



**TESIS DE DOCTORADO
PRESENTADA COMO REQUISITO PARA LA
OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA**

Fenómenos de transporte y reacción química en lechos fijos. Influencia de la forma del relleno catalítico

María José Taulamet

Director: Ing. Osvaldo M. Martínez

Co-director: Dr. N. Javier Mariani

Jurado: Dra. Marisa N. Pedernera

Dr. Fernando J. Mariño

Dra. Viviana Salvadori

8 de Julio de 2015

**Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata**



A mi hija

Antonella

Mi profundo agradecimiento

a Osvaldo Martínez, a Guillermo Barreto y a Javier Mariani por haberme guiado en cada etapa de la Tesis. Agradezco su paciencia, consejos y estímulo diario desde mis comienzos como becaria doctoral.

a Sergio Keegan y a Francisco Pompeo por su desinteresada ayuda.

a mis compañeros de trabajo por la colaboración brindada en distintos aspectos a lo largo del desarrollo de la Tesis.

a Nicolás Merlo por su significativa ayuda con los ensayos experimentales realizados.

a Andrés, por su paciencia y amor, y en especial por alentarme a continuar en este camino.

a mis padres y a mi hermano, por su presencia a pesar de la distancia y por apoyarme siempre.

a mis amigas, especialmente a aquellas que han estado más cerca acompañándome y alentándome.

al Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata por brindarme el ámbito para realizar esta Tesis.

al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su apoyo económico.

María José Taulamet

Índice

Índice

INTRODUCCIÓN Y PRESENTACIÓN GENERAL DE LA TESIS	1
PARTE 1: TRANSFERENCIA DE CALOR EN LECHOS RELLENOS CON FLUJO BIFÁSICO DESCENDENTE	6
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES Y PRESENTACIÓN DE LA PROBLEMÁTICA	6
I.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS REACTORES TRICKLE BED	6
I.2 ESTRUCTURA DE LOS LECHOS RELLENOS	9
I.2.1 Expresiones para estimar el perfil de porosidad radial	10
I.2.1.1 Relleno esférico	10
I.2.1.2 Relleno cilíndrico	12
I.2.1.3 Otras formas de relleno	14
I.3 FLUIDODINÁMICA DE LOS REACTORES TRICKLE BED	18
I.3.1 Regímenes de flujo	18
I.3.2 Pérdida de carga	22
I.3.3 Retención y saturación líquida	24
I.4 TRANSFERENCIA DE CALOR EN REACTORES DE LECHO FIJO	29
I.4.1 Modelos para transferencia de calor en reactores de lecho fijo	29
I.4.2 Parámetros básicos de transferencia de calor en flujo monofásico	31
I.4.2.1 Conductividad efectiva radial de la fase sólida (k_{eS})	31
I.4.2.2 Coeficiente de transferencia de calor en la pared para la fase sólida (h_{wS})	32
I.4.2.3 Conductividad efectiva radial de la fase fluida (k_{eF})	33
I.4.2.4 Coeficiente de transferencia de calor en la pared para la fase fluida (h_{wF})	34
I.4.2.5 Parámetros de los modelos pseudohomogéneos	34
I.5 CONCLUSIONES	34
CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE TRANSFERENCIA DE CALOR EN REACTORES TRICKLE-BED	36
II.1 MÉTODOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE CALOR EN RTB Y CONDICIONES DE TRABAJO ESTUDIADAS	36
II.1.a Lechos rellenos cilíndricos con transferencia de calor a través de las paredes	36

