S_p^{-1}H(-6\pi)$.

Considerando las diez aristas de la pastilla en la ecuación (23b):

Ω= S_p⁻¹[4πω(π/2)(b+ 4a)],

donde para una reacción de primer orden $\omega(\pi/2)=8/\pi$, entonces: $\Omega = S_{P}^{-1}[32(b+4a)]$.

Finalmente, reemplazando en la ecuación (24):

$$\Gamma = \frac{\ell}{S_{\rm P}} [32(b+4a) - 6\pi H].$$

10.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Un análisis comparativo ente los datos de las Tablas 10.1 y 10.2 deja ver que ε_{max} es más pequeño para las formas en la Tabla 10.1 que para las correspondientes a la Tabla 10.2. Asimismo, los valores de σ para las pastillas multilobulares en la Tabla 10.1 son mayores que los valores correspondientes a las pastillas con múltiples agujeros de la Tabla 10.2. Esta correlación puede interpretarse notando que el factor de efectividad es más sensible con σ a bajos valores de σ . Por lo tanto el modelo CG mostrará mayores errores cuanto más pequeño sea σ . Por otro lado, a causa de ser un grupo con formas variadas, los valores de ε_{max} para las formas en la Tabla 10.3 no poseen ninguna tendencia. El anillo con forma de estrella, requiere de un comentario especial. Su máximo error (ε_{max} =2.8%) es uno de los más grandes y, contrariamente a las geometrías de la Tabla 10.2, su valor de σ =1.5 no es pequeño. Por ende, el comportamiento del anillo con forma de estrella debería responder a otras causas.

Cabe preguntar si Γ es un parámetro suficientemente universal para caracterizar la geometría de una pastilla catalítica. Keegan y col. (2005) mostró ejemplos de superficies lisas, basados en depósitos catalíticos en reactores monolíticos, con el mismo valor de Γ , pero presentando errores en la evaluación de η que alcanzan el 15%. Por otra parte, se ha estimado el error del modelo CG- Γ para algunas de las formas geométricas presentadas en las Tablas 10.1-3 pero modificando la altura de las pastillas. Este análisis será desarrollado en el Capítulo 12. Se ha encontrado situaciones donde el error del modelo CG- Γ supera los valores presentados en las Tablas 10.1-3. Por ejemplo, para la pastilla cilíndrica con 10-Agujeros con altura infinita, cuya sección transversal se muestra en la Tabla 10.2 (10H), el error máximo (ε_{max}) en la estimación de η es 5.87%. La razón de estas discrepancias radica en que si bien las geometrías presentan iguales valores de Γ , poseen valores significativamente diferentes de γ . Se debe tener presente que, Γ caracteriza el cuerpo geométrico a altos valores del módulo de Thiele, donde la reacción se lleva a cabo en una delgada capa cercana a S_P, mientras que γ caracteriza el cuerpo geométrico a bajos valores del módulo de Thiele, donde todo el cuerpo está involucrado en la reacción. Como se mostrará en el Capítulo 12, aun cuando para una vasta cantidad de geometrías ambos coeficientes, Γ y γ , están correlacionados, y cualquiera de ellos puede usarse satisfactoriamente para caracterizar los efectos geométricos, existen algunas excepciones. En estos casos, la geometría catalítica debe ser identificada por ambos coeficientes, Γ y γ .

10.5 CONCLUSIONES

El coeficiente Γ ha sido empleado para ajustar el comportamiento de una pastilla catalítica de forma arbitraria con el modelo unidimensional CG, presentado en el Capítulo 9. El factor de forma del modelo, σ , es ajustado imponiendo que el modelo CG reproduzca el comportamiento de la pastilla catalítica real a altas velocidades de reacción. A pesar que, como se ha mostrado en el Capítulo 9, otros criterios sistemáticos para evaluar el parámetro σ pueden ser apropiados, el uso de Γ tiene la ventaja de que puede ser calculado de manera elemental para virtualmente cualquier forma de interés práctico. La formulación final del parámetro Γ es considerablemente más simple que la obtenida en el Capítulo 9 para γ , dado que requiere básicamente de propiedades geométricas de la pastilla catalítica. Contrariamente, la obtención del parámetro γ para régimen de bajas velocidades de reacción requiere la solución de una ecuación diferencial del tipo de Poisson para la pastilla real.

Un importante número de formas geométricas de pastillas catalíticas comerciales ha sido empleado para comparar sus valores de la velocidad de reacción efectiva para cinéticas de primer orden con los del modelo CG (Mariani y col., 2009a, 2008; 2003c). El conjunto de pastillas catalíticas incluye

trilobulares, poli-lobulares, partículas con múltiples agujeros, anillos con forma de estrella, cilindros dentados y formas geométricas combinando las diferentes características de los ejemplos previos. En la mayoría de los casos, las dimensiones características fueron tomadas de catálogos de manufactura. Los tipos de pastillas considerados son empleados en una gran variedad de procesos en fase gaseosa, líquida, o bifásicos gas/líquido.

Los resultados obtenidos muestran una buena precisión del modelo CG-Γ, puesto que los errores estuvieron por debajo del 3%.

No obstante, no siempre resulta Γ un parámetro suficiente para caracterizar la geometría de una pastilla catalítica. Como se mostrará en el Capítulo 12 para diferentes alturas de algunas de las formas geométricas presentadas en las Tablas 10.1-3 el error del modelo CG- Γ crece considerablemente, superando en algunos casos el 10%.

Asimismo, es esperable que el crecimiento en la magnitud del error tenga mayor importancia para cinéticas no lineales. Por ejemplo, el máximo error en la estimación del factor de efectividad empleando el modelo CG- Γ , para la pastilla cilíndrica con 10 agujeros, mostrada en la Tabla 10.2, y para una expresión cinética r= $\frac{36C}{(1+5C)^2}$ Tabla 9.1 del Capítulo 9, es 12.65%.

Por consiguiente, es menester indispensable llevar a cabo un análisis cabal sobre el error del modelo CG para una vasta cantidad de formas geométricas.
MODELO UNIDIMENSIONAL GENERAL

PARTE 2

EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

11.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 12 se estudiará la estimación del factor de efectividad en pastillas catalíticas de geometrías singulares, para lo cual se necesita de un modelo unidimensional más sofisticado que el modelo CG, que incluya los parámetros característicos de la pastilla real correspondientes a altas y bajas velocidades de reacción, Γ y γ , respectivamente. Por tal razón, se desarrolló un modelo geométrico unidimensional general. En el presente Capítulo se muestra la elaboración del mismo.

11.2 MODELO GEOMÉTRICO UNIDIMENSIONAL GENERAL

Se propone un modelo geométrico unidimensional con una sección transversal variable, $S=S_m A(x)$, y actividad catalítica variable, $a_m(x)$, donde x=x'/L, x' es la coordenada geométrica, L es la longitud de difusión, y x es la coordenada adimensional. En x=0 y A(0)=1 se localiza la superficie externa del cuerpo geométrico, S_m . La actividad $a_m(x)$ no se encuentra normalizada.

Similarmente al planteo realizado en la sección 3 del Capítulo 9, el balance de materia para la especie clave A, que se consume con velocidad $r_A(Y)$, puede escribirse:

$$\frac{1}{A(x)}\frac{d}{dx}\left[A(x)\frac{dY}{dx}\right] = a_m(x)\left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 r(Y)$$
(1)

recordando las definiciones realizadas en la sección 3 del Capítulo 9:

$$\lambda = (\mathcal{J}_A / \pi_A^s)^{0.5}; \qquad r(Y) = \pi_A(Y) / \pi_A^s$$
$$Y = \frac{1}{\mathcal{J}_A} \int_{C_A^e}^{C_A} D(C_A) dC_A; \qquad \mathcal{J}_A = \int_{C_A^e}^{C_A^s} D(C_A) dC_A$$

Las condiciones de contorno son:

Y=1 en x = 0 (correspondiente a la superficie externa) (2a)

$$\nabla Y=0$$
 en x =1 (Simetría) (2b)

Un análisis de perturbación a partir de la ecuación (11a) del Capítulo 9 sobre el parámetro (L/ λ), considerando que el mismo es pequeño, tal como se realizó en la sección 5 del Capítulo 9, permite expresar la velocidad de consumo de A en la pastilla, \mathcal{R}_{low} , como:

$$\mathcal{R}_{\text{low}}^{\text{m}} = \pi_{\text{A}}^{\text{s}} \left[S_{\text{m}} L \int_{0}^{1} a_{m}(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \left(\frac{\pi_{\text{A}}^{\text{s}}}{\mathcal{J}_{\text{A}}}\right) \mathbf{r}'(1) S_{\text{m}} L^{3} \int_{0}^{1} \mathcal{G}(\mathbf{x}) a_{m}(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \left(\frac{\pi_{\text{A}}^{\text{s}}}{\mathcal{J}_{\text{A}}}\right)^{2} \left(\mathbf{r}'(1)^{2} + \frac{1}{2}\mathbf{r}''(1)\right) S_{\text{m}} L^{5} \int_{\text{Vp}} \mathcal{G}^{2}(\mathbf{x}) a_{m}(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right]$$
(3a)

De manera similar, se efectúa un análisis de perturbación de la ecuación (11a) del Capítulo 9 sobre el parámetro (L/ λ), para altos valores del mismo, con lo cual se obtiene la velocidad de consumo de A, escrita hasta segundo orden de aproximación:

$$\mathcal{R}_{a\sin}^{m} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda} \mathcal{I}_{1} S_{m} \sqrt{a_{m}(0)} - \mathcal{J}_{A} \mathcal{I}_{2} \frac{S_{m}}{L} (\Upsilon_{m} + \mathcal{A}_{m})$$
(3b)

donde el superíndice m hace referencia al modelo general unidimensional. Las funciones \mathcal{I}_1 e \mathcal{I}_2 fueron definidas en las ecuaciones (17b-d) del Capítulo 9. Además, r'(1)=(dr/dY)_{Y=1}, r''(1)=(d²r/dY²)_{Y=1}, y \mathcal{G} es la solución de:

$$\frac{1}{A(x)}\frac{d}{dx}\left[A(x)\frac{d\mathcal{G}}{dx}\right] = -a_m(x)$$
(4)

con:

 $\mathcal{G}(0)=0; \tag{5a}$

$$\mathcal{G}'(1) = \frac{\mathrm{d}\mathcal{G}}{\mathrm{d}x}\Big|_{x=1} = 0; \tag{5b}$$

$$\Upsilon_{\rm m} = -(dA/dx)_{\rm x=0}; \tag{5c}$$

$$\mathcal{A}_{m} = -\frac{1}{2} \left(d \ln a_{m} / dx \right)_{x=0}$$
(5d)

Los valores S_m y L del modelo unidimensional general son parámetros a ajustar. Asimismo, se supone que las funciones A(x) y $a_m(x)$ contienen al menos 2 parámetros ajustables. Por lo tanto, definido el modelo general unidimensional, resta ajustar cuatro parámetros del modelo (S_m , L y 2 parámetros más definidos en A(x) y $a_m(x)$).

Por otra parte, la pastilla catalítica real tridimensional tiene actividad catalítica variable denotada por *a*. Se supone que tanto Y como r(Y) guardan idéntico significado para la pastilla real como para el modelo unidimensional.

A fin de ajustar los 4 parámetros del modelo general 1D, se pretende igualar los términos de la velocidad de consumo de A correspondientes al modelo geométrico general unidimensional, \mathcal{R}_{low}^{m} y $\mathcal{R}_{a \sin}^{m}$, con los correspondientes a la pastilla real tridimensional, \mathcal{R}_{low} y $\mathcal{R}_{a \sin}$. Se emplearán hasta los segundos términos de las expresiones de la velocidad de reacción.

Por lo tanto, recordando la formulación planteada para la pastilla real tridimensional a bajas velocidades de reacción, ecuación (19a) del Capítulo 9:

$$\mathcal{R}_{low} = \pi_{A}^{s} \left[V_{P} - \frac{\pi_{A}^{s}}{\mathcal{J}_{A}} r'(1) S_{P} \ell^{3} \gamma + \left(\frac{\pi_{A}^{s}}{\mathcal{J}_{A}} \right)^{2} \left(r'(1)^{2} + \frac{1}{2} r''(1) \right) S_{P} \ell^{5} \beta \right],$$
(6a)

donde se ha reemplazado $(\Phi/\ell)^2$ por π_A^s / \mathcal{J}_A . γ y β han sido definidos en las ecuaciones (19e) y (19f) del Capítulo 9:

$$\gamma = \left(\ell^2 V_P\right)^{-1} \int_{V_P} a G dV; \qquad \beta = \left(\ell^4 V_P\right)^{-1} \int_{V_P} a G^2 dV$$

Mientras que a altas velocidades de reacción, ecuación (19b) del Capítulo 10:

$$\mathbf{M}_{asin} = \frac{\mathcal{J}_{A} \mathbf{S}_{P} \mathcal{I}_{1}}{\lambda} \left[\overline{a_{s}^{1/2}} - \mathbb{R} \frac{\lambda}{\ell} \Gamma \right]$$

que se puede reescribir como:

$$\mathcal{R}_{asin} = \frac{\mathcal{J}_{A}}{\lambda} \mathcal{I}_{1} S_{P} \overline{a_{S}^{1/2}} - \mathcal{J}_{A} \mathcal{I}_{2} \frac{S_{P}}{\ell} \Gamma$$
(6b)

recordando las definiciones de Γ , $\overline{a_s^{1/2}}$, Ω y $\overline{\Upsilon_s + A_s}$ efectuadas en el Capítulo 10, ecuaciones (19b), (19c), (19d) y (19e), respectivamente:

$$\Gamma = \ell \left[\overline{\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{s}} + \Omega \right]$$

$$\overline{a_s^{1/2}} = S_P^{-1} \int_{S_P} a_s^{1/2} dS$$
$$\Omega = S_P^{-1} \int_{W} \omega(\theta) dW$$
$$\overline{\Upsilon_s + \mathcal{A}_s} = S_P^{-1} \int_{S_P} (\Upsilon_s + \mathcal{A}_s) dS$$

Igualando el primer término de \mathcal{R}_{asin} correspondiente a la pastilla real con el respectivo al modelo geométrico unidimensional, \mathcal{R}_{asin}^{m} , surge:

$$S_{m} = S_{P} \, \overline{a_{s}^{1/2}} \, / \, a_{m}(0)^{1/2} \tag{7a}$$

Asimismo, igualando el término dominante de \mathcal{R}_{low} con el respectivo a correspondiente a \mathcal{R}_{low}^{m} , y teniendo en cuenta la ecuación (7a):

$$L = \ell \frac{a_m(0)^{1/2}}{\overline{a_s^{1/2}} \int_0^1 a_m(x) A(x) dx}$$
(7b)

De igual manera, igualando los términos de segundo orden de \mathcal{R}_{asin} y \mathcal{R}_{asin}^{m} , y empleando las expresiones (7a, b), se obtiene:

$$\Gamma = \frac{\left(\overline{a_{s}^{1/2}}\right)^{2}}{a_{m}(0)} \left(\int_{0}^{1} a_{m}(\mathbf{x}) \mathbf{A}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}\right) (\Upsilon_{m} + \mathcal{A}_{m})$$
(7c)

Realizando el mismo procedimiento con los términos de segundo orden de magnitud de \mathcal{R}_{low} y \mathcal{R}_{low}^{m} :

$$\gamma = \frac{a_m(0)}{\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2} \frac{\int_0^1 \mathcal{G}(\mathbf{x}) a_m(\mathbf{x}) \mathbf{A}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}{\left(\int_0^1 a_m(\mathbf{x}) \mathbf{A}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}\right)^3}$$
(7d)

A fin de alcanzar una expresión más compacta de la integral en el numerador de la ecuación (7d), se integra la ecuación (4) entre x genérico y x=1, y empleando la ecuación (5b), se obtiene:

$$A(x)d\mathcal{G}/dx = -[P(x) - P(1)]$$
(8)

donde la primitiva P(x) está definida por

$$P(x) = \int a_m(x)A(x) dx$$
(9)

Luego, integrando (8) entre x=0 y x genérico,

$$\mathcal{G}(x) = -\int_0^x \frac{P(x) - P(1)}{A(x)} dx$$
(10)

Finalmente, reemplazando la expresión obtenida de $\mathcal{G}(x)$, ecuación (10), en la integral del numerador de la ecuación (7d), $\int_0^1 \mathcal{G}(x)a_m(x)A(x)dx$, e integrando por partes, con u= $\int_0^x \frac{P(x) - P(1)}{A(x)} dx$, y dv = $a_m(x)A(x) dx$ = dP, resulta:

$$\int_{0}^{1} \mathcal{G}(x) A(x) dx = -P(1) \int_{0}^{1} \frac{P(x) - P(1)}{A(x)} dx + \int_{0}^{1} \frac{P(x) [P(x) - P(1)]}{A(x)} dx$$

Expresando bajo un mismo signo integral y reacomodando el subintegral:

$$\int_{0}^{1} \mathcal{G}(x) A(x) dx = \int_{0}^{1} \frac{\left[P(x) - P(1)\right]^{2}}{A(x)} dx$$
(11)

Teniendo en cuenta la ecuación (11) y la definición (9), se rescribe el conjunto (7) como:

$$S_{\rm m} = S_{\rm P} \, \overline{a_{\rm s}^{1/2}} \, / \, a_m(0)^{1/2} \, ; \tag{12a}$$

L =
$$\ell \frac{a_m(0)^{1/2}}{a_s^{1/2} (P(1) - P(0))};$$
 (12b)

$$\Gamma = \frac{\left(\overline{a_{\rm s}^{1/2}}\right)^2}{a_m(0)} (P(1) - P(0)) (\Upsilon_{\rm m} + \mathcal{A}_{\rm m});$$

$$\operatorname{con} \quad \Upsilon_{m} + \mathcal{A}_{m} = -(dA/dx + \frac{1}{2} d\ln a_{m}/dx)_{x=0};$$
(12c)

$$\gamma = \frac{a_m(0)}{\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2} \frac{\int_0^1 \frac{\left[P(x) - P(1)\right]^2}{A(x)} dx}{\left(P(1) - P(0)\right)^3}$$
(12d)

Finalmente, se han expresado las relaciones entre los parámetros del modelo geométrico general unidimensional (S_m , L y 2 parámetros más definidos en A(x)

y $a_m(x)$), y los parámetros característicos de la pastilla real tridimensional. No obstante, para completar la formulación del nuevo modelo propuesto resta encontrar las expresiones de A(x) y $a_m(x)$. En la siguiente sub-sección se proponen varias expresiones para dichas funciones y el análisis correspondiente a la elección de las mismas.