II.1.b Lechos adiabáticos	37
II.1.c Lechos rellenos anulares con transferencia de calor a través de las paredes	38
II.2 MODELOS DISPONIBLES PARA LA INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	41
II.2.1 Modelo unidimensional pseudohomogéneo	41
II.2.2 Modelo bidimensional pseudohomogéneo	43
II.2.2.a1 Conductividad térmica efectiva radial constante o variable en dirección radial y tipo de condición de borde en la zona de la pared	44
II.2.2.a2 Tipo de perfil de temperatura en el ingreso a la zona de transferencia	47
II.2.2.b Lechos adiabáticos	48
II.2.2.c Lechos anulares con transferencia de calor a través de las paredes	50
II.2.3 Vinculación entre los parámetros de transferencia de calor de los modelos unidimensional y bidimensional de 2 parámetros y temperatura de entrada uniforme	50
II.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CORRELACIONES DE LITERATURA	52
II.3.1 Coeficiente global de transferencia de calor (Modelo unidimensional pseudohomogéneo)	53
II.3.2 Conductividad térmica efectiva radial (Modelo bidimensional pseudohomogéneo)	53
II.3.2.1 Correlaciones propuestas	54
II.3.2.2 Análisis de la información experimental disponible y correlaciones propuestas para la conductividad térmica efectiva radial	60
II.3.2.2.a Aporte de la zona estanca	61
II.3.2.2.b Influencia de las características geométricas del sistema: diámetro de tubo y diámetro de partícula	62
II.3.2.2.c Influencia de las condiciones operativas: caudales de gas y de líquido	64
II.3.2.2.d Comparación de las correlaciones propuestas para la conductividad térmica efectiva radial con un banco de datos experimentales	65
II.3.2.2.e Análisis y discusión de estudios con otros fluidos y formas geométricas de las partículas	67
II.3.3 Coeficiente de transferencia de calor en la pared (Modelo bidimensional pseudohomogéneo)	70
II.3.3.1 Correlaciones propuestas	71
II.3.3.2 Análisis de la información experimental disponible y correlaciones propuestas para el coeficiente de transferencia de calor en la pared	73
II.4 MODELOS ALTERNATIVOS: MODELOS DE DOS ZONAS PARA BAJAS RELACIONES DE ASPECTO	77
II.5 CONCLUSIONES	79

CAPÍTULO III: LABOR EXPERIMENTAL	81
III.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL	81
III.1.1 Lecho relleno	82
III.1.1.1 Cabezal de entrada	85
III.1.1.2 Cabezal inferior	86
III.1.1.3 Relleno	86
III.1.2 Sistema de medida y adquisición de datos térmicos	88
III.1.3 Sistemas hidráulicos	90
III.1.3.1 Circuitos hidráulicos principales (fluidos de proceso)	90
III.1.3.2 Circuito hidráulico auxiliar (fluidización)	93
III.1.3.3 Circuito hidráulico secundario (fluido de calefacción)	93
III.1.4 Aislación térmica	95
III.2 OPERACIÓN DEL EQUIPO	95
III.2.1 Procedimiento de puesta en marcha de los ensayos	95
III.2.2 Procedimiento durante el ensayo	96
III.3 CONCLUSIONES	96
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS - MODELO UNIDIMENSIONAL PSEUDOHOMOGÉNEO	97
IV.1 CONDICIONES DE TRABAJO	97
IV.1.1 Condiciones operativas	97
IV.1.2 Repetición de los ensayos	100
IV.2 MODELO UNIDIMENSIONAL PSEUDOHOMOGÉNEO	101
IV.3 RESULTADOS OBTENIDOS	103
IV.3.1 Influencia de las condiciones operativas	103
IV.3.2 Influencia de la forma y tamaño de las partículas	105
IV.3.3 Correlación propuesta para estimar el coeficiente global de transferencia de calor	106
IV.3.4 Ajuste de los parámetros de la ecuación (IV.1)	106
IV.4 CONCLUSIONES	109
CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS – MODELO BIDIMENSIONAL PSEUDOHOMOGÉNEO	110
V.1 MODELO BIDIMENSIONAL PSEUDOHOMOGÉNEO	110
V.2 AJUSTE DE PARÁMETROS	111
V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	112

V.3.1	Análisis cualitativo de los resultados experimentales. Rango de aplicación del modelo bidimensional pseudohomogéneo	114
V.3.2	Análisis cuantitativo de los resultados experimentales: desarrollo de correlaciones	118
V.3.2.1	Coeficiente de transferencia de calor en la pared	118
V.3.2.2	Conductividad térmica efectiva radial	122
V.3.2.2.a	Partículas esféricas en régimen de baja interacción extendido (RBI+)	123
V.3.2.2.b	Partículas no esféricas en régimen de baja interacción extendido (RBI+)	125
V.3.2.2.c	Partículas esféricas y no esféricas en régimen de baja interacción extendido (RBI+)	126
V.4	CONCLUSIONES	132
NOMENCLATURA – PARTE 1		134
 PARTE 2: EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE REACCIÓN-DIFUSIÓN EN EL INTERIOR DE UNA PASTILLA CATALÍTICA TRIDIMENSIONAL		 139
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES EN EL TEMA		139
I.1	INTRODUCCIÓN	139
I.2	PLANTEO DEL PROBLEMA REACCIÓN - DIFUSIÓN	140
I.3	COMPORTAMIENTO A BAJAS VELOCIDADES DE REACCIÓN	144
I.4	COMPORTAMIENTO A ALTAS VELOCIDADES DE REACCIÓN	145
I.5	CONCLUSIONES	147
 CAPÍTULO II: MODELOS 1D Y AJUSTE DE PARÁMETROS		 49
II.1	MODELO UNIDIMENSIONAL DEL CILINDRO GENERALIZADO	149
II.2	CRITERIOS DE AJUSTE PROPUESTOS PARA EL PARÁMETRO σ	151
II.2.1	Ajuste del parámetro σ con el comportamiento a bajas velocidades de reacción	151
II.2.2	Ajuste del parámetro σ con el comportamiento a altas velocidades de reacción	152
II.2.3	Ejemplo	153
II.3	MODELO UNIDIMENSIONAL DE DIFUSIVIDAD VARIABLE	155
II.4	RESULTADOS OBTENIDOS CON EXPRESIONES CINÉTICAS NORMALES	157
II.5	CONCLUSIONES	158