11.2.1 FUNCIONES A(x) y $a_m(x)$

Por simplicidad se puede intentar fijar una de las funciones $A(x) \circ a_m(x)$ como unitaria y proponer una cierta dependencia con la variable x para la restante. Sin embargo de esta forma el modelo no llega a ser versátil en cuanto a representar todo el rango posible de valores de γ y Γ , de manera independiente uno del otro, y en consecuencia ciertas geometrías tridimensionales no podrán ajustarse. Como ejemplo se presentan distintas propuestas bajo este enfoque (Modelos 1, 2, y 3).

Posteriormente, en el Modelo 4 se muestra una alternativa diferente que permite trabajar con un rango amplio de valores de γ y Γ .

Las funciones utilizadas para representar A(x) ó/y $a_m(x)$ poseen una dependencia exponencial con la variable x. Se escogió esta dependencia para lograr que las funciones sean positivas en todo el rango de x, y además, para poder obtener cambios bruscos en las mismas, sin presentar oscilaciones alrededor entre valores positivos y negativos.

11.2.1.1 Modelo 1: A(x)= exp (2 $c_1 x - c_2 | c_2 | x^2$) y $a_m(x)=1$

Como primera alternativa se proponen las siguientes funciones:

A(x) = exp (2 $c_1 x - c_2 | c_2 | x^2$), y $a_m(x)=1$, donde tanto c_1 como c_2 pueden ser positivos ó negativos. No obstante, la solución de P(x), ecuación (9), dependerá del signo de c_2 . Se muestra la solución para cada uno de los dos posibles casos: $c_2>0$ y $c_2<0$.

-Caso 1: c₂>0

La expresión dentro del exponencial puede, completando cuadrados, rescribirse como:

 $2 c_1 x - c_2^2 x^2 = -u^2 + (c_1/c_2)^2;$

donde:

 $u = c_2 x - (c_1 / c_2)$

por lo cual:

$$u_0 = u_{x=0} = -c_1/c_2;$$
 $u_1 = u_{x=1} = c_2 - c_1/c_2$

Reemplazando en la expresión de A(x) se obtiene:

$$A(x) \equiv A(u) = e^{(c_1/c_2)^2} e^{-u^2}$$

La integral P(x), ecuación (9), resulta:

$$P(x) = \int A(x) \, dx = e^{(c_1/c_2)^2} \frac{1}{c_2} \int e^{-u^2} du$$

Luego:

$$P(x) = e^{(c_1/c_2)^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2c_2} Erf(u) = e^{(c_1/c_2)^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2c_2} Erf(c_2 x - c_1/c_2)$$

donde la función error esta dada por:

$$Erf(\mathbf{u}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\mathbf{u}} e^{-t^2} dt$$

-*Caso 2:* c₂<0

De igual manera que con el caso 1, al completar cuadrados la expresión dentro del exponencial puede rescribirse como: 2 $c_1 x + c_2^2 x^2 = u^2 - (c_1/c_2)^2$;

con:

```
u = c_2 x + c_1 / c_2u_0 = u_{y=0} = c_1 / c_2;
```

 $u_0 = u_{x=0} = c_1 / c_2;$ $u_1 = u_{x=1} = c_2 + c_1 / c_2$

Reemplazando en la expresión de A(x):

$$A(x) = e^{-(c_1/c_2)^2} e^{u^2}$$

Luego:

$$P(x) = \int A(x) dx = \frac{1}{c_2} e^{-(c_1/c_2)^2} e^{u^2} Daws(u) = \frac{1}{c_2} A(x) Daws(c_2 x + c_1/c_2)$$

donde la *función de Dawson* es: $Daws(u) = e^{-u^2} \int_0^u e^{t^2} dt$

Finalmente, para ambos casos el conjunto de ecuaciones (12) resultan:

$$S_{m} = S_{P} \overline{a_{s}^{1/2}}; \qquad (13a)$$

$$L = \ell \frac{1}{a_s^{1/2} \left(P(1) - P(0) \right)};$$
(13b)

$$\Gamma = -2c_1 \left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2 \left(P(1) - P(0)\right);$$
(13c)

$$\gamma = \frac{1}{\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2} \frac{\int_0^1 e^{-2c_1 x \pm (c_2 x)^2} \left[P(x) - P(1)\right]^2 dx}{\left(P(1) - P(0)\right)^3};$$
(13d)

Para una placa plana con actividad catalítica uniforme, los parámetros γ y Γ son 1/3 y 0, respectivamente. Sin embargo, es factible encontrar pastillas catalíticas que posean simultáneamente valores de γ >1/3 y valores Γ <0, como por ejemplo una modificación de la pastilla 3L3H, la cual será analizada en la sección 5 del Capítulo 12, con altura adimensional w=1 (altura infinita), para la cual γ =0.504 y Γ =-0.044. Por lo tanto, es deseable que el modelo reproduzca estas situaciones. Además, los mayores errores del modelo CG se esperan cuando Γ <0 (Γ <0 implica σ <0) ya que como se comentó anteriormente, el error del modelo CG es más sensible a bajos valores de σ .

Este modelo permite obtener valores negativos de Γ conjuntamente con valores de γ mayores a 1/3. A tal efecto, los parámetros c₁ y c₂ deben ser positivos.

No obstante, para un dado valor positivo del parámetro c_1 , correspondiente a $\Gamma \leq 0$, el modelo solo permite un valor máximo de γ , $\gamma \cong 0.44$, para $c_2 \rightarrow \infty$, lo cual evidencia que el modelo será muy restringido cuando se necesiten valores $\Gamma < 0$.

Por otra parte, el modelo permite obtener conjuntamente valores positivos de Γ (a partir de valores negativos de c₁) y valores de γ menores a 1/3 (si c₁ es positivo).

En consecuencia, los casos 1 y 2 resultan complementarios, aunque el modelo posee limitaciones.

11.2.1.2 Modelo 2: $A(x) = \exp(c_1 x) y a_m(x) = 1$

Esta alternativa, dada por: $A(x) = \exp(c_1 x)$, y $a_m(x)=1$, posee un único parámetro c_1 . No obstante, es presentada debido a su simplicidad.

De manera análoga a lo realizado anteriormente con el Modelos 1, se obtiene:

$$P(x) = \int A(x) dx = \frac{1}{c_1} e^{c_1 x};$$

Finalmente, para ambos casos el conjunto de ecuaciones (12) resultan:

$$S_{\rm m} = S_{\rm P} \overline{a_{\rm s}^{1/2}}; \qquad (14a)$$

$$L = \ell \frac{1}{\overline{a_s^{1/2}} \left(\frac{1}{c_1} \left[e^{c_1} - 1 \right] \right)};$$
(14b)

$$\Gamma = -\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2 \left[e^{c_1} - 1\right]; \tag{14c}$$

$$\gamma = \frac{1}{\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2} \frac{e^{2c_1} - 2c_1 e^{c_1} - 1}{\left[e^{c_1} - 1\right]^3};$$
(14d)

Si se impone el valor de Γ correspondiente a un cilindro infinitamente largo, *i. e.* Γ =1/2, adoptando actividad catalítica uniforme. Luego resulta: c₁= ln0.5=-0.693, y por lo tanto γ = 0.455, mientras que el valor correcto es γ =0.5. En conclusión, las funciones propuestas no resultan adecuadas.

11.2.1.3 Modelo 3: $a_m(x) = \exp(2c_1 x - c_2 | c_2 | x^2) y A(x) = 1$

Si en cambio se adopta la actividad del modelo variable $a_m(x) = \exp(2 c_1 x - c_2 |c_2| x^2)$, y el área del mismo constante A(x) = 1, resulta:

$$P(x) = \int a(x) dx = e^{(c_1/c_2)^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2c_2} Erf(c_2 x - c_1/c_2)$$

El conjunto de ecuaciones (12):

$$S_{m} = S_{P} \overline{a_{s}^{1/2}};$$

$$L = \ell \frac{1}{\overline{a_{s}^{1/2}} (P(1) - P(0))};$$

$$\Gamma = -2c_1 \left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2 \left(P(1) - P(0)\right);$$

$$\gamma = \frac{1}{\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2} \frac{\int_0^1 \left[P(x) - P(1)\right]^2 dx}{\left(P(1) - P(0)\right)^3};$$

Este modelo ofrece características similares al Modelo 1, puesto que permite obtener Γ <0 y γ >1/3 con c₁>0 y c₂>0, pero resulta aún más limitado porque cuando c₁=0, y por lo tanto Γ =0, el valor máximo que puede adoptar γ es \cong 0.373, para b $\rightarrow\infty$.

11.2.1.4 Modelo 4: Modelo de Difusividad Variable (MDV)

Una nueva alternativa es establecer $a_m(x) A(x) = 1$.

Si se define $D(x) \equiv A(x)$, el balance dado por la ecuación (1) resulta:

$$\frac{d}{dx}\left[D(x)\frac{dY}{dx}\right] = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 r(Y)$$

En consecuencia, este modelo puede interpretarse como el correspondiente a una placa plana (A=1) con actividad catalítica unitaria, pero con difusividad variable con la posición: D(x)=A(x). Se denomina modelo de *Difusividad Variable* (MDV).

Empleando $a_m(x) A(x) = 1$, la primitiva resulta

$$P(x) = x \tag{15}$$

Considerando que A(0)= D(0)=1, el conjunto de ecuaciones (12) resulta:

$$S_{\rm m} = S_{\rm P} \, \overline{a_{\rm s}^{1/2}}$$
; (16a)

$$L = \frac{\ell}{a_s^{1/2}}$$
(16b)

$$\Gamma = -\left(\overline{a_{\rm s}^{1/2}}\right)^2 \left(\frac{1}{2} \, {\rm dD}/{\rm dx}\right)_{\rm x=0} \tag{16c}$$

$$\gamma = \frac{1}{\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^2} \int_0^1 \frac{(1-x)^2}{D(x)} dx$$
(16d)

Incorporando la expresión resultante de L, ecuación (16b), en el balance, ecuación (1), se obtiene para el modelo MDV con D(0)=1:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left[\mathrm{D}(x) \frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}x} \right] = \frac{1}{\left(\overline{a_{\mathrm{s}}^{1/2}}\right)^2} \Phi^2 r(Y), \qquad \text{con} \quad \Phi = \left(\frac{\ell}{\lambda}\right) \tag{17}$$

Por último, resta definir una función adecuada para D(x). Se formularán algunas funciones como posibles alternativas, y posteriormente en el Capítulo 12 se fundamentará a partir de ejemplos cual arroja mejores resultados.

Las funciones D(x) con las que se ha trabajado tienen la forma: D(x)= exp (2 c₁ x $- c_2 |c_2| x^n$), donde el primer término del exponencial debe ser lineal de manera tal de alcanzar valores de $\Gamma \neq 0$, ecuación (16c), mientras que el segundo término puede tener cualquier exponente.

ALTERNATIVA 1: MDV con D(x) = exp (2 $c_1 x - c_2^2 x^2$)

Empleando D(x)= exp (2 $c_1 x - c_2 |c_2| x^2$), la ecuación (16c) resulta:

$$\Gamma = -\overline{a_{\rm s}^{1/2}} \,\mathrm{a} \tag{18a}$$

Además, remplazando D(x) en la (16d):

$$\gamma = \frac{1}{a_{\rm s}^{1/2}} \frac{e^{-(c_1/c_2)^2}}{c_2^3} [U(u_1) - U(u_0)]$$
(18b)

donde se efectuó la transformación u= $c_2 x - c_1 / c_2$, $u_1 = c_2 - c_1 / c_2$, $u_0 = -c_1 / c_2$, y

U(u)=
$$\int e^{u^2} (u_1 - u)^2 du = \frac{1}{2} e^{u^2} [(u - 2u_1) + (2u_1^2 - 1)Daws(u)]$$

La función $D(x) = \exp (2 c_1 x - c_2 |c_2| x^2)$ permite obtener cualquier valor negativo de Γ simultáneamente con cualquier valor positivo de γ . Para valores normales de c_1 (en relación a los valores de Γ encontrados en la práctica), el valor de γ crece rápidamente a partir de valores de c_2 mayores que aproximadamente 2. La ecuación (18b) tiene problemas de precisión para valores pequeños de c_2 . Se puede evitar el problema calculando γ mediante integración numérica de (16d). En rigor, 3 puntos de cuadratura Gauss-Legendre y 10 subintervalos permiten calcular γ con muy buen nivel de precisión para cualquier valor razonable de c₂. Por ejemplo, para un cilindro de 10 agujeros, con Γ = -0.2172, γ =0.34, los parámetros del modelo resultan, c₁ = 0.2172, c₂ = 1.112.

ALTERNATIVA 2: MDV con D(x) = exp (2 $c_1 x + c_2^2 x^2$)

Esta alternativa complementa a la anterior, permitiendo valores positivos de Γ junto a valores pequeños de γ .

La ecuación (18a) se mantiene, mientras que (18b) se reemplaza por

$$\gamma = \frac{1}{\left(\overline{a_{s}^{1/2}}\right)^{2}} \frac{e^{(c_{1}/c_{2})^{2}}}{c_{2}^{3}} [U(u_{1}) - U(u_{0})]$$

donde se hizo la transformación u= $c_2 x + c_1 / c_2$, $u_1 = c_2 + c_1 / c_2$, $u_0 = c_1 / c_2$, y U(u)= $\int e^{-u^2} (u_1 - u)^2 du = \frac{1}{4} \Big[2e^{-u^2} (2u_1 - u) + (2u_1^2 + 1)\sqrt{\pi} Erf(u) \Big]$

ALTERNATIVA 3: MDV con D(x) = exp (2 $c_1 x - c_2 | c_2 | x^4$)

Empleando D(x)= exp (2 $c_1 x - c_2 | c_2 | x^4$), la ecuación (16c) resulta igual:

$$\Gamma = -\left(\overline{a_{\rm s}^{1/2}}\right)^2 \, {\rm c_1}$$

Mientras que la ecuación (16d) para obtener γ debe integrarse numéricamente. Esta alternativa permite obtener valores negativos de Γ conjuntamente a valores positivos de γ . Por otra parte, también permite obtener valores positivos de Γ junto a valores pequeños de γ .

ALTERNATIVA 4: MDV con D(x) = exp $(2c_1x - c_2 | c_2 | x^2 + c_3 x^4)$

Esta alternativa surge de combinar las alternativas anteriores. La misma posee tres parámetros: c_1 , c_2 y c_3 .

Empleando D(x)= exp $(2c_1x - c_2|c_2|x^2 + c_3x^4)$, en la ecuación (16c) se obtiene:

$$\Gamma = -\left(\overline{a_{\rm s}^{1/2}}\right)^2 \, {\rm c}_1$$

La ecuación (16d) debe integrarse numéricamente, empleando D(x) = exp ($2c_1x - c_2 | c_2 | x^2 + c_3 x^4$).

Por lo tanto, a partir de Γ se puede determinar c₁. Además, se conoce una relación entre γ y los tres parámetros, ecuación (16d), con lo cual sólo se necesita otra relación adicional. En la sección 3 se determinará la relación restante a fin de poder ajustar los tres parámetros.

ALTERNATIVA 5: MDV con D(x) = exp (2 $c_1 x + c_2 | c_2 | x^n$)

En este caso el exponente n puede variar. En la sección 3 se muestra el criterio adoptado para determinar n.

La ecuación (16c) resulta equivalente a la obtenida con las alternativas anteriores:

$$\Gamma = \left(\overline{a_{\rm s}^{1/2}}\right)^2 \, {\rm c_1};$$

y la ecuación (16d) debe integrarse numéricamente empleando la expresión correspondiente de D(x).

En el Capítulo 12 se muestran los errores obtenidos al emplear el modelo MDV para estimar el factor de efectividad utilizando para D(x) cada una de las 5 alternativas propuestas, de esta manera se justifica la alternativa escogida, que se anticipa, corresponde a D(x) = exp $(2c_1x + c_2 | c_2 | x^n)$.

En principio, a partir de los parámetros Γ y γ de la pastilla catalítica se estaría en condiciones de ajustar los parámetros c₁ y c₂ del modelo MDV. El valor de c₁ surge de manera directa mientras el valor de c₂ se obtiene al resolver una ecuación no lineal, ecuación (16d).

11.3 TÉRMINO DE TERCER ORDEN A BAJAS VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA EL MDV

En el Capítulo 9 se desarrolló el comportamiento del problema de reaccióndifusión a bajas velocidades de reacción, obteniendo una expresión en serie de la velocidad de consumo de A en la pastilla, \mathcal{R}_{tow} , ecuación (19a). La misma posee un tercer término dependiente del parámetro β . De manera análoga al procedimiento anteriormente efectuado, se iguala el tercer término de la velocidad de reacción a bajos módulos de Thiele para el modelo, \mathcal{R}_{low}^{m} , ecuación (3a), con el tercer término de la velocidad de reacción para la pastilla real, \mathcal{R}_{low} , ecuación (6a), obteniendo:

$$\beta = \frac{a(0)^2}{\left(\overline{a_s^{1/2}}\right)^4} \frac{\int_0^1 \mathcal{G}^2(x) a_m(x) A(x) dx}{\left(\int_0^1 a_m(x) A(x) dx\right)^5}$$
(19)

donde se han empleado las ecuaciones (7a, b).