CAPÍTULO III: APROXIMACIONES 1D PARA PASTILLAS DE FORMA ARBITRARIA Y EXPRESIONES CINÉTICAS ANORMALES	160
III.1 PASTILLAS CATALÍTICAS ANALIZADAS	160
III.2 EXPRESIONES CINÉTICAS	162
III.3 PARÁMETROS DE LOS MODELOS 1D	163
III.4 RESULTADOS	164
III.4.1 Definición de los errores	164
III.4.2 Análisis para una expresión cinética de orden cero	165
III.4.3 Análisis para expresiones cinéticas anormales	166
III.5 CONCLUSIONES	173
CAPÍTULO IV: APROXIMACIONES 1D PARA PASTILLAS DE FORMA ARBITRARIA Y REACCIONES MÚLTIPLES	174
IV.1 SISTEMA DISCONTINUO DE REACCIONES MÚLTIPLES	174
IV.2 BALANCES DE MATERIA EN UNA PASTILLA CATALÍTICA	177
IV.3 COMPORTAMIENTO DE UNA PASTILLA REAL A BAJAS Y ALTAS VELOCIDADES DE REACCIÓN	179
IV.3.1 Comportamiento a altas velocidades de reacción	180
IV.3.1.a Sectores lisos	180
IV.3.1.b Aristas	182
IV.3.2 Evaluación del flujo total de materia a través de la superficie externa en régimen límite	191
IV.4. EMPLEO DE MODELOS UNIDIMENSIONALES PARA PREDECIR LAS VELOCIDADES EFECTIVAS EN EL CASO DE REACCIONES MÚLTIPLES. CASOS DE APLICACIÓN	193
IV.5. CASO DE APLICACIÓN 1: CINÉTICAS EN SERIE IRREVERSIBLES DE PRIMER ORDEN	198
IV.5.1 Esquema de reacciones utilizado	198
IV.5.2 Resultados obtenidos	198
IV.6 CASO DE APLICACIÓN 2: HIDROGENACIÓN SELECTIVA	204
IV.6.1 Aspectos generales del proceso de Hidrogenación Selectiva	204
IV.6.2 Resultados obtenidos	206
IV.7 CONCLUSIONES	210
APÉNDICE A: FUNCIONES DE MATRICES	212
A.1 INTRODUCCIÓN	212
A.2 AUTOVALORES Y AUTOVECTORES DE UNA MATRIZ	212

A.3 FUNCIÓN DE MATRIZ	212
A.4 DEFINICIÓN DE ÍNDICE	212
A.5 DEFINICIÓN DE ESPECTRO DE UNA MATRIZ	213
A.6 DEFINICIÓN DE ESPACIO NULO DE UNA MATRIZ	213
A.7 PROPIEDADES DE LAS FUNCIONES DE MATRICES	213
A.8 FORMA DE HERMITE PARA UNA FUNCIÓN DE MATRIZ	214
NOMENCLATURA - PARTE 2	216
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	219
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	224

***Introducción y
presentación general de la
Tesis***

Introducción y presentación general de la Tesis

Los reactores catalíticos de lecho fijo constituyen el tipo de reactor más empleado en la industria de procesos químicos, tanto si los reactivos se encuentran en una única fase, líquida o gaseosa, como si se encuentran en fases diferentes, líquida y gaseosa. Su importancia en el sistema productivo ha sido señalada en diferentes fuentes de información, por ej. Dudukovic y col. (1999), destacándose que su campo de aplicación más tradicional, industrias petrolera y petroquímica, se ve continuamente extendido hacia otras áreas, como procesos de tipo bioquímico, electroquímico o de tratamiento de efluentes.