Puesto que para el modelo MDV se han fijado $a_m(x)A(x)=1$, y además D(0)=1, resulta: $a_m(0)=1/D(0)=1$. Reemplazando en la expresión de β , ecuación (19):

$$\beta = \frac{1}{\left(\overline{a_{\rm S}^{1/2}}\right)^4} \int_0^1 \mathcal{G}^2(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}\mathbf{x}$$
(20)

La función genérica G(x) esta definida en la ecuación (11) y para el modelo MDV tiene la forma:

$$\mathcal{G}(x) = \int_0^x \frac{1-x}{D(x)} dx$$

En conclusión, el parámetro β de la pastilla real queda expresado una vez que se especifique D(x). De esta manera, se obtiene una tercera relación entre un parámetro propio de la pastilla real, β , y los parámetros del modelo MDV.

Cabe la posibilidad de ajustar el tercer parámetro en las alternativas 4 y 5, *e. i.:* c_3 y n, respectivamente, a partir de β . Por consiguiente, a partir de Γ se determina c_1 , ecuación (16c), y luego con Γ y β , resolviendo conjuntamente las ecuaciones (16d) y (20), se determinan los dos restantes parámetros, c_2 y c_3 ó c_2 y n.

11.4 SOLUCIÓN NUMÉRICA PARA MDV

El balance de materia para el modelo de Difusividad Variable (MDV), ecuación (17), debe resolverse numéricamente, independientemente de la expresión cinética empleada, a diferencia del modelo Cilindro Generalizado (CG), que

admite una solución más sencilla para expresiones cinéticas lineales. Como se detalló en la sección 4 del Capítulo 9, para cinéticas de primer orden, el factor de efectividad para el modelo CG puede aproximarse por la ecuación (16) del Capítulo 9.

Para resolver la ecuación (17) se dispone de un programa de cálculo desarrollado previamente (Mariani y col., 2009b), el cual está basado en el método de disparo (*Shooting*).

11.5 CONCLUSIÓN

Se desarrolló un modelo geométrico unidimensional general, el cual está determinado por la ecuación (17), con D(x)= exp (2 $c_1 x + c_2 |c_2| x^n$), alternativa 5. El modelo posee tres parámetros, c_1 , $c_2 y n$, los cuales son ajustados a partir de los parámetros representativos del comportamiento de la de la pastilla real a altos y bajos módulos de Thiele, γ , Γ y β , respectivamente.

En el Capítulo siguiente se empleará el modelo MDV resultante a fin de estimar el factor de efectividad en pastillas catalíticas con características singulares, para las cuales el modelo unidimensional CG no arroja buenos resultados.

ESTUDIO DE LOS LÍMITES DE APLICACIÓN DEL MODELO CG Y VALIDACIÓN DEL MODELO MDV

PARTE 2

EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

12.1 INTRODUCCIÓN

En base al grado de desarrollo adquirido en este ámbito por el grupo de trabajo, resulta interesante validar el uso combinado del modelo CG y del parámetro Γ en un amplio conjunto de condiciones. En el presente Capítulo se analizarán los límites de aplicación del modelo CG- Γ , para lo cual se trabajarán con formas geométricas generadas al modificar algunas de las características geométricas de las pastillas presentadas en el Capítulo 10. Con este objetivo se estudiará el efecto en la modificación de la altura de las pastillas, los diámetros de los agujeros internos en las pastillas 4H y 3L-3H y la longitud de las puntas en la estrella (Star 1). Este estudio permitirá evaluar límites en la aplicación del modelo CG- Γ impuestos por la geometría.

Para estimar el factor de efectividad en pastillas catalíticas con rasgos geométricos singulares, con una precisión similar a la obtenida en los Capítulos 9 y 10, se necesitará de un modelo unidimensional más sofisticado que el modelo CG, el cual incluya los parámetros característicos de la pastilla real correspondientes a altas y bajas velocidades de reacción, Γ y γ , respectivamente. Razón por lo cual, se empleará el modelo MDV presentado en el Capítulo 11. En adición, se mostrarán los resultados obtenidos con el modelo MDV al estimar η , empleando las distintas alternativas propuestas en el Capítulo 11 para la funcionalidad de D(x), que llevan a escoger a la Alternativa 5 como la mejor opción.

12.2 COMPORTAMIENTO DEL ERROR DEL MODELO CG

Un posible índice para detectar errores con el modelo CG radica en la capacidad de reproducir γ a partir de Γ . Es decir, empleando Γ se puede evaluar σ , mediante la ecuación (22) del Capítulo 10, aquí denotado como σ^{Γ}

$$\sigma^{\Gamma} = \frac{\Gamma}{1 - \Gamma} \,, \tag{1}$$

y con el mismo calcular γ , ecuación (21) del Capítulo 9, denotado γ^{Γ} :

$$\gamma^{\Gamma} = \frac{\sigma^{\Gamma} + 1}{\sigma^{\Gamma} + 3} \tag{2}$$

Luego se compara el cociente entre γ real y γ^{Γ} . Dicho cociente será pequeño si la pastilla catalítica puede ser caracterizada con un único parámetro. En la Figura 12.1 se muestra el error del modelo CG- Γ , en la estimación del factor de efectividad en función del valor absoluto de $1-\gamma/\gamma^{\Gamma}$, para gran parte de las formas geométricas presentadas en las Tablas 10.1, 10.2 y 10.3, del Capítulo 10, y para distintas longitudes adimensionales de las mimas: w=H/(H+b), donde b es una dimensión característica de cada pastilla y se muestra en las Tablas 10.1-3 del Capítulo 10. En todos los casos del presente Capítulo se ha asumido actividad catalítica uniforme. Como se puede observar, a medida que crece |1-(γ/γ^{Γ})| (es decir, crece o decrece el cociente γ/γ^{Γ}) aumenta el error del modelo CG- Γ . Se llevará a cabo un análisis más pormenorizado para aquellas geometrías cuyo error del modelo supere el 1%, las cuales son: 8L, 3L-3H, 4H, 7H, 10H, 4HM, 7H-triangulares y Star 1. La sección transversal de las mismas se muestra en las Tablas 12.1 y 12.2 del presente Capítulo.

El error del modelo CG cuando el parámetro σ es estimado a partir de γ , presenta un comportamiento similar al error del modelo CG- Γ mostrado en la Figura 12.1.

Se realiza la comparación en base al parámetro γ , en vez del parámetro σ , puesto que el factor de efectividad, y por ende el error del modelo CG, es poco sensible a las variaciones de σ en el rango de altos valores de σ . Por ejemplo, para σ =5, el valor correspondiente de γ es 0.75, mientras que para σ =10, γ =0.846. Por ende, aunque la relación de σ sea 0.5, la relación de γ es aproximadamente 0.886, la cual es más representativa de la relación entre los respectivos factores de efectividad.

La relación entre γ y γ^{Γ} revela que el comportamiento del problema de reaccióndifusión a bajas velocidades de reacción difiere del correspondiente a altas velocidades de reacción, por lo cual es esperable que un modelo como el cilindro generalizado, que cuenta con un único parámetro, no resulte eficiente. Por el contrario, es necesario un modelo que incorpore los parámetros de la pastilla representativos del comportamiento a altas y bajas velocidad de reacción, como por ejemplo el modelo general unidimensional presentado en el Capítulo 11.

(3)

Por otra parte, se grafica en la Figura 12.2 el parámetro γ en función del parámetro Γ para las pastillas presentadas en el Capítulo 10, y para otras formas geométricas y alturas que serán estudiadas en el presente Capítulo. La línea continua en la Figura 12.2 representa la relación entre ambos parámetros, γ y Γ, determinada por el modelo CG. Es decir, a partir de $\gamma = \frac{1+\sigma}{3+\sigma}$, ecuación (2), y de

$$\Gamma = \frac{\sigma}{1 + \sigma}$$
, derivada de la ecuación (1), surge:
 $\gamma = \frac{1}{3 - 2\Gamma}$

Como se puede observar, algunas de las pastillas reproducen la relación establecida por el modelo CG, *i. e.*: 3L, 4L, 7L-1H, 5ML-1H, 7L-1HMatros y RSSR. Conjuntamente, para todas estas geometrías el modelo CG –ya sea empleando γ o Γ para ajustar σ – permite estimar el factor de efectividad con un error menor al 2.5%, incluso para altura infinita. En el Apéndice C del presente Capítulo se muestran los resultados para dichas pastillas. Lógicamente, una correlación entre ambos parámetros, γ y Γ , establece que cualquiera de los dos puede ser utilizado para ajustar el parámetro σ , y luego emplear el modelo CG en todo el rango de módulos de Thiele.

En contraposición, los parámetros γ y Γ para algunas pastillas no cumplen la correlación dada por el modelo CG, con lo cual el mismo presenta errores mayores al 2% en la estimación del factor de efectividad. Las pastillas bajo esta situación serán analizadas en el presente capítulo (*i. e.*: 8L, 3L-3H, 4H, 4HM, 7H, 7H-triangulares, 10H, Star 1, más tres configuración diferentes para la estrella: Star 2-4). El modelo MDV-Alternativa 5, desarrollado en el Capítulo 11, resulta una opción atractiva ante esta situación, dado que el mismo permite estimar el factor de efectividad con un error inferior al 1.6%. Asimismo, para las relaciones geométricas correspondientes a las pastillas disponibles comercialmente el error del modelo MDV-Alternativa 5 se encontró debajo del 1%.

CAPÍTULO 12



Figura 12.1 Error del modelo CG- Γ en función de $|1-(\gamma' \gamma^{\Gamma})|$, para las formas geométricas de las Tablas 10.1, 10.2 y 10.3, del Capítulo 10, y para distintas relaciones de aspecto de las mismas: w=H/(H+b).



Mariani y col. (2008) estudiaron el comportamiento del error del modelo CG- Γ con la altura de la pastilla catalítica para anillos Raschig, cilindros trilobulares (3L), cuatrilobulares (4L), con ocho lóbulos (8L), con siete agujeros circulares (7H) y paralelepípedos. Salvo para los cilindros con ocho lóbulos (8L) y siete agujeros circulares (7H), el máximo error se encontró a una determinada altura finita. En cambio, para las dos restantes geometrías el máximo error se halló a altura infinita. A partir de estos resultados se puede clasificar las geometrías en dos grandes grupos, en la presente Tesis estudiaremos aquellas geometrías para las cuales el error del modelo CG crece con la altura, dado que en este caso los errores máximos son mayores que los encontrados para aquellas geometrías

La mayoría de las pastillas estudiadas corresponden a cilindros con diferentes secciones transversales. Por ende, la sección transversal será la primera característica geométrica que diferencie el comportamiento de una dada pastilla. Si la longitud de la pastilla catalítica es muy pequeña, H \rightarrow 0, la componente principal del flujo molar del reactivo estará dada en la dirección axial, a través de ambas bases, y el comportamiento se aproximará al correspondiente a una placa plana independientemente de la forma de la sección transversal. Contrariamente, cuando la pastilla posee altura infinita, $H\rightarrow\infty$, la componente principal del flujo molar estará dada en las direcciones de la sección transversal, y por lo tanto el efecto de la forma de la sección transversal será significante. En estas condiciones, se mantendrá la notación Γ_{∞} y ℓ_{∞} , para los valores del parámetro Γ y de la longitud característica, ℓ , respectivamente. El valor de Γ_{∞} es determinado por las curvaturas y las aristas de la superficie cilíndrica, definida por la sección transversal.

En general, la sección transversal posee las características más singulares de la pastilla, dadas por pequeños radios de curvatura correspondientes a las secciones cilíndricas envolventes, pequeños espesores, presencia de aristas, etc. Por consiguiente, es esperable que en aquellos casos donde la sección transversal posea ciertas características particulares se presente un mayor error en la estimación del factor de efectividad con el modelo CG cuando la altura de la pastilla sea infinita. Conformemente, al graficar γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b), donde b es una dimensión característica de cada pastilla detallada en las Tablas 12.1 y 12.2 del presente Capítulo, se detecta

aquellas geometrías para las cuales en w=1 las curvas divergen. A continuación, se grafica en las Figuras 12.3a-h, γ y γ^{Γ} en función de w para las pastillas seleccionadas anteriormente.



Figura 12.3a. γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) para el cilindro con ocho lóbulos (8L)



Figura 12.3b. γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) para el cilindro trilobular con tres agujeros (3L-3H)



Figura 12.3c. γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) para el cilindro circular con cuatro agujeros (4H)



Figura 12.3d γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) para el cilindro circular con siete agujeros (7H)

374



Figura 12.3e γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional **w=H/(H+b)** para el cilindro circular con diez agujeros (10H)



Figura 12.3f γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) para el cilindro con cuatro agujeros modificado (4HM)



Figura 12.3g γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) para el cilindro circular con siete agujeros triangulares (7H-triangulares)



Figura 12.3h γ y γ^{Γ} en función de la altura adimensional w=H/(H+b) para la estrella (Star 1)

A partir de las figuras se puede confirmar que el modelo CG presentará los mayores errores cuando la longitud de la pastilla sea infinita. La solución propuesta para estos casos es emplear el modelo geométrico unidimensional general, en la forma MDV-Alternativa 5, presentado en el Capítulo 11, el cual, como luego se comprobará, permitirá restituir la precisión deseada.

12.3 ALTURA INFINITA

A continuación se muestra el error obtenido al emplear el modelo CG para las 16 pastillas presentadas en el Capítulo 10, para la altura finita citada en dicho Capítulo (Tablas 10.1-3) y también el correspondiente a altura infinita. Se empleó el criterio correspondiente a altas velocidades de reacción para estimar el parámetro del modelo CG (σ). Se dividen las formas geometrías en dos tablas, una de ellas conteniendo las pastillas cilíndricas con lóbulos junto con la estrella (Tabla 12.1), y otra con las pastillas cilíndricas con múltiples agujeros (Tabla 12.2). Además, se incluye en las tablas el error brindado por el modelo unidimensional general, en su versión MDV-Alternativa 5 (MDV-A5) que luego será discutida.

Pastilla	Sección Transversal	Dimensiones	w	ε _{max} (%) CG-Γ	E _{max} (%) MDV-A5
8-lóbulos	b	y=0.383	0.657	1.46	-0.27
(8L)	a the second second		1	4.76	0.31
Trilobular con 3	b	y=0.866	0.684	1.27	0.27
(3L-3H)	a c	c=0.5 a	1	2.97	-0.43
Estrella	b 2a	w=0.202	0.696	2.8	0.43
(Star 1)		y-0.292	1	5.3	-0.3

Tabla 12.1. Pastillas multilobulares; w=H/(b+H); y=a/b.

Pastilla	Sección Transversal	Dimensiones	w	ε _{max} (%) CG-Γ	ε _{max} (%) MDV-A5
4-Agujeros	a	y=0.273	0.645	2.88	-0.87
Circulares (4H)	b c c	c=0.833a	1	4.93	-0.14
		v=1/5	0.649	2.12	0.30
7-Agujeros Circulares (7H)	b c c	c=a	1	3.97	0.30
10-Aguieros	000	y=1/8 c1=1.6 a	0.615	2.93	0.56
Circulares (10H)	b d_{c_2} c_1	c2=2.4 a d=2 a	1	5.87	0.83
4-Agujeros	a d	y=1/4 c=a	0.723	1.26	0.58
Modificado (4HM)	b c c	d=0.831 a	1	2.45	0.69
7-Agujeros triangulares (7H-triangulares)	AD		0.477	0.54	0.40
	b e	e=0.2 b	1	2.05	-0.19

Tabla 12.2. Pastillas con múltiples agujeros y estrella; w=H/(b+H); y=a/b.

Como primera observación de las Tablas 12.1 y 12.2, se infiere que el modelo unidimensional general MDV-A5 permite bajar la cota máxima del error, ya que en todos los casos el error resultante es menor al 1%.

Se presenta, para algunas de las formas geométricas de las Tablas 12.1 y 12.2, un análisis más detallado, donde se muestra como varía el error del modelo CG con la altura de la pastilla, estimando σ a partir de γ y de Γ (Tablas 12.3 y 12.10). Para obtener los parámetros γ y β se resolvió la ecuación (19b) del Capítulo 9, junto a sus condiciones de contorno ecuación (19c) del Capítulo 9, para cada geometría mediante del software Femlab v3.1 de Comsol Inc. de resolución de ecuaciones diferenciales por el método de los elementos finitos. Con la información obtenida se estimaron los parámetros γ y β , ecuación (19e) y (19f) del Capítulo 9. Asimismo, el valor exacto de la velocidad de reacción efectiva se obtuvo al resolver la ecuación correspondiente al balance de materia para la pastilla 3D, ecuación (10a) del Capítulo 9, junto a sus condiciones de contorno, ecuaciones (10b) y (10c) del Capítulo 9 por medio del mismo software.

Se recuerda que cuando w=0 la pastilla se comporta como una placa plana independientemente de la forma de la sección transversal, por lo cual σ =0, y el modelo estimará el factor de efectividad de manera exacta ($\varepsilon_{max} \rightarrow 0$).

347	Г	~	ß	ar/ar	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)
	.	Y	Ρ	¥' ¥	CGσ ^Γ	CGσ ^γ	MDV-A5
0.09	0.236	0.236	0.18	0.969	-0.88	0.19	-0.06
0.16	0.399	0.665	0.24	0.951	-1.31	0.35	0.18
0.28	0.597	0.519	0.37	0.937	-1.43	0.44	0.39
0.657	0.805	0.798	1.07	1.110	1.46	-0.96	-0.27
1	0.547	0.678	0.71	1.293	4.76	-2.09	0.31

Tabla 12.3. Parámetros propios de la pastilla 8L y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

W	Г	γ	β	γ /γ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.464	0.548	0.559	0.497	1.065	-0.27	-1.54	0.97
0.684	0.318	0.492	0.421	1.163	1.27	-3.78	0.27
0.812	0.151	0.448	0.349	1.208	1.84	-4.59	-0.34
1	-0.105	0.399	0.27	1.279	2.97	-5.66	-0.43

Tabla 12.4 Parámetros propios de la pastilla 3L-3H y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

Tabla 12.5. Parámetros propios de la pastilla 4H y errores de los modelos CG- Γ ,CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	Г	γ	β	γ/γ Γ	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.645	0.164	0.448	0.29	1.197	2.88	-3.31	-0.87
0.901	-0.137	0.384	0.205	1.256	4.39	-4.20	-0.24
1	-0.241	0.366	0.185	1.276	4.93	-4.35	-0.14

Tabla 12.6. Parámetros propios de la pastilla 7H y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	wΓ	с Г у В	ß	γ/γ^{Γ}	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)
	.		P		CGσ ^Γ	CGσ ^γ	MDV-A5
0.09	0.454	0.464	0.281	0.970	-0.80	0.20	0.42
0.15	0.542	0.517	0.364	0.992	-0.25	0.0	0.265
0.2	0.554	0.537	0.401	1.016	0.20	-0.20	0.71
0.26	0.524	0.534	0.403	1.042	0.54	-0.60	0.58
0.33	0.450	0.508	0.367	1.067	0.82	-1.2	0.34
0.5	0.230	0.435	0.263	1.105	1.43	-2.0	0.38
0.649	0.028	0.385	0.201	1.134	2.12	-2.4	0.303
0.71	-0.055	0.368	0.182	1.146	2.45	-2.6	0.267
0.83	-0.198	0.344	0.156	1.167	3.07	-2.8	0.320
1	-0.375	0.318	0.131	1.192	3.97	-3.1	0.3

w	Г	γ	β	γ/γ Γ	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.615	-0.070	0.368	0.179	1.156	2.93	-2.32	0.56
1	-0.636	0.287	0.104	1.228	5.87	-2.99	0.83

Tabla 12.7. Parámetros propios de la pastilla 10H y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

Tabla 12.8. Parámetros propios de la pastilla 4HM y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	Г	γ	β	γ/γ^{Γ}	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.723	0.108	0.386	0.194	1.074	1.26	-1.17	-0.35
1	-0.170	0.333	0.140	1.113	2.45	-1.43	0.41

Tabla 12.9. Parámetros propios de la pastilla 7H-triangulares y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

147	wΓ	· ~ ~	ß	a /ar	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)
•••	T	7	Ч	11 A	CGσ ^Γ	CGσ ^γ	MDV-A5
0.110	0.558	0.517	0.361	0.97	-0.61	0.23	0.61
0.236	0.565	0.544	0.426	1.02	-0.16	-0.52	0.72
0.382	0.410	0.485	0.356	1.06	0.37	-1.67	0.74
0.477	0.293	0.440	0.305	1.06	0.53	-1.82	0.40
0.607	0.155	0.410	0.256	1.10	0.93	-2.65	-0.27
0.755	0.014	0.379	0.217	1.13	1.33	-3.04	-0.22
0.861	-0.073	0.363	0.196	1.14	1.63	-3.23	-0.58
1	-0.173	0.347	0.180	1.16	2.05	-3.46	-0.19

W	Г	γ	ß	γ/γ^{Γ}	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)
	_	4	P ²	• •	ϹႺϭ	CGσ ^γ	MDV-A5
0.113	0.394	0.432	0.239	0.955	-1.21	0.31	0.19
0.203	0.576	0.515	0.359	0.951	-1.16	0.34	0.44
0.696	0.600	0.676	0.742	1.217	2.80	-2.27	0.43
0.875	0.494	0.629	0.625	1.266	3.73	-2.77	0.25
1	0.474	0.306	0.561	1.339	5.30	-3.49	-0.30

Tabla 12.10. Parámetros propios de la pastilla Star 1 y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

En particular, para la pastilla cilíndrica con 7 agujeros (7H), Tabla 12.6, se presenta un mayor número de resultados del error del modelo CG con la altura adimensional, w, a fin de ejemplificar el comportamiento, dado que el mismo es representativo para todas las pastillas analizadas. Además, en la Figura 12.4 se grafica el comportamiento del error para los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 en función de w, para la pastilla 7H.



Figura 12.4. Errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 en función de w, para la pastilla 7H.
Como se puede apreciar de los resultados mostrados en las Tablas 12.3-10, el incremento del error del modelo CG está estrechamente correlacionado con la relación γ/γ^{Γ}

Por otra parte, el error del modelo MDV-A5 resulta significativamente menor. A partir de los datos obtenidos se puede inferir que el error del modelo MDV resulta independiente de la altura de la pastilla y de la relación γ/γ^{Γ} . Por lo cual, se concluye que dicho error se debe estrictamente a limitaciones de precisión. En la Tabla 12.11 se muestran los parámetros del modelo MDV, *i.e.* c₁, c₂ y n para la pastilla 7H. En general, para todas las pastillas estudiadas los valores del exponente n en el Modelo de Difusividad Variable se hallaron en el rango entre 3 y 9, mientras que $0.6 < |c_2| < 3$. Se recuerda que c₁=- Γ

w	c ₁	c ₂	n
0.09	-0.454	-1.334	4
0.15	-0.542	-1.594	4
0.2	-0.554	-1.700	4
0.26	-0.524	-1.753	4
0.33	-0.450	-1.764	4
0.5	-0.230	-2.446	7
0.649	-0.028	-2.654	8
0.71	0.055	-2.686	8
0.83	0.198	-2.601	7
1	0.375	-2.701	7

Tabla 12.11. Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla 7H en función de la altura adimensional w

En el Capítulo 10 se presentaron ciertas restricciones para que la formulación en régimen asintótico resulte válida, desigualdades (8a- c) y (16). Cuanto mayor sea el módulo de Thiele que verifique dichas restricciones, menor importancia tendrá el parámetro Γ , y por consiguiente, resultará más probable obtener grandes errores al emplear dicho parámetro para caracterizar el comportamiento del factor de efectividad en todo el rango de módulos de Thiele. Considerando que la sección transversal presenta las características

geométricas más complejas de algunas pastillas catalíticas, las mayores limitaciones en el uso del modelo CG- Γ se presentarán a altura infinita. De esta manera, se explica que el error crezca con la altura de la pastilla. Aunque la formulación para el comportamiento de la velocidad de reacción a bajos módulos de Thiele no permite efectuar un análisis similar, es esperable que el error del modelo CG cuando el parámetro σ sea estimado a partir del criterio a bajas velocidades de reacción (mediante γ) se comporte de manera similar. Para la mayor parte de las pastillas estudiadas, a excepción del trilobular con 3 agujeros (3L-3H) y del cilindro con 7 agujeros triangulares (7H-triangulares), el mayor error se manifiesta cuando el parámetro σ sea estimado a partir de Γ . En las Figuras 12.5a y 12.5b se muestra el comportamiento del error en función del módulo de Thiele para las pastillas 3L-3H y Star 1, respectivamente, a altura infinita. El parámetro σ se estimó a partir de Γ y



Figura 12.5a. Error de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 versus Φ , para 3L-3H en w=1.



Figura 12.5b. Error de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 versus Φ , para Star 1 en w=1.

Para la pastilla 3L-3H el mayor error se presenta para el modelo CG cuando el parámetro σ es estimado empleando γ , mientras que para la pastilla Star 1 el error mayor se presenta al obtener σ a partir de Γ . Los errores máximos cuando se emplea γ se presentan a mayores módulos de Thiele que cuando se emplea Γ . En cambio, el error del modelo MDV-A5 presentan errores muy pequeños como ya fuera observado.

12.4 ANÁLISIS DE LA ESTRELLA: VARIACIÓN DE LA EXTENSIÓN DE LAS PUNTAS

El error máximo del modelo CG para la estrella es uno de los más grandes obtenidos, a pesar que el valor de sigma no es pequeño (σ =1.5 para w=0.696). Por lo cual, su comportamiento radica en cuestiones diferentes a la alta sensibilidad del factor de efectividad en el rango de bajos valores de σ (recordar comportamiento observado en la sección 10.4 del Capítulo 10). En esta sección se analizaran distintas configuraciones geométricas para la estrella, a fin de estudiar la incidencia de sus rasgos geométricos en el error del modelo CG. Además, se corroborará la efectividad del modelo MDV-A5 en la estimación del factor de efectividad en geometrías singulares. En la Tabla 12.12 se muestran cuatro tipos de estrellas, todas con altura infinita (w=1). Las tres primeras poseen puntas redondeadas mientras que la última posee las puntas rectas. Las formas de las puntas se grafican en la Figura 12.6. Las distintas configuraciones se lograron al modificar la longitud de las puntas, R, donde R es la distancia desde el centro de la estrella al extremo de la misma. La estrella denominada Star 1 corresponde a la presentada en la Tabla 12.3 del Capítulo 10.



Figura 12.6 Sección transversal de las estrellas: Star 1, Star 2, Star 3 y Star 4, donde R es la distancia desde el centro de la estrella al extremo de la misma.

Tabla 12.12. Parámetros geométricos de las cuatro estrellas estudiadas y erro	res
de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5, en w=1.	

Pastilla	a/b	R	l _∞	Г	γ	β	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV- A5
Star 1	0.292	1.575	0.441	0.306	0.561	0.474	5.3	-3.49	-0.3
Star 2	0.236	1.70	0.426	0.270	0.580	0.521	6.45	-4.14	-0.24
Star 3	0.102	2	0.382	0.201	0.675	0.747	11.07	-4.62	-0.25
Star 4	0	2.227	0.344	0.774	0.818	1.116	2.77	-0.98	0.47

Se ha encontrado que cuando las puntas de las estrellas son más filosas, esto es reduciendo la relación a/b, pero manteniendo siempre la punta redondeada (Star 1-3), el error del modelo CG incrementa. Aunque la longitud característica de la pastilla, ℓ , no cambia demasiado, el radio de curvatura <u>a</u> de las puntas de

las estrellas diminuye bruscamente, y también se torna mínima la distancia entre las paredes planas de las puntas de las estrellas. Luego, el valor de la escala de reacción (λ_{max}) capaz de satisfacer las restricciones para las cuales resulta válida la formulación para régimen asintótico (inecuaciones (8a y b) en el Capítulo 10) disminuye, y consiguientemente el módulo de Thiele, Φ_{min} = ℓ/λ_{max} , crece, puesto que ℓ no disminuye demasiado. La consecuencia práctica de esto es que el rango de módulos de Thiele para el cual es válida la formulación planteada a altas velocidades de reacción, y conjuntamente el significado de Γ para caracterizar el comportamiento de la pastilla, se reduce. Por lo tanto, la estimación del factor de efectividad con el modelo CG- Γ pierde precisión. En cambio, un resultado diferente se obtiene para la estrella Star 4, porque a pesar que la misma posee 5 aristas longitudinales, carece de los pequeños radios de curvatura de las extremidades, y en consecuencia se alcanzan menores errores con el modelo CG- Γ que con respecto a las otras tres estrellas.

Tampoco resulta preciso el modelo CG al estimar σ a partir del criterio correspondiente a bajas velocidades de reacción, es decir empleando γ . Por consiguiente, el modelo con un único parámetro no resulta efectivo para representar el comportamiento de η en todo el rango de módulos de Thiele.

No obstante, el modelo unidimensional general en su versión MDV-A5, que incluye los parámetros representativos de la pastilla a altas y bajas velocidades de reacción (γ , Γ y β), restituye la precisión deseada en todos los casos estudiados, siendo el error menor al 1%. En las Tablas 12.13a-d se muestran los parámetros del modelo MDV-A5 en función de la altura adimensional w, para las formas geométricas, Star 1-4.

Los valores del exponente "n" en D(x) del Modelo de Difusividad Variable, para las estrellas estudiadas, se hallaron en el rango entre 2.5 y 4.

w	c ₁	C ₂	n
0.113	-0.394	-0.912	4
0.203	-0.576	-1.468	4
0.696	-0.600	-2.088	3.8
0.876	-0.494	-2.061	3.6
1	-0.306	-2.003	3.2

Tabla 12.13a. Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla **Star 1** en función de la altura adimensional w .

Tabla 12.13b. Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla **Star 2** en función de la altura adimensional w.

w	c ₁	c ₂	n
0.150	-0.509	-1.325	4
0.541	-0.666	-2.094	3.8
0.679	-0.571	-2.105	3.6
1	-0.270	-2.102	3.2

Tabla 12.13c. Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla **Star 3** en función de la altura adimensional w.

W	c ₁	C ₂	n
0.500	-0.615	-2.045	3
0.643	-0.505	-2.140	3
1	-0.201	-2.115	2.5

Tabla 12.13d. Parámetros del modelo MDV-A5 para la pastilla **Star 4** en función de la altura adimensional w.

W	c ₁	c2	n
0.618	-0.889	-1.900	3
1	-0.774	-1.905	3

En las Tablas 12.14-16 se muestra el comportamiento del error con la altura adimensional, w, para las estrellas: Star 2, 3 y 4. Para la estrella Star 1 corresponde la Tabla 12.10, mostrada en la sección anterior.

Tabla 12.14. Parámetros propios de la pastilla Star 2 y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

347	Г	N	ß v/v ^Г		ε _{max} (%)	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)
.	L	Y	р	<i>Y' Y</i>	CGσ ^Γ	CGσ ^γ	MDV-A5
0.15	0.509	0.479	0.304	0.95	-1.23	0.34	0.35
0.541	0.666	0.719	0.865	1.199	2.41	-2.00	0.55
0.679	0.571	0.691	0.795	1.285	3.60	-2.79	0.27
1	0.270	0.580	0.521	1.426	6.45	-4.14	-0.24

Tabla 12.15. Parámetros propios de la pastilla Star 3 y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	Г	γ	β	γ/γ Γ	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.5	0.615	0.789	1.095	1.397	5.08	-2.58	0.21
0.643	0.505	0.774	1.052	1.541	7.09	-3.34	0.39
1	0.201	0.675	0.747	1.753	11.07	-4.62	-0.25

Tabla 12.16. Parámetros propios de la pastilla Star 4 y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	Г	γ	β	γ/γ^{Γ}	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.618	0.889	0.906	1.466	1.108	1.48	-0.59	0.30
1	0.774	0.818	1.116	1.188	2.77	-0.98	0.47

El mayor error del modelo CG se obtiene para la pastilla Star 3, debido a que la misma presenta la menor relación a/b. Además, acorde a las conclusiones extraídas, dicha geometría presenta la mayor diferencia γ/γ^{Γ} En este caso el

radio de curvatura de la punta de la estrella, a, es aproximadamente 3.75 veces más pequeño que la longitud característica de la pastilla, ℓ .

12.5 ANÁLISIS DE LA PASTILLA TRILOBULAR CON TRES AGUJEROS (3L-3H): VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS AGUJEROS

Otra geometría que resulta de interés es la pastilla trilobular con tres agujeros, puesto que la misma presenta grandes errores del modelo CG, tanto empleando el criterio de bajas velocidades de reacción como empleando el correspondiente a altas velocidades de reacción. Se analizará el comportamiento del error del modelo CG al modificar algunas características geométricas de la pastilla. Asimismo, se estudiará la implementación del modelo MDV-A5 cuando el modelo CG no resulte adecuado.

La variable a modificar es el diámetro de los agujeros internos, de esta manera se modifica directamente el espesor entre la cara externa y la cara interna de los agujeros, denominado tabique. En la Tabla 12.17 se muestran los errores del modelo CG estimando el parámetro σ a partir de γ y de Γ , para tres espesores diferentes del tabique y para la altura adimensional presentada en la Tabla 12.1, w=0.684, y para altura infinita, w=1. La pastilla 3L-3H con espesor del tabique 0.5 corresponde al caso base presentado en la Tabla 12.1 (filas sombreadas en gris), las otras dos pastillas se obtienen al disminuir e incrementar en un 50% el espesor del tabique. También se muestran los errores del modelo MDV-A5. En la Figura 12.7 se esquematiza la sección transversal para los tres 3L-3H analizados.



Figura 12.7. Sección transversal de los 3L3H.

A una altura finita, w=0.684, el error máximo del modelo CG se presenta al evaluar σ a partir de γ . Asimismo, la geometría con un espesor del tabique de 0.25 resulta la más desfavorable en lo que respecta a la estimación del factor de efectividad con el modelo CG. A partir de los datos de la Tabla 12.17 se puede inferir que al disminuir el espesor del tabique en un 50% se duplica el error máximo del modelo CG, mientras que al aumentar en un 50% el espesor del tabique el error se reduce a la mitad. Esta clara evidencia del efecto del espesor del tabique en el error del modelo CG muestra una limitación intrínseca del mismo. Por el contrario, el modelo unidimensional general MDV-A5 no muestra ninguna tendencia con el espesor, y los errores máximos resultaron menores al 1%.

W	espesor tabique	Г	γ	β	γ/γ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV- A5
0.684	0.25	0.200	0.551	0.747	1.434	2.84	-7.97	-0.83
0.684	0.5	0.318	0.492	0.421	1.163	1.27	-3.78	0.27
0.684	0.75	0.383	0.485	0.349	1.084	0.82	-1.80	0.70
1	0.25	-0.044	0.504	0.627	1.557	4.06	-9.7 5	-1.12
1	0.5	-0.105	0.399	0.270	1.279	2.97	-5.66	-0.43
1	0.75	-0.197	0.351	0.170	1.191	-3.3	-3.29	0.33

Tabla 12.17. Efecto de las características geométricas en 3L-3H

Por otra parte, cuando la altura de la pastilla es infinita, w=1, el comportamiento del modelo CG con el espesor del tabique es similar al explicado anteriormente, pero con errores mayores.

En conclusión, los efectos geométricos, espesor y radio de curvatura, en la estimación de η se acentúan para altura infinita, dado que es cuando más incidencia tiene la sección transversal de la pastilla.

12.6 ANÁLISIS DEL CILINDRO CON CUATRO AGUJEROS (4H): VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS AGUJEROS INTERNOS

Se llevará a cabo un análisis similar al efectuado para la pastilla 3L-3H pero para la pastilla 4H. La elección de esta pastilla radica en que el modelo CG presenta grandes errores en la estimación del factor de efectividad para la misma, indiferentemente del criterio empleado para ajustar σ .

De manera equivalente a los análisis realizados anteriormente se modifica el diámetro de los agujeros internos y se analiza su impacto en la estimación del factor de efectividad mediante el modelo CG y el modelo MDV-A5. Asimismo, se trabaja con la altura finita empleada en la Tabla 12.2 (w=0.645) y también, a una altura infinita (w=1). En la Figura 12.8 se grafica la sección transversal para las tres formas geométricas generadas al variar el espesor del caso base correspondiente a la Tabla 12.1 (4H-base).En la Tabla 12.18 se muestran los resultados obtenidos. Las filas sombreadas en gris corresponden al caso base.



Figura 12.8. Esquema de la sección transversal para las tres pastillas 4H.

w	e ₁	e ₂	у	l	Г	Ŷ	β	γ/γ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^r	ε _{max} (%) CGσ ^γ	ε _{max} (%) MDV- A5
0.645	0.037	0.037	0.366	0.047	0.122	0.658	0.728	1.813	11.2	-6.42	-1.37
0.645	0.089	0.125	0.273	0.078	0.164	0.448	0.290	1.197	2.88	-3.31	-0.87
0.645	0.239	0.2	0.136	0.124	0.146	0.422	0.243	1.144	2.48	-2.00	0.71
1	0.037	0.037	0.366	0.0518	-0.115	0.600	0.583	1.939	14.0	-7.34	-1.61
1	0.089	0.125	0.273	0.0924	-0.241	0.366	0.185	1.276	4.93	-4.35	-0.14
1	0.239	0.2	0.136	0.1647	-0.581	0.299	0.112	1.244	6.11	-3.09	0.63

Tabla 12.18. Efecto de las características geométricas en 4H

Notación:

e₁: espesor entre agujeros.

e₂: espesor entre un agujero y la superficie externa.

y=a/b, <u>a</u> radio de los agujeros internos, <u>b</u> radio del agujero externo.

Para la pastilla 4H se modificó el diámetro del agujero interno manteniendo constante el diámetro externo. En este caso, resultó necesario modificar la ubicación del centro de los agujeros internos, de manera tal que la pastilla siga manteniendo la simetría con respecto a los agujeros internos. Al aumentar los diámetros de los agujeros internos disminuye la distancia entre los mismos, y entre un dado agujero interno y la cara externa de la pastilla. Si se comparan estos espesores con la longitud característica de la pastilla se observa que los mismos son menores. En este caso, el error máximo del modelo CG aumenta considerablemente, lo cual es esperable en base a la alta relación entre γ/γ^{Γ} Por otra parte, el máximo error del modelo CG se obtiene cuando el parámetro σ se ajusta a partir de Γ . Para explicar este comportamiento basta recordar las restricciones para el empleo de la formulación de la velocidad de reacción en régimen asintótico. En este caso, los pequeños espesores generados ocasionarán un valor alto del mínimo módulo de Thiele para el cual resulten válidas las restricciones. Consiguientemente, el parámetro Γ pierde significación. En adición, el error del modelo CG es mayor cuando la altura de la pastilla es infinita.

En adición, al disminuir el diámetro del agujero interno, los espesores aumentan, pero disminuye el radio de curvatura de los agujeros internos. A una

altura finita, este rasgo geométrico no ocasiona un aumento significativo en el error del modelo CG con respecto al caso base. Sin embargo, a altura infinita el error del modelo CG empleando σ^{Γ} aumenta.

Finalmente, para todas las variaciones geométricas estudiadas de la pastilla 4H el modelo MDV-A5 alcanzó resultados muy favorables, puesto que el error del mismo resultó alrededor del 1 %.

12.7 RESULTADOS DEL MODELO CG CON σ^{M} , $\sigma^{M2} y \sigma^{M3}$

A fin de mejorar la precisión obtenida con el modelo CG, se estudió la alternativa de emplear un parámetro σ resultante de promediar aritméticamente los parámetros σ correspondientes a altos y bajos módulos de Thiele. Es decir, a partir de Γ se obtiene de la ecuación (1) el parámetro σ , denotado σ^{Γ} Conjuntamente de la ecuación (21) del Capítulo 9 se obtiene σ , haciendo uso de γ , denotado como σ^{γ} . Luego, finalmente se evalúa: $\sigma^{M}=(\sigma^{\Gamma}+\sigma^{\gamma})/2$ (Mocciaro y col., 2006). Esta alternativa no alcanzó la precisión deseada (errores inferiores al 2%) para todas las formas geométricas analizadas. También, se probó con el promedio ponderado $\sigma^{M2}=(1/3\sigma^{\Gamma}+2/3\sigma^{\gamma})$.

Asimismo, se propuso obtener una parámetro γ^{M3} resultante de promediar en forma ponderada el parámetro γ , propio de la pastilla, y el parámetro γ^{Γ} obtenido de la ecuación (3) (haciendo uso de Γ), la ecuación para γ^{M3} está dada por:

 $\gamma^{M3}=(1/4\gamma^{\Gamma}+3/4\gamma)$

Luego con γ^{M3} se obtiene de la ecuación (21) del Capítulo 9 σ^{M3} .

En la Tabla 12.19 se muestran los errores del modelo CG para la pastilla 4H de la Tabla 12.2, y distintas alturas adimensionales w, al emplear tres alternativas:

- $\sigma^{M} = (\sigma^{\Gamma} + \sigma^{\gamma})/2$

-
$$\sigma^{M2} = (1/3\sigma^{\Gamma} + 2/3\sigma^{\gamma})$$

- σ^{M3} obtenido a partir de $\gamma^{M3} = (1/4\gamma^{\Gamma} + 3/4\gamma)$.

Como se puede observar, los errores del modelo CG con estas propuestas no mejoran sensiblemente la precisión respecto del uso de los modelos CG- Γ y CG- γ . Resultados similares se obtuvieron para el resto de las pastillas. Razón por la cual, se abordó, Capítulo 11, el desarrollo de un modelo geométrico

unidimensional más general que permita ajustar el comportamiento a bajas y altas velocidades de reacción simultáneamente.

w	ε _{max} (%) σ ^{M1}	ε _{max} (%) σ ^{M2}	ε _{max} (%) σ ^{M3}	ε _{max} (%) CGσ ^Γ	ε _{max} (%) CGσ ^γ
0.645	-1.67	-2.24	-2.44	2.88	-3.31
0.901	-2.00	-2.74	-3.00	4.39	-4.20
1	-1.97	-2.79	-3.09	4.93	-4.35

Tabla 12.19. Error del modelo CG con los parámetros promediados, σ^{M} , σ^{M2} y σ^{M3} para la pastilla 4H de la Tabla 12.2 a distintas alturas adimensionales w.

12.8 SELECCIÓN DE D(x) PARA EL MDV

En el Capítulo 11 se propusieron diferentes alternativas para la función D(x) del modelo MDV. La elección de la misma se basó en aquella que permita estimar el factor de efectividad con un error menor al 1%. A continuación, se exhibe el error del modelo MDV con las distintas funciones D(x), para dos pastillas catalíticas, a fin de justificar la alternativa escogida. En la Tabla 12.20 se muestran los resultados obtenidos para la pastilla trilobular con tres agujeros (3L-3H de la Tabla 12.1), mientras que en la Tabla 12.21 se muestran los correspondientes al cilindro con siete agujeros triangulares (7H-triangulares de la Tabla 12.2).

Se recuerda que:

- Alternativa 1 y 2; $D(x) = \exp(2 c_1 x \pm c_2^2 x^2)$
- Alternativa 3; $D(x) = \exp(2c_1 x c_2 |c_2| x^4)$
- Alternativa 4; $D(x)=exp(2c_1x-c_2|c_2|x^2+c_3x^4)$
- Alternativa 5; $D(x) = \exp(2 c_1 x + c_2 | c_2 | x^n)$

w	$\epsilon_{max}(\%) A-1 y 2$	ε _{max} (%) A-3	ε _{max} (%) A-4	ε _{max} (%) A-5
0.464	-1.86	-0.88	2.27	0.97
0.684	-3.48	-2.00	2.98	0.27
0.812	-3.96	-2.33	2.68	-0.34
1	-4.45	-2.61	2.71	-0.43

Tabla 12.20. Error del modelo MDV con las distintas alternativas para D(x) para la pastilla 3L-3H, a distintas alturas adimensionales w

Tabla 12.21. Error del modelo MDV con las distintas alternativas para D(x) para la pastilla 7H-triangulares, a distintas alturas adimensionales w.

w	ε _{max} (%) A-1 y 2	ε _{max} (%) A-3	ε _{max} (%) A-4	ε _{max} (%) A-5
0.110	-0.49	0.61	0.46	0.61
0.236	-1.08	0.34	0.93	0.72
0.382	-1.96	-0.83	2.29	0.74
0.477	-2.07	-1.2	2.59	0.40
0.607	-2.36	-1.52	2.73	-0.27
0.755	-2.51	-1.71	2.86	-0.22
0.861	-2.56	-1.72	2.84	-0.58
1	-2.59	-1.79	2.91	-0.19

Como se anticipó en el Capítulo anterior, y se mostró en cada uno de los casos analizados en el presente Capítulo, el modelo MDV con D(x)= exp (2 $c_1 x + c_2 |c_2| x^n$) (MDV-A5), permitió estimar el factor de efectividad con buena precisión, siendo ε_{max} menor al 1%. Con las restantes alternativas no se lograron resultados similares. Razón por lo cual, se adoptó la alternativa 5.

Como se explicó en el Capítulo 11, el modelo MDV con D(x)= exp (2 $c_1 x + c_2 |c_2| x^n$) (MDV-A5), consta de tres parámetros c_1 , $c_2 y n$, los cuales son ajustados a partir de los parámetros que caracterizan el comportamiento de la velocidad de reacción a bajos y altos módulos de Thiele: γ , Γ y β . Esta alternativa es la más completa puesto que es la única que incorpora el parámetro β .

Se recuerda que para obtener el parámetro Γ se requiere básicamente de propiedades geométricas de la pastilla catalítica, por lo cual su obtención es considerablemente más simple que la correspondiente al parámetro γ , ya que en este último caso se requiere de la solución de una ecuación diferencial del tipo de Poisson para la pastilla real. Cabe mencionar que el parámetro β no requiere un esfuerzo mayor que el necesario para obtener γ . Por consiguiente, si bien la alternativa MDV-A5, D(x)= exp (2 c₁ x + c₂ |c₂| xⁿ), introduce un parámetro adicional que con respecto a las restantes alternativas, la estimación del mismo no necesita de un esfuerzo considerablemente mayor, en relación a las mejoras obtenidas en la estimación de η .

12.9 CONCLUSIONES

Primeramente, se encontró que cuando los parámetros representativos del comportamiento de la velocidad de reacción a altas y bajas velocidades de reacción, Γ y γ , respectivamente, están correlacionados entre sí, es factible emplear un modelo unidimensional que posea un único parámetro. Se clasificaron las formas geométricas en dos categorías en base a si sus correspondientes parámetros, Γ y γ , se encuentran correlacionados en entre sí o no.

Para aquellas pastillas para las cuales sus parámetros Γ y γ se encuentran correlacionados entre sí, el empleo del modelo CG, que posee un único parámetro, resulta adecuado, indiferentemente del parámetro, Γ o γ , empleado para ajustar σ . Para las pastillas estudiadas en el presente Capítulo incluidas en esta categoría el error del modelo CG se encontró por debajo del 2.5%.

Sin embargo, para aquellas geometrías donde los parámetros Γ y γ no se encuentran correlacionados, la estimación de η mediante el empleo del modelo CG arroja errores mayores. El análisis de los límites de aplicación del modelo CG, en el presente Capítulo, se focalizó principalmente, en las pastillas incluidas en dicha categoría.

Se estudiaron los límites de aplicación del modelo CG determinados por la geometría. Para lo cual se analizó la incidencia de las características geométricas de las pastillas. Se trabajó en base a formas geométricas convencionales, pero variando las dimensiones relativas de las mismas.

Se recuerda que las dimensiones relativas obtenidas de catálogos de manufactura resultan al considerar al menos dos propiedades relevantes. Por una parte, cada punto de la superficie externa de la pastilla debe ser accesible para los reactivos, *e. g.:* el diámetro de un agujero interno debería ser lo suficientemente grande. Por otra parte, la pastilla debe ser lo suficientemente resistente desde el punto de vista mecánico, como para que no se produzcan quiebres en las paredes entre los agujeros o entre los agujeros y las envolventes externas. Adicionalmente, la relación entre la longitud y la sección transversal tampoco podrá ser extrema. En la práctica las relaciones geométricas probablemente no cambian demasiado de los valores presentados en el Capítulo 10 (usando el modelo CG- Γ), y por lo tanto la aptitud del modelo CG- Γ podría permanecer cercana a los valores publicados.

El análisis efectuado, sin embargo, provee una racionalización para detectar posibles casos que generen desviaciones del presente nivel de precisión. Con este propósito, se analizaron particularmente las formas 4H, 3L3H y la estrella, debido que las mismas presentan los mayores errores del modelo CG. Las razones de por qué el error del modelo CG puede incrementar radican en las restricciones de los valores de λ necesarios para dar validez a la formulación correspondiente a régimen asintótico.

Si λ_{max} es el máximo valor que en términos prácticos puede satisfacer tales restricciones para una dada geometría de la pastilla, los dos términos de la serie truncada correspondiente a altas velocidades de reacción, resultan válidos para valores de Φ tales que:

$\Phi > \Phi_{\min} = \ell / \lambda_{\max}$

Por ende, Γ será más significativo como un parámetro de forma cuanto menor sea Φ_{min} , ya que resultará más factible extrapolarlo como parámetro característico en todo el rango de valor de Φ .

La alternativa propuesta en el presente Capítulo consiste en emplear el modelo MDV-A5, puesto que el mismo permite obtener una excelente precisión en todos los casos estudiados.

A diferencia del modelo CG, el modelo MDV posee 3 parámetros, los cuales se ajustan a partir de representar el comportamiento de la pastilla 3D a altas y bajas velocidades de reacción, utilizando los parámetros Γ , γ , y β , de la pastilla catalítica real. Los errores obtenidos con el modelo MDV-A5 se encontraron por debajo del 1% para todas las formas geométricas estudiadas en el presente Capítulo. Estos resultados generan interés en la tarea de estudiar el uso del mismo en sistemas con cinéticas no lineales, donde, como se mostró en la Tabla 9.1 del Capítulo 9, es esperable que los errores en la estimación de η crezcan.

RESULTADOS DEL MODELO CG PARA AQUELLAS PASTILLAS CUYOS PARÁMETROS Γ Y γ ESTÁN CORRELACIONADOS

PARTE 2

EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

C.1 INTRODUCCIÓN

En el presente Apéndice se presentan los resultados obtenidos en la estimación del factor de efectividad con el modelo CG- estimando σ mediante γ y Γ - y con el modelo MDV para diferentes alturas de las pastillas, a fin de completar el análisis efectuado en el Capítulo 12. Las pastillas estudiadas aquí proseen la característica que sus parámetros representativos del comportamiento a altas y bajas velocidades de reacción, Γ y γ , respectivamente, están correlacionados entre sí.

C.2 MÁXIMO ERROR DEL MODELO CG A H FINITA

En las Tablas C.1-6 se muestran los errores obtenidos con el modelo CG a partir de ajustar su parámetro σ , mediante Γ y γ , en función de la altura adimensional w, para las pastillas cuyos parámetros Γ y γ están correlacionados entre sí, las cuales son: estrella redonda (RSSR), 7 lóbulos con 1 agujero central (7L-1H), 5 lóbulos modificado con 1 agujero central (5LM-1H), cilindro con agujero central con seis muescas (7L-1HMatros), trilobular (3L) y quatrilobular(4L), sección 12.2 del Capítulo 12. El máximo error del modelo CG para las mismas se localiza a una altura finita.

Además se muestra el error obtenido con el modelo MDV-A5.

w	Г	γ	β	γ/γ ^Γ	ε _{max} (%) CG σ ^Γ	ε _{max} (%) CG σ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.853	0.3194	0.432	0.241	1.02	0.203	-0.457	0.257
1	0	0.354	0.154	1.06	1.53	-0.643	0.32

Tabla C.1. Parámetros propios de la pastilla RSSR y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

Tabla C.2. Parámetros propios de la pastilla 7L-1H y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	Г	γ	β	γ/γΓ	ε _{max} (%) CG σ ^Γ	ε _{max} (%) CG σ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.18	0.524	0.488	0.32	0.953	-1.13	0.33	0.39
0.30	0.654	0.573	0.46	0.969	-0.60	0.24	0.282
1	0.141	0.385	0.187	1.046	0.88	-0.83	-0.16

Tabla C.3. Parámetros propios de la pastilla 5LM-1H y errores de los modelos CG-Γ, CG-γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	Γ	γ	β	γ/γ^{Γ}	ε _{max} (%) CG σ ^Γ	ε _{max} (%) CG σ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.18	0.513	0.484	0.310	0.955	-1.11	0.29	0.370
0.72	0.443	0.470	0.294	0.993	-0.56	-0.40	0.351
1	0.097	0.371	0.172	1.04	0.74	-0.74	-0.195

Tabla C.4. Parámetros propios de la pastilla 7L-1HMatros y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

w	Г	γ	β	γ/γ Γ	ε _{max} (%) CG σ ^Γ	ε _{max} (%) CG σ ^γ	ε _{max} (%) MDV-A5
0.67	0.557	0.508	0.346	0.958	-0.94	0.37	0.535
1	0.222	0.391	0.190	0.998	0.07	0.10	0.351

347	Г	~	ß	w/w ^r	ε _{max} (%)	E _{max} (%)	ε _{max} (%)
	1	7	μ	1/1	$CG \sigma^{\Gamma}$	CG σ ^γ	MDV-A5
0.18	0.370	0.423	0.228	0.956	-1.20	0.31	0.159
0.30	0.557	0.500	0.335	0.943	-1.33	0.39	0.384
0.46	0.707	0.599	0.511	0.951	-0.90	0.36	0.795
0.68	0.732	0.623	0.564	0.958	-0.75	0.33	0.777
0.81	0.645	0.558	0.436	0.954	-1.00	0.19	0.509
0.90	0.546	0.506	0.342	0.964	-0.97	-0.08	0.231
1	0.377	0.444	0.250	0.996	-0.25	-0.15	0.275

Tabla C.5. Parámetros propios de la pastilla 3L y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

Tabla C.6. Parámetros propios de la pastilla 4L y errores de los modelos CG- Γ , CG- γ y MDV-A5 para distintas alturas adimensionales w

347	Г	27	ß	a /ar	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)	ε _{max} (%)
	L	r	Ρ	1' 1	$CG \sigma^{\Gamma}$	$CG \sigma^{\gamma}$	MDV-A5
0.15	0.333	0.411	0.21	0.959	-1.18	0.00	-0.094
0.26	0.517	0.480	0.30	0.943	-1.37	0.40	0.323
0.35	0.624	0.538	0.40	0.943	-1.24	0.40	0.536
0.41	0.687	0.582	0.48	0.947	-1.05	0.35	0.659
0.64	0.755	0.659	0.66	0.981	-0.47	-0.11	0.810
0.78	0.688	0.612	0.55	0.994	-0.77	-0.66	0.352
0.88	0.592	0.556	0.45	1.009	-0.51	-068	0.283
1	0.410	0.485	0.33	1.058	0.72	-1.11	-0.636

C.3 CONCLUSIONES

A partir de los resultados se constata que para aquellas pastillas cuyos parámetros γ y Γ están correlacionados entre sí, los errores del modelo CG se encuentran por debajo del 1.4%, indiferente del parámetro, γ ó Γ , que se emplee para estimar σ . Los máximos errores del modelo CG se encontraron para altura finita. Por otra parte, los errores del modelo MDV-A5 también fueron muy pequeños.

NOMENCLATURA

PARTE 2

EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

NOMENCLATURA

а	actividad catalítica	adimensional
a*	$a^* = a/a_s$	adimensional
a _s	actividad catalítica local evaluada en S _P	adimensional
$a'_{\rm s}$	$a'_{s} = (\partial a / \partial \xi_{n})_{\xi_{n=0}}$	adimensional
$\overline{a_{\rm s}^{1/2}}$	$\overline{a_{\rm s}^{1/2}} = S_{\rm P}^{-1} \int_{S_{\rm P}} a_{\rm s}^{1/2} {\rm d}S$	adimensional
a _w	actividad catalítica local en la arista	adimensional
\mathcal{A}_{m}	$\mathcal{A}_{\rm m} = -\frac{1}{2} \left(d\ln a_m / dx \right)_{\rm x=0}$	adimensional
\mathcal{A}_{s}	$\mathcal{A}_{\rm s} = -\frac{a_{\rm s}'}{2a_{\rm s}}$	adimensional
<u>C</u>	vector de concentraciones, $\underline{C} = (C_1, C_2,, C_n)$	mol/ m ³
C _A	concentración molar del reactivo A	mol/ m ³
C^{e}_{A}	concentración en equilibrio de la especie A en el interior del catalizador	mol/ m ³
D	función que depende únicamente de C _A	m²/ s
G	solución de la ecuación (19b) del Capítulo 9	m ²
G	solución de la ecuación (4) del Capitulo 11	m²
Н	altura de la pastilla	m
I	$\mathcal{I}(Y) = 2 \int_0^Y r(Y_0) dY_0$	adimensional
\mathcal{I}_1	$\mathcal{I}_{1}=\left[\mathcal{I}\left(1\right)\right]^{1/2}$	adimensional

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

\mathcal{I}_2	$\mathcal{I}_2 = \frac{1}{\mathcal{I}_1} \int_0^1 \left[\mathcal{I}(Y) \right]^{1/2} dY$	adimensional
\mathcal{J}_{A}	$\mathcal{J}_{A} = \int_{C_{A}^{e}}^{C_{A}^{s}} D(C_{A}) dC_{A},$	mol/ (m s)
l	longitud característica, <i>l</i> =V _p /S _p	m ⁻¹
L	longitud de difusión del modelo CG y del modelo geométrico unidimensional general	m
Μ	velocidad de consumo	mol/s
$\mathcal{N}_{I, II}$	secciones normales en un plano normal a la arista	adimensional
N _i	son los flujos molares	$mol/(m^2 s)$
Ns	número de regiones lisas de una geometría	adimensional
N _w	número de aristas de una geometría	adimensional
q	flujo de calor	cal/(m ² s)
r	$r=r(Y)=\pi_{A}(Y)/\pi_{A}^{s}$	adimensional
R	coordenada radial	m
${\cal R}$	velocidad de consumo	mol/s
\mathbb{R}	$\mathbb{R} = \mathcal{I}_2 / \mathcal{I}_1$	adimensional
R _i	radios principales de curvatura local, R _i =κ _i -1	m
S _{CG}	sección transversal del cuerpo del modelo CG	m ²
S _m	superficie externa del cuerpo del modelo geométrico unidimensional general	m²
S _N	porción sellada de la superficie externa de la	m ²
S _P	pastilla inaccesible para los reactivos superficie externa de la pastilla catalítica accesible a los reactivos	m²

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN- NOMENCLATURA DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

S _v	región lisa de S _P	m ²
V _{CG}	volumen del cuerpo del modelo CG	m ³
V _P	volumen de la pastilla	m ³
x'	coordenada geométrica del modelo geométrico unidimensional general	m
x	coordenada adimensional del modelo geométrico unidimensional general, x=x'/L	adimensional
x	vector posición, $\underline{x} = (x_1, x_2, x_3),$	m
Y	$Y = \frac{1}{\mathcal{J}_A} \int_{C_A}^{C_A} D(C_A) dC_A$	adimensional
Z	coordenada adimensional del modelo CG, z= z'/L	adimensional
z′	coordenada geométrica del modelo CG	m
Z	plano normal a una arista	

LETRAS GRIEGAS

β	$\beta = \left(\ell^4 V_P\right)^{-1} \int_{V_P} a G^2 dV$	adimensional
χ	longitud de penetración en el plano Z	m
(-ΔH)	calor de reacción	cal/mol
ΔM_{asin}	corrección a la ecuación (13) del Capítulo 10	mol/s
ε	$\varepsilon = \frac{ \eta_{GC} - \eta }{\eta}$	adimensional
Φ	módulo de Thiele, $\Phi=\ell/\lambda=\ell\left(\pi_{\rm A}^{\rm s}/{\cal J}_{\rm A} ight)^{1/2}$	adimensional

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓ DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

ÓN-	NOMENCLATURA

Φ_{min}	mínimo valor de módulo de Thiele que satisface las restricciones (8a- c) y (16)	adimensional
	del Capítulo 10, $\Phi_{min} = \ell / \lambda_{max}$	
γ	$\gamma = \left(\ell^2 V_{\rm P}\right)^{-1} \int_{V_{\rm P}} a \mathrm{G} \mathrm{d} \mathrm{V}$	adimensional
Γ	$\Gamma = \ell \left[\overline{\Upsilon_{s} + \mathcal{A}_{s}} + \Omega \right]$	adimensional
η	factor de efectividad, $\eta = \frac{1}{V_P \pi_A^s} \int_{S_P} N_A^s dS$	adimensional
Υ_m	$\Upsilon_{\rm m} = -(dA/dx)_{\rm x=0}$	adimensional
Ϋ́n	$\Upsilon_{n} = \frac{\kappa_{a}}{1 - \xi_{n}\kappa_{a}} + \frac{\kappa_{b}}{1 - \xi_{n}\kappa_{b}}$	adimensional
$\overline{\Upsilon_{s}+\mathcal{A}_{s}}$	$\overline{\Upsilon_{s} + A_{s}} = S_{P}^{-1} \int_{S_{P}} (\Upsilon_{s} + A_{s}) dS$	adimensional
φ	coordenada angular	o
κ _{a,b}	curvaturas locales normales principales de S $_{\nu}$	m ⁻¹
λ	escala global de reacción, $\lambda^2 = \mathcal{J}_A / {\pi_A}^s$	m
λ_{max}	máximo valor de λ que satisface	m
	las restricciones (8a- c) y (16) del Capítulo 10	
λ_{s}	escala local de reacción, $\lambda_s = \lambda / a_s^{1/2}$	m
λ_w	escala local de reacción en el plano Z, $\lambda_w = \lambda / a_w^{1/2}$	m
π	velocidad de reacción	mol/(m ³ s)
Π_{N}	dominio adimensional de S _N	adimensional
Π_{P}	dominio adimensional de S _P	adimensional
θ	ángulo entre secciones normales	0
ρ	coordenada adimensional radial, ρ=R/λ _w	adimensional

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

σ	parámetro del modelo CG	adimensional
ω	$\omega(\theta) = \frac{2}{\mathcal{I}_2} \int_0^\infty \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial Y}{\partial \phi} \right)_{\phi=0} + \mathcal{I}_1 \right] d\rho$	adimensional
Ω	$\Omega = S_{\rm P}^{-1} \int_{\rm W} \omega(\theta) dW$	adimensional
لر م	coordenada en la dirección normal a S _P	m
Ψ	dominio adimensional de V _P	adimensional
ζ	coordenada adimensional, ζ=ξ _n /λ _s	adimensional

SUBÍNDICES

8	correspondiente a altura infinita
asin	régimen asintótico
lim	régimen limite

low	bajas	velocidades	de reacción
-----	-------	-------------	-------------

SUPERÍNDICES

e	equilibrio químico
S	evaluado en la superficie externa de la pastilla catalítica, S _P

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

PARTE 1: DISTRIBUCIÓN LOCAL DE LÍQUIDO EN UN REACTOR TRICKLE-BED

Existen en bibliografía numerosos trabajos que describen la fluidodinámica de los reactores trifásicos de lecho fijo. Sin embargo, dada la complejidad que presenta su comportamiento fluidodinámico no se dispone de un cuerpo de conocimiento que permita modelizar y simular este tipo de reactores con satisfactorio nivel de confiabilidad. En particular, la distribución de líquido en la escala de una partícula es un aspecto que ha sido extensamente analizado ya que tiene un fuerte impacto en el comportamiento de los reactores trickle-bed. La posibilidad de un mojado uniforme en la superficie exterior de la partícula, y sumado a que la capacidad de transferencia de materia en toda la superficie sea la misma, es una situación idealizada. La no uniformidad en el mojado externo de las partículas se ha abordado a partir de dos modelos. El modelo más simple considera a la superficie externa dividida en dos zonas, una seca y otra mojada (modelo de una zona de líquido). El segundo modelo parte de la misma idea, pero a su vez subdivide la zona mojada en dos zonas: una zona dinámica y una zona estanca (modelo de dos zonas de líquido), por lo tanto en la superficie externa de la partícula se diferencian tres zonas.

Los numerosos estudios que han abordado esta problemática lo han hecho, invariablemente, en forma parcializada (por ej. considerando una única reacción catalítica, un único reactivo controlante, etc.), o incurriendo en aproximaciones de los parámetros fluidodinámicos cuya validez es cuestionable, en especial para el modelo de tres zonas donde no existe una vinculación cabal entre los estudios fluidodinámicos y su aplicación en un modelo de reactor.

Estas peculiaridades identificadas recientemente sirvieron como objetivos del presente estudio, centralizándose en estudiar el modelo de tres zonas de la pastilla, y en particular, su aplicación al proceso de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 .

Con este fin se analizó la no uniformidad de la fase líquida, en especial la transferencia de materia en las zonas de líquido estanco. La información de bibliografía de los parámetros representativos de dicha transferencia posee una gran dispersión, y en algunos casos son inconsistentes, razón por la cual se desarrolló un modelo, denominado modelo geométrico, que ubica el volumen de líquido estanco en los puntos de contacto entre las partículas. Dicho modelo permitió caracterizar el proceso ocurrente en la región de líquido estanco y, además, reinterpretar la información de bibliografía para finalmente obtener los coeficientes de transferencia de materia del modelo de dos zonas de líquido. Los resultados fueron presentados en forma de correlaciones en términos de números de Sherwood.

Avanzando en el estudio, y con el propósito de analizar cuali y cuantitativamente el efecto de las zonas de líquido estanco en la velocidad de reacción observada, se estimó la misma con los modelos de una y dos zonas de líquido para un conjunto de casos simples, correspondientes a reacciones únicas, irreversibles e isotérmicas con expresiones cinéticas de tipo potencial, y órdenes de reacción uno, dos y cero, y un sistema de reacciones en serie de primer orden. Los resultados obtenidos fueron similares, encontrándose que invariablemente al considerar dos zonas de líquido, dinámica y estanca, se obtiene una disminución en la velocidad de reacción observada llegando hasta el 27%. A raíz de estos resultados se concluye que el efecto de la zona de líquido estanco es moderado pero no despreciable, por lo tanto, aún cuando el procedimiento para estimar los parámetros de transferencia de materia del modelo de dos zonas de líquido desarrollado en la presente Tesis ofrezcan cierta incertidumbre, el empleo de los mismos en un reactor trickle-bed puede realizarse con razonable expectativa, que no acarreará errores de importancia.

Finalmente, se analizó el impacto sobre el proceso de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 de incorporar explícitamente, o no, en el modelo del reactor una zona estanca. Bajo este enfoque, se demostró primeramente que la selectividad se perjudica notablemente cuando existen resistencias a la transferencia de materia externa. Además, las diferencias en las estimaciones de las velocidades de reacción observadas con los modelos de una y dos zonas de líquido fueron pequeñas en comparación con las resultantes de comparar los flujos con y sin
resistencia a la transferencia de materia externa. Invariablemente, los flujos estimados con el modelo de una zona son mayores que los estimados con el modelo de dos zonas. Se puede concluir que la existencia de la zona muerta en el proceso de hidrogenación selectiva de C_4 es importante, pero no esencial.

Otro aspecto relevante dentro del modelo de tres zonas es la volatilidad del reactivo en fase líquida dado que, al existir una zona seca de la pastilla puede haber acceso de los reactivos en fase vapor a la superficie de la partícula a través de dicha zona. El estudio de la zona seca de la pastilla se focalizó en el proceso de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 . Se encontró que la existencia de una zona seca de la pastilla siempre resulta perjudicial en cuanto a la selectividad del sistema. Lógicamente, la contribución de la zona seca en el flujo de las especies reactivas disminuye al disminuir la volatilidad de los mismos.

Por último, se cuantificó el efecto de las zonas secas de la pastilla en el proceso de hidrogenación selectiva de C_4 a partir de realizar un análisis integral del reactor, utilizando para el mismo el modelo de dos zonas de la pastilla: una mojada y otra seca. Los resultados alcanzados demuestran que la presencia de las zonas secas de la pastilla, incluso en valores muy pequeños de la misma (menores al 5%), resulta sumamente perjudicial en la selectividad, resultando que para los propósitos del proceso industrial el reactor debe necesariamente trabajar con eficiencias de mojado muy cercanas al 100%.

PERSPECTIVAS DE TRABAJOS FUTUROS

Los resultados alcanzados permiten identificar diversos aspectos que podrían representar la continuidad de las tareas desarrolladas en esta Tesis. Estos aspectos pueden tener relevancia tanto desde el punto de vista del propio proceso como del conocimiento general de RTB. Los principales aspectos que se pueden destacar como perspectivas de trabajo son:

Incluir la distribución de mojado externo de las partículas. Se ha demostrado que si existe una fracción seca de la superficie externa, incluso si esta es pequeña, afecta apreciablemente la selectividad. El trabajo de van Houwelingen (2006) mostró que realmente existe una distribución de la fracción de mojado. Sería de interés verificar cómo afecta la misma en el comportamiento del reactor, particularmente sobre la selectividad, ya que alguna fracción de partículas (aunque pequeña) podría trabajar con eficiencias de mojado bajas, y aunque quizá no afecte sustancialmente la conversión, si podría afectar fuertemente la selectividad.

- Profundización de los estudios fluidodinámicos y de la determinación de parámetros fluidodinámicos y de transporte. Se demostró la importancia crucial (en el sistema de hidrogenación de C₄ sobre la selectividad) que tienen los parámetros fluidodinámicos y de transporte. La dispersión en las correlaciones existentes genera incertidumbre al momento de pretender desarrollar un modelo confiable de reactor, por lo que debe buscarse el desarrollo de correlaciones más certeras.
- El desarrollo realizado para analizar el comportamiento de la zona estanca presenta nuevas herramientas, que podrían utilizarse para reinterpretar resultados experimentales existentes y alcanzar un mayor conocimiento sobre los parámetros fluidodinámicos y de transporte que surgen al considerar dicha zona.
- Finalmente, el desarrollo realizado respecto a la zona estanca debería extenderse a partículas de diferentes geometrías que la esférica. Es obvio que los puntos de contacto y/o posibles zonas estancas dependerán de la geometría de las partículas.

PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL

Esta parte de la Tesis estuvo dirigida al tratamiento del problema de reaccióndifusión para una pastilla tridimensional de forma geométrica cualquiera, y en especial al empleo de modelos aproximados que reduzcan la dimensión espacial del problema. Bajo este enfoque, el modelo unidimensional propuesto por Datta y Leung (1985), denominado Cilindro Generalizado (CG), el cual posee un único parámetro, σ , resulta útil y versátil. Sin embargo, los autores no proporcionan un criterio claro para estimar el parámetro del mismo.

Mariani y col. (2003a) propusieron emplear el desarrollo del problema de reacción-difusión a bajas velocidades de reacción para ajustar el parámetro del modelo Cilindro Generalizado (CG). De esta manera, obtienen una expresión en serie del factor de efectividad correspondiente a bajas velocidades de reacción, donde el segundo término de la serie contiene un parámetro relacionado con la forma de la pastilla catalítica, γ , que es empleado para ajustar σ . Estudiaron su aplicación en seis pastillas catalíticas, para expresión cinética lineal, obteniendo errores del orden del 1%. No obstante, la obtención del parámetro γ requiere la solución de una ecuación diferencial del tipo de Poisson para la pastilla real.

Otra alternativa es ajustar el parámetro σ imponiendo que el modelo CG reproduzca el comportamiento de la pastilla catalítica real a altas velocidades de reacción. Mariani y col. (2009a, 2008, 2003c) emplearon este criterio, para lo cual utilizan el parámetro característico del comportamiento de la pastilla real a altas velocidades de reacción, Γ . Los resultados obtenidos por los autores empleando una expresión cinética lineal, muestran una buena precisión del modelo CG- Γ , puesto que los errores estuvieron por debajo del 3%. Cabe destacar que la cantidad de formas geométricas es mayor a las estudiadas por Mariani y col. (2003a). En adición, la formulación final del parámetro Γ , desarrollada por Keegan y col. (2006, 2005), es considerablemente más simple que la obtenida para γ , dado que requiere básicamente de propiedades geométricas de la pastilla catalítica.

Con la intención de explorar los límites de aplicación del modelo CG, empleando el parámetro Γ para estimar σ , se realizó en la presente Tesis una descripción detallada del comportamiento del problema de reacción-difusión a

altas velocidades de reacción desarrollado por Keegan y col. (2005, 2006), y dado que el mismo involucra un desarrollo matemático complejo se reemplazaron en el análisis detalles matemáticos por más información conceptual.

Se encontró que para aquellas pastillas para las cuales sus parámetros Γ y γ se encuentran correlacionados entre sí, el empleo del modelo CG resulta adecuado, indiferentemente del parámetro, Γ o γ , empleado para ajustar σ . Para las pastillas estudiadas en la presente Tesis, para una expresión cinética lineal, incluidas en esta categoría el error del modelo CG se encontró por debajo del 2.5%.

Sin embargo, para aquellas geometrías donde los parámetros Γ y γ no se encuentran correlacionados, la estimación de η mediante el empleo del modelo CG arroja errores mayores. En este sentido, se estudiaron los límites de aplicación del modelo CG determinados por la geometría. A tal efecto se analizó la incidencia de las características geométricas de las pastillas. Se trabajó en base a formas geométricas usadas en pastillas comerciales, pero variando las dimensiones relativas de las mismas. Se encontró que en pastillas catalíticas con dimensiones relativas singulares el error del modelo CG- Γ crece considerablemente, superando en algunos casos el 10%.

En la práctica, las relaciones geométricas probablemente no cambian demasiado de los valores presentados por Mariani y col. (2009a, 2008) y por lo tanto la aptitud del modelo CG, estimando σ a partir de Γ , podría permanecer cercana a los valores publicados. Sin embargo, el análisis efectuado en la presente contribución provee una racionalización para detectar casos posibles que generen desviaciones significativas del nivel de precisión.

La alternativa propuesta para estimar el factor de efectividad en aquellas pastillas catalíticas con características singulares, para las cuales el modelo unidimensional CG no arroja buenos resultados, es emplear un modelo más sofisticado. Con este fin, se desarrolló un modelo geométrico unidimensional general, el cual está determinado por la ecuación (17) del Capítulo 11, MDV-A5. El modelo posee tres parámetros, c_1 , c_2 y n, los cuales son ajustados a partir de los parámetros representativos del comportamiento de la pastilla real a altos y bajos módulos de Thiele, γ , Γ y β , respectivamente, siendo β un parámetro

relacionado con la forma de la pastilla incluido en el tercer término de la serie del factor de efectividad correspondiente a bajas velocidades de reacción. Este modelo permite obtener una excelente precisión, puesto que para todas las formas geométricas y dimensiones relativas estudiadas en la presente Tesis el error del mismo estuvo por debajo del 1%.

PERSPECTIVAS DE TRABAJOS FUTUROS

Existen varios aspectos de interés en esta temática, cuyo estudio permitiría ampliar el cuerpo de conocimientos sobre la misma y extender su aplicación. Dentro de los mismos se pueden nombrar:

- Estudiar el uso del modelo CG-Γ para expresiones cinéticas no lineales, de manera tal de incorporar expresiones cinéticas de tipo potencial, de tipo Langmuir, con efectos térmicos, etc., e incluyendo situaciones con estados múltiples y puesto que es esperable, como se mostró en el Capítulo 9, que el error en la estimación del factor de efectividad crezca, estudiar como alternativa el empleo del modelo MDV-A5.
- **#** Ampliar el estudio a casos donde la actividad catalítica no sea uniforme.
- En particular, la aplicación de esta temática en el modelado de reactores trickle-bed, y teniendo en cuenta el análisis desarrollado en la primera parte de la presente Tesis, resulta importante estudiar la no uniformidad de la concentración en la superficie de la pastilla.
- Otra cuestión que surge como atractiva es la posibilidad de extender, con las modificaciones que sean necesarias, la aplicación del modelo CG para el caso de sistemas de reacción en los cuales el transporte de materia y calor sea anisotrópico.
- Por último, estudiar el comportamiento para reacciones múltiples, lo cual constituye la situación de máximo interés desde el punto de vista de reducción computacional frente a la solución del problema 3D.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN REACTORES TRICKLE-BED

Al-Dahhan M.H., Larachi F., Dudukovic M.P., Laurent A. (1997). *High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review*, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3292-3314.

Al-Dahhan M.H., Dudukovic M.P. (1994). Catalyst bed dilution for improving catalyst wetting in laboratory trickle-bed reactors, AICHE J., 42, 2594-2606.

Alopaeus V., Hynynen K., Aittamaa J. (2006). *A cellular automata model for liquid distribution in trickle bed reactors,* Chem. Eng. Sci., 61, 4930-4943.

Alves J.A. (2009). Cinética de la hidrogenación catalítica selectiva de 1-butino y 1,3butadieno en presencia de n-butenos. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería – UNLP, Argentina.

Anadon L.D., Sederman A.J., Gladden L.F. (2008). *Rationalising MRI, conductance and pressure drop messurements of the trickle-to-pulse transition in trickle bed,* Chem. Eng. Sci., 63, 4640-4648.

Ardiaca N.O. (2002). *Hidrogenación catalítica de hidrocarburos insaturados en fase líquida*, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería – UNLP, Argentina.

Ardiaca N.O., Bressa S.P., Alves J.A, Martinez O.M., Barreto G.F. (2001). *Kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of 1,3 butadiene and n-butenes on a commercial Pd*/ Al_2O_3 , Stud. Surf. .Sci. Catal., 133, 527-534.

Aris R. (1975). The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts, Oxford University Press, London.

Aris R. (1965). *A Normalization for the Thiele Modulus*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 4, 227-229.

Attou A., Boyer C. (1999). *Revue des Aspects Hydrodynamiques des Réacteurs Catalytiques Gaz-Liquide-Solide à Lit Fixe Arrosé*, Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP, 54, 29-6.

Augier F., Koudil A., Royon-Lebeaud A., Muszynski L., Yanouri Q. (2010). Numerical approach to predict wetting and catalyst efficiencies inside trickle bed reactors, Chem. Eng. Sci., 65, 255-260.

Aydin B., Larachi F. (2005). Trickle bed hydrodynamics and flow regime transition at elevated temperature for a Newtonian and a non-Newtonian liquid, Chem. Eng. Sci., 60, 6687-6701.

Barreto G.F. (2007). Reactores Estructurados, Apunte Ingeniería de las Reacciones Heterogéneas, Área Ingeniería de las Reacciones Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.

Baussaron L. (2005). Etude du mouillage partiel et du transfert de matière liquidesolide en réacteur a lit fixe arrosé, Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Toulouse, Francia.

Beaudry E.G., Dudukovic M.P., Mills P.L. (1987). Trickle-bed reactors: liquid diffusional effects in a gas-limited reaction, AICHE J. 33, 1435–1447.

Bennett A. y Goodridge F. (1970). *Hydrodynamic and mass transfer studies in packed absorption columns; Part I: Axial Liquid Dispersion,* Transactions of the Institute of Chemical Engineering, 48, T232-T240.

Biardi G., Baldi G. (1999). Three-Phase Catalytic Reactors, Catal. Today, 52, 223-234.

Bischoff K. B. (1965). Effectiveness factor for general reaction rate forms, AIChE Journal, 11, 351-355.

Bischoff K.B, McCracken E.A. (1966). *Tracer Test in Flow Systems*, Industrial and Engineering Chemistry, 58, Nº 7, 18-31.

Boitiaux J-P, Cosyns J., Derrien M. L., Leger G.(1985). Newest Hydrogenation Catalysts, Hydrocarbon Processing, 64, 51.

Bond G.C., Webb G., Wells P. B., Winterbottom J. M.(1962). Patterns of Behavior in Catalysis by Metals, J. Catalysis, 1, 74.

Bressa S.P., Alves J.A., Martínez O.M., Barreto G.F. (2003). Selective Hydrogenation of 1-butene Rich Cuts: The Impact of the Intraparticle Diffusion Limitations on the Selectivity, Chemical Engineering & Technology, 26, N^o 7, 783-789.

Bressa S.P. (2001) Purificación catalítica de 1-buteno: Estudio cinético y simulación de un reactor industrial de hidrogenación selectiva, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería – UNLP, Argentina.

Bressa S.P., Ardiaca N.O., Martínez O.M., Barreto G.F. (1998). *Analysis of Operating Variables in the Catalitic Purification of 1-butane in a Trickle-Bed,* Chinesse J. of Chem. Eng., 6 (3), 103-115.

Burghardt A., Bartelmus G., Szlemp A. (2004). *Hydrodynamics of pulsing flow in three-phase fixed-bed reactor operating at an elevated pressure*, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 4511-4521.

Burghardt A., Kubaczka A. (1996). *Generalization of the Effectiveness Factor for Any Shape of a Catalyst Pellet*, Chem. Eng. & Proc., 35, 65.

Burghardt A. (1986). *Transport phenomena and chemical reactions in porous catalysts for multicomponent and multireaction systems,* Chem. Eng. Process 21, 229–244.

Carbonell R.G. (2000). *Multiphase Flow Models in Packed Beds*, Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP, 55, 417-425.

Charpentier J. C. (1976). Recent progress in two phase gas-liquid mass transfer in packed beds, Chem. Eng. J., 11, 161.

Charpentier J.C. y Favier M. (1975). Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons, AIChE J.; 21, 1213.

Datta R. y Leung S. W. K. (1985). Shape generalized isothermal effectiveness factor for first-order kinetics, Chem. Eng. Commun., 39, 155-173

De Maria F., White R.R. (1960). Transient Response Study of Gas Flowing Through Irrigated Packing, 6, N°3, 473-481.

Derrien M. L. (1986). Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking, Stud. Surf. Sci. Catal., 27, 613. Editor: L. Cervený. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam – The Netherlands.

Dhingra S.C., Gunn D.J., Narayanan P.V. (1984). The Analysis of Heat Transfer in Fixed Beds of Particles at Low and Intermediate Reynolds Numbers, Int. J. Heat Mass Transfer, 27, 2377.

Dietz A., Julcour C., Wilhelm A.M., Delmas H. (2003). Selective hydrogenation in trickle bed reactor: experimental and modeling including partial wetting, Catal. Today, 79-80, 293-305.

Dudukovic M.P., Larachi F., Mills P.L. (2002). Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends, Catalysis Review, 44(1), 123-246.

Dudukovic M.P., Larachi F., Mills P.L. (1999). Multiphase Reactors - Revisited, Chem. Eng. Sci., 54, 1975-1995.

Dwivedi P. N. y Upadhyay S. N. (1977). Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds, Industrial Engineering Chemical, Process Des. Dev., Vol. 16, 157.

Eftaxias A., Larachi F., Stüber F. (2003). Modelling of trickle bed reactor for the catalytic wet air oxidation of phenol, The Can. J of Chem. Eng., 81, 784-794.

Fortuny A., Bengoa C., Font J., Castells F., Fabregat A. (1999). Water Pollution Abatement by Catalytic Wet Air Oxidation in a Trickle Bed Reactor, Catal. Today, 53, 107-114.

Fukushima S. y Kusaka K. (1978). Boundary of Hydrodynamic flow region and gas phase mass-transfer coefficient in packed column with concurrent downward flow. J. Chem. Eng. Japan; 11, 241-244.

Fukushima S. y Kusaka K. (1977a). Liquid-Phase Volumetric and Mass Transfer Coefficient, and Boundary of Hydrodynamics Flow Region in Packed Column with Cocurrent Downward Flow. J. Chem. Eng. Japan; 10, 468-474.

Fukushima S. y Kusaka K. (1977b). Interfacial Area and Boundary of Hydrodynamics Flow Region in Packed Column with Cocurrent Downward Flow. J. Chem. Eng. Japan; 10, 461-467.

Furimsky E. (1998). Selection of Catalysts and Reactors for Hydroprocessing, ppl. Catal., 171, 177-206.

Gianetto A. y Specchia V. (1992). *Trickle-Bed Reactors: State of Art and Perspectives,* Chem. Eng. Sci.; 47, 3197.

Goto S., Levec J., Smith J. M. (1975). *Mass transfer in packed beds with two-phase flow*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, 473.

Groppi G., Belloli A., Tronconi E., Forzatti P. (1995). A comparison of lumped and distributed models of monolith catalytic combustors, Chem. Eng. Sci., 50, Nº17, 2705-2715.

Grosser K., Carbonell R.G., Sundaresan S. (1988). Onset of Pulsing in Two-Phase Cocurrent Downflow through a Packed Bed, AIChE J., 34, 1850-1860.

Guo J., Jiang Y., Al-Dahhan M.H. (2008). *Modeling of trickle-bed reactors with exothermic reactions using cell network approach*, Chem. Eng. Sci., 63, 751-764.

Hanratty P.J., Dudukovic M.P. (1992). Detection of flow maldistribution in tricklebed reactors via tracers, Chem. Eng. Sci., 47, 3003-3014. Herskowitz M. (1981). Wetting Efficiency in Trickle-bed Reactors - Its Effect on the Reactor Performance, Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal 22: 167-175.

Hightower J.W., Furlong B., Sárkány A., Guczi L. (1993). *1,3-Butadiene Hydrogenation in 1-Butene over Alumina Supported Pd-Ag Catalysts,* New Frontiers in Catalysis, 2305. Editor: L. Guczi. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest – Hungary. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam – The Netherlands.

Himmelblau D.M., Bischoff K.B. (1976). *Análisis y simulación de procesos*. Editorial Reverté, S. A.

Hochman J. M. y Effron E. (1969). *Two-phase cocurrent downflow in packed beds*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 8 (1), 63-71.

Hoogendoorn G. J. y Lips J. (1965). Axial Mixing of Liquid in Gas-Liquid Flow Through Packed Beds., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 43, 125-131.

Horowitz G.I., Cukierman A.L., Cassanello M.C., (1997). Flow regime transition in trickle bed reactors packed with mixtures of particles of different wetting characteristics. Chem. Eng. Sci., 52, 3747-3755.

Horowitz G.I., Martínez O.M., Cukierman A.L., Cassanello M.C. (1999). Effect of the catalyst wettability on the performance of a trickle-bed reactor for ethanol oxidation as a case study, Chem. Eng. Sci., 54, 4811-4816.

Hub S., y Toroude R. (1988). *Mechanism of Catalytic Hydrogenation of But-1-yne on Palladium*, J. Catalysis, 114, 411.

Iliuta I., Aydin B., Larachi F. (2006). Onset of pulsing in trickle beds with non-Newtonian liquids at elevated temperature and pressure-Modeling and experimental verification, Chem. Eng. Sci., 61, 526-537. Iliuta I., Larachi F. (2001). Wet air oxidation solid catalysis analysis of fixed and sparged three-phase reactors, Chem. Eng. Proc., 40, 175-185.

Iliuta I., Larachi F., Grandjean B.P.A., Wild G. (1999). *Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors: state-of-the-art correlations*, Chem. Eng. Sci., 54, 5633-5645.

Iliuta I., Thyrion F.C., Muntean O. (1996).*Hydrodynamic Characteristics of Two-Phase Flow Through Fixed Beds: Air/Newtonian and Non-Newtonian Liquids*, Chem. Eng. Sci., 51 (22), 4987-4995.

Joubert R. (2009). *Solid-liquid mass transfer in trickle bed reactors,* Tesis para obtener el grado de Master of Chemical Engineering, University of Pretoria, República de Sudáfrica.

Julcour-Lebigue C., Baussaron L., Delmas H., Wilhelm A.M. (2007). *Theoretical analysis of tracer method for the measurement of wetting efficiency*, Chem. Eng. Sci., 62, 5374-5379.

Keegan S. D., Mariani N. J., Martínez O. M., Barreto G. F. (2006a). *Behaviour of Catalytic Pellets at High Reaction Rates. The Effect of the Edges,* Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, 85-97.

Keegan S. D., Mariani N. J., Martínez O. M., Barreto G. F. (2006b). Validation of the Straight-Wedge Approach Accounting for the Effect of Edges (Supporting Information to: "Behavior of Catalytic Pellets at High Reaction Rates. The Effect of Edges", Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, 85-97) pp.1-17.

Keegan S. D., Mariani N. J., Martínez O. M., Barreto G. F. (2005). *Behaviour of* smooth catalyst at high reaction rates, Chemical Engineering Journal, 110, 41-56.

Keegan S. D., Mariani N. J., Bressa S. P., Mazza G. D., Barreto G. F. (2003). *Approximation of the Effectiveness Factor in Catalytic Pellets*, Chemical Engineering Journal, 94 (2), 107-112.

Kennedy C.R., Jaffe S.B. (1986). Analysis of Tracer Experiments from Commercial-Scale Trickle-Bed Reactors, Chem. Eng. Sci., 41, 845-853.

Kiared K., Zoulalian A. (1998). A Study and Modelling of Catalytic Sulfur Dioxide Oxidation in Verlifix Three-Phase Reactor, Chem. Eng. Sci., 47, 3705-3712.

Kreyszig E. (1959). *Differential Geometry*, University of Toronto Press: Toronto, 1959.

Kundu A., Saroha A.K., Nigam K.D.P. (2001). *Liquid distribution studies in tricklebed reactors,* Chem. Eng. Sci., 56, 5963-5967.

Larachi F. y Grandjean B, http://www.gch.ulaval.ca/bgrandjean/pbrsimul/pbrsimul.html

Larachi F., Laurent A., Wild G., Midoux N. (1993). Effet de la Pression sur la Transition Ruisselant-Pulsé dans le Réacteurs Catalitiques à Lit Fixe Arrosé, Can. Journal of Chem. Eng., 71, 319-321.

Lemcoff N.O., Cukierman A.L., Martínez O.M. (1988). Effectiveness factor of partially wetted catalyst particles: evaluation and application to the modeling of tricklebed reactors, Catal. Rev. Sci. Eng., **30**, 393-456.

Liu Guozhu., Zhentao Mi., Li Wang, Xiangwen Zhang, Shuting Zhang (2006). Hydrogenation of dicyclopentadiene into endo-Tetrahydrodyciclopentadiene in tricklebed reactor: Experiments and modelling, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 8807-8814.

Llamas J.D., Lesage F., Wild G. (2010). Radial dispersion in trickle-bed reactors: Comparison between sock and dense loadings, Chem. Eng. Sci., 65, 538-541.

Llamas J.D. (2009). Etude expérimentale de la maldistribution des fluides dans un réacteur à lit fixe en écoulement co-courant descendet de gaz et de liquide, Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Lorraine, Francia.

Llano J.J., Rosal R., Sastre H., Diez F.V. (1997). *Determination of wetting efficiency in trickle bed reactors by a reaction method*, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 2616-2625.

Maiti R.N., Nigam K.D.P. (2007). *Gas-liquid distributors for Trickle-bed Reactors: A Review*, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 6164-6182.

Mao Z. S., Xiong T. Y., Chen, J. Y. (1993). *Theorical prediction of static liquid hold-up in trickle bed reactors and comparison with experimental results*. Chemical Engineering Science, 48, 2697-2703.

Marcandelli C., Lamine A., Bernard J., Wild G. (2000). *Liquid Distribution in Trickle Bed Reactor*, Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP, 55, 407-415.

Mariani N. J., Mocciaro C., Martínez O. M., Barreto G. F (2009a). Evaluating the effectiveness factor from a 1D approximation fitted at high Thiele modulus: spanning commercial pellet shapes with linear kinetics, Chem. Eng. Sci., 64, 2762-2766.

Mariani N. J., Mocciaro C., Martínez O. M., Barreto G. F (2009b). *Estimation of Effectiveness Factor for Arbitrary Particle Shape and Non-Linear Kinetics*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 48,1172-1177.

Mariani N. J., Keegan S. D., Martínez O. M., Barreto G. F (2008). On the evaluation of effective reaction rates on commercial catalyst by means a one-dimensional model, Catalysis Today, 133-135, 770-774.

Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F. (2005). *Experimental evaluation of the wall effect on liquid distribution in trickle beds*, Proceedings of ENPROMER 2005, paper No 0173 en CD, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering and 2^{sd} Mercosur Congress on Chemical Engineering, Río das Pedras, Río de Janeiro, Brasil, 14-18.

Mariani N. J., Keegan S. D., Martínez O. M., Barreto G. F. (2003a). *A One-Dimensional Equivalent Model to Evaluate Overall Reaction Rates in Catalytic Pellets*, Chemical Engineering Research and Design, 81(Part A), 1033-1042.

Mariani N.J., Mazza G.D., Martínez O.M., Cukierman A.L., Barreto G.F. (2003b). On the influence of liquid distribution on heat transfer parameters in trickle bed systems, Can. J. Chem. Eng., 81, No 3, 814-820.

Mariani N. J., Keegan S. D., Martínez O. M., Barreto G. F. (2003c). *Ajuste de un modelo Uni-Dimensional para analizar pastillas catalíticas de forma arbitraria,* Actas del XIII Congreso Argentino de Catálisis (JAC 2003) y II Congreso Mercosur de Catálisis (2do MercoCat) pp. 186, Trabajo completo en CD N# 112.

Mariani J.N, Mazza G.D., Martínez O.M., Barreto G.F. (1998). *The distribution of particles in cylindrical packed beds*, Trends in Heat Mass & Momentum Transfer, 4, 95-114.

Martínez O. M., Casanello M. C., Cukierman A. L. (1994). Three-Phase Fixed Bed Catalytic Reactors: Application to Hydrotreatment Processes, Trends in Chem. Engineering; 2, 393.

Martínez O. M. (1993). *Reacciones Múltiples en Procesos Catalíticos*, Apunte Ingeniería de las Reacciones Heterogéneas, Departamento de Ingeniería Química, Fac. de Ingeniería (U.N.L.P.).

Matsuura A., Akehata T., Shirai T. (1976). Axial Dispersion of Liquid in concurrent gas-liquid downflow in packed beds. Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol 9, (N°4), 294-301.

Mederos F.S., Ancheyta J., Chen J. (2009). *Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors*, Applied Catalysis A, General 355, 1-19.

Mersmann A. (1972) Verfahrenstechnik, Vol. 6; 203.

Mills P. L. y Dudukovic M. P. (1981). Evaluation of Liquid-Solid Contacting in Trickle-Bed Reactors by Tracer Methods, AIChE J., 27, 894.

Miura H., Terasaka M., Oki K., Matsuda T. (1993). Preparation of Egg-Shell Type Pd-Ag and Pd-Au Catalyst by Selective Deposition and Hydrogenation of 1,3-Butadiene, New Frontiers in Catalysis; 2379. Editor: L. Guczi. Proceedings of the

10th International Congress on Catalysis, Budapest – Hungary. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam – The Netherlands.

Mocciaro C., Mariani N.J., Berro H., Martínez O.M., Barreto G.F. (2006). *Estimación de la velocidad de reacción efectiva en pastillas catalíticos de forma arbitraria*, Actas del Congreso Argentino de Ingeniería Química (ISSN: 1850 3519) y del Congreso Interamericano de Ingeniería Química (ISSN: 1850 3535), Trabajo completo en CD Nro. 441.

Mogalicherla A.K., Sharma G., Kunzru D. (2009). *Estimation of wetting efficiency in trickle-bed reactors for nonlinear kinetics*, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 1443-1450.

Møller L., Halken C., Hansen J., Bartholdy J. (1996). *Liquid and Gas Distribution in Trickle-Bed Reactors*, Ind. Chem. Eng. Res., 35, 926-930.

Naor P. y Shinnar R, (1963). *Representation and evaluation of residence time distributions*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 2, 278-286.

Nigam K.D.P., Iliuta I., Larachi F. (2002). Liquid back-mixing and mass transfer effects in trickle-bed reactors filled with porous catalyst particles, Chem. Eng. Process., 41, 365-371.

Nijhuis T.A., Dautzenberg F.M., Moulijn J.A. (2003). *Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene*, Chem. Eng. Sci., 58, 1113-1124.

Ortiz-Arroyo A., Larachi F., Iliuta I. (2003). *Method for inferring contact angle and for correlating static liquid hola-up in packed beds*, Chemical Engineering Science, 58, 2835-2855.

Rajashekharam M.V., Jaganathan R., Chaudhari R.V. (1998). A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2,4 dinitroluene: experimental verification, Chem. Eng. Sci., 53, 787-805.

Rao V.G., y Drinkenburg A.A.H. (1985). Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Gas-Liquid Downflow, AIChE J., 31, 1059.

Rao V.G., Ananth M.S., Varma Y.B.G. (1983). Hydrodynamics of Two-Phase Cocurrent Downflow Through Packed Beds II. Experimental and Correlations, AIChE J., 29, 473.

Ravindra P.V., Rao D.P., Rao M.S. (1997). Liquid flow texture in trickle-bed reactors: An experimental Study, Ind. Chem. Eng. Res., 36, 5133-5145.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B. C. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. 4ta Edición. McGraw-Hill Inc., New York – USA.

Reimann J., Pieritz R.A., Ferrero C., di Michiel M., Rolli R. (2008). X-ray tomography investigations on pebble bed structures, Fusion Eng. Des., 83, 1326-1330.

Rice R.G, Do D.D. (1995). *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*, John Wiley and Sons, Inc.

Ring Z.E., Missen R.W. (1991). Trickle-bed reactors: Tracer study of liquid holdup and wetting efficiency at high temperature and pressure, Can. J. Chem. Eng., 69, 1016-1020.

Saez A. E., Yepes M. M., Cabrera C., Soria E. M. (1991). Static liquid hold-up in packed beds of spherical particles, AIChE Journal, 37, 1733-1736.

Saez A. E. y Carbonell R.G. (1985). *Hydrodynamic parameters for Gas-Liquid Cocurrent Flor in Packed Beds,* AIChE Journal, 31,52-62.

Salvat W.I, Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F. (2005). *Propiedades de contacto en lechos rellenos de esferas monodispersas en recipientes cilíndricos,* Actas del XIV Congreso Argentino de Catálisis, pp 622-627. (ISBN: 987-508-565-0), XIV Congreso Argentino de Catálisis, Santa Fe, Argentina, 19 - 21 Octubre.

Sankey M.H., Holland D.J., Sederman A.J., Gladden L.F. (2009). Magnetic resonance velocity imaging of liquid and gas two-phase flow in packed beds, J. Magnetic Resonance, 192, 142-148.

Saroha A.K., Nigam K.D.P., Saxena A.K., Kapoor V.K. (1998). Liquid distribution in trickle-bed reactors, A.I.Ch.E. J., 44, 2044-2052.

Saroha A.K., y Nigam K.D.P. (1996). *Trickle Bed Reactors*, Rev. Chem. Eng.; 12, 207.

Satterfield C. N., Van Eek M. W., Bliss G. S. (1978). Liquid-solid mass transfer in packed beds with downward concurrent gas-liquid flow, AIChEJ, 24, 709.

Satterfield, C.N. (1975). Trickle-Bed Reactors, AIChE J. 21, 209-228.

Sederman A.J., Gladden L.F. (2001). Rationalising Magnetic Resonance Imaging as a quantitative probe of gas-liquid distribution and wettinf efficiency in trickle-bed reactors, Chem. Eng. Sci., 56, 2615-2628.

Shah Y.T. (1979). Gas-liquid-solid reactor design, Mc Graw Hill.

Sicardi S., Baldi G., Gianetto A., Specchia V. (1980). *Catalyst areas wetted by flowing and semistagnant liquid in trickle-bed reactors,* Chemical Engineering Science, 35, 67-73.

Sie S. T., Krishna R. (1999). Fundamentals and Selection of Advanced Fischer-Tropsh Reactors, Appl. Catal., 186, 55-70.

Sie S.T., y Krishna R. (1998). Process Development and Scale Up: III. Scale-Up and Scale-Down of Trickle Bed Processes, Rev. Chem. Eng., 14, 3.

Smith F. L., Sorial G. A., Suidan M. T., Pandit A., Biswas P., Brenner R. C. (1998). Evaluation of Trickle Bed Air Biofilter Performance as a Function of Inlet VOC Concetration and Loading, and Biomasss Control, Jl. Air & Waste Managment Assoc., 48, 627-636.

Specchia V., Baldi G. (1977). Pressure Drop and Liquid Holdup for Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds, Chem. Eng. Sci., 32, 515.

Specchia V., Baldi G., Gianetto A. (1976). Solid-liquid mass transfer in tricklebed reactors, Proc. 4th Int./6th Eur. Symp. Chem. Eact. Eng., Heidelburg, Germany 7, 390-399.

Stegeman D., van Rooijen F.E., Kamperman A., Weijer S., Westerterp K.R. (1996). Residence time distribution in the liquid phase in a cocurrent gas-liquid tricklebed reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 378-385.

Stewart W. E. (1978). Invariant solutions for steady diffusion and reaction in permeable catalysts. Chemical Engineering Science, 33, 547-553.

Talmor E. (1977). Two-Phase Downflow Through Catalyst Beds. Part I. Flow Maps, A. I. Ch. E. Jl., 23 (6), 868-874.

Tan C.S., Smith J.M. (1981), Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors. Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem., 11, 59.

Tosun G. (1984). A Study of Concurrent Downflow of Nonfoaming System in Packed Beds. 1. Flow Regimen: Search for a Generalized Flow Map, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 29-55.

Tsamatsoulis D., Papayannako N. (1998). Investigation of intrinsic hydrodesulphurization kinetics of a VGO in a trickle bed reactor with backmixing effects, Chem. Eng. Sci., 53, 3449-3458.

Tsamatsoulis D. y Papayannakos N. (1995). Simulation of no-ideal flow in a trickle bed hydrotreater by the cross-flow model, Chemical Engineering Science, 50 (23), 3685-3691.

Urseanu M.I., Boelhouwer J.G., Bosman H.J.M., Schroijen J.C., Kwant G. (2005). *Estimation of trickle-to-pulse flow regime transition and pressure drop in high-pressure trickle bed reactors with organic liquids*, Chem. Eng. J., 111, 5-11.

van der Merwe W., Maree C., Nicol W. (2004). Nature of Residual Liquid Holdup in Packed Beds of Spherical Particles, Ind. Eng. Res., 43, 8363-8368. van Houwelingen A., van der Merwe W., Nicol W. (2007). Extension of liquidlimited trickle-bed reactor modelling to incorporate channeling effects, Chem. Eng. Sci., 62, 5543-5548.

van Houwelingen A. (2006). *The morphology of solid-liquid contacting efficiency in trickle flow,* Tesis para obtener el grado de Master of Chemical Engineering, University of Pretoria, República de Sudáfrica.

Van Swaaij W. P. M., Charpentier J. C., Villermaux J. (1969). *Residence time distribution in the liquid phase of trickle flor in packed columns,* Chemical engineering Science, 24, 1083-1095.

Vergel C., Euzen J.P., Trambouze P., Wauquier J.P. (1995). *Two-phase flow catalytic reactor, influence of hydrodynamics on selectivity*, Chem. Eng. Sci., 50, 3303-3312.

Villermaux J, Van Swaaij W.P.M. (1969). Modèle representatif de la distribution des temps de sèjour dans un réacteur semi-infini à dispersión axiale avec zones stagnantes. Application à l'écoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig, Chem. Eng. Sci., 24, 1097-1111.

Wang Y., Zai-Sha Mao., Chen J. (1998). Scale and variance of radial liquid maldistribution in trickle beds, Chem. Eng. Sci. 53, 1153-1162.

Wedel S., Luss D. (1980). A Rational Approximation of the Effectiveness Factor, Chemical Engineering Communications, 11, 245-259.

Wild G., Larachi F., Charpentier J.C. (1992). Heat and Mass Transfer in gasliquid-solid fixed bed reactors. In M. Quintard and. M. Todorovic, Heat and Mass Transfer in Porous Media (pp. 616-632), Amsterdam, The Netherlands; Elsevier.

Wilhite B.A., Blackwell B., Kacmar J., Varma A., McCready M.J. (2005). Origins of pulsing regime in cocurrent packed-bed flows, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 6056-6066.

Wu Y., Al-Dahhan M.H., Khadilkar M.R., Dudukovic M.P. (1996). Evaluation of trickle bed reactor models for a liquid limited reaction, Chem. Eng. Sci., 51, 2721-2725.

Yaici W., Laurent A., Midoux N., Charpentier J.-C. (1988). Determination of gasside mass transfer coefficients in trickle-bed reactors in the presence of an aqueous or an organic liquid phase, International Chemical Engineering; Vol. 28, 299.

Yang X. L., Euzen J. P., Wild G. (1990). Residence time distribution of the liquid in gas-liquid cocurrent upflow fixed-bed reactors with porous particles, Chemical Engineering Science, 45 (11), 3311-3317.

Zhen Lu P., Smith J. M., Herskowitz M. (1984). Gas-Particle Mass Transfer in Trickle Beds, AIChE J., Vol. 30, 500.

Zhukova T.B., Pisarenko V.N., Kafarov V.V. (1990). Modeling and Design of Industrial Reactors with a Stationary Bed of Catalyst and Two-Phase Gas-Liquid Flow - A Review, International Chemical Engineering, 30, 57.