La relevancia de este tipo de reactores ha dado lugar a una enorme cantidad de estudios que abordan diferentes aspectos relacionados a los mismos. Excluyendo cuestiones que son específicas de una reacción dada (ej. tipo de catalizador, información cinética, etc.) existen numerosas características comunes a todos los tipos de lechos fijos que han sido abordadas en la literatura. Las mismas tienen su punto de partida en la propia estructura del lecho, la cual afecta las características fluidodinámicas, tanto de flujos monofásicos como bifásicos, y estas a su vez determinan el comportamiento de los diversos parámetros de transporte, de materia y energía, que se pueden identificar, tanto a nivel de la partícula como del lecho en su conjunto. En este contexto, es reconocido que el modelado, la simulación y el cambio de escala de los lechos rellenos catalíticos requiere no sólo conocer el sistema de reacciones involucrado y sus correspondientes parámetros cinéticos, sino que además resulta necesario disponer de herramientas que permitan evaluar adecuadamente los fenómenos de transporte; tanto a escala del catalizador, donde se produce la difusión con simultánea reacción química, como a escala del lecho relleno propiamente dicho, donde se produce el transporte de materia y de energía, por ejemplo, la transferencia de calor en lechos rellenos con flujo bifásico. Existen variados ejemplos en los cuales los aspectos mencionados juegan un rol importante en el desempeño global del reactor y que, adicionalmente, se caracterizan por emplear distintas formas de pastillas de catalizador. Dentro de las mismas, las partículas esféricas tienen características particulares, ya que son las únicas en las cuales puede, generalmente, abordarse el estudio de la difusión-reacción estrictamente en una dimensión. Todas las otras geometrías de partícula son 2D o 3D. Por otra parte, el acomodamiento de las partículas en el lecho, es mucho más sencillo de estudiar para esferas, que para otras partículas y esto, por su parte, ha generado que la información disponible se haya orientado fuertemente al estudio de lechos rellenos con esferas. Sin embargo, a nivel industrial, la variedad de geometrías de partícula es muy grande, siendo las partículas cilíndricas (o aproximadas, dada la distorsión que presentan los extrudados) ampliamente utilizadas en diversos procesos, mientras que otras geometrías, como partículas multilobulares encuentran un fuerte campo de aplicación en reactores multifásicos, como los de lecho fijo con flujo bifásico descendente, o *trickle-bed*. Cuando se analiza la información bibliográfica, se aprecia que existe una clara falencia para la evaluación del comportamiento de lechos con partículas no esféricas. En este contexto se planteó el objetivo de la presente Tesis.

OBJETIVOS DE LA TESIS

El objetivo general planteado es el estudio de la incidencia de la forma de las pastillas catalíticas sobre el fenómeno de reacción-difusión en el interior de las mismas y sobre el transporte de energía, a escala del lecho relleno.

Como objetivos específicos se pretende, por un lado, y en consideración a la escasez de datos de transferencia de energía a escala del lecho en sistemas con flujo bifásico, elaborar correlaciones para predecir la velocidad de transferencia de calor en dicho sistema para distintas formas de pastilla, a partir de la realización de un programa experimental.

Adicionalmente, se pretende extender la aplicación de modelos geométricos unidimensionales para evaluar la velocidad de reacción efectiva en catalizadores sólidos de forma arbitraria, estableciendo límites de utilización de los mismos con respecto a la conjunción de la forma del catalizador y expresiones cinéticas, para una única reacción y sistemas de reacciones múltiples.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Teniendo en cuenta los objetivos propuestos la estructura de la Tesis se divide en dos partes. La primera parte, que comprende cinco Capítulos, está destinada al estudio de transferencia de calor en sistemas *trickle-bed*, mientras que la segunda parte, que comprende cuatro Capítulos, está destinada al análisis de modelos geométricos unidimensionales para estudiar el problema de difusión-reacción en partículas 2D ó 3D. Un último Capítulo está destinado a las Conclusiones y Perspectivas. Se describirá brevemente el contenido de cada Capítulo.

Parte 1

En el **Capítulo I** se lleva a cabo una somera revisión de las características generales de los reactores *trickle-bed* (RTB). Posteriormente se analiza la información disponible sobre la estructura de los lechos rellenos con diferentes tipos de partículas. Asimismo, se revisan diversas características fluidodinámicas de los RTB. La última parte del Capítulo se destina a revisar transferencia de calor en lechos fijos con flujo monofásico. La inclusión de este punto se basó en reconocer que hay similitud con los procesos ocurrentes en los RTB, pero el grado de desarrollo alcanzado es mucho mayor, lo que proporciona una base necesaria para abordar el análisis de la transferencia de calor en RTB.

En el **Capítulo II** se realiza una revisión crítica de la información disponible en literatura sobre la transferencia de calor en los RTB. Se discuten los procedimientos experimentales, modelos empleados para el análisis de datos experimentales y correlaciones disponibles de los parámetros de los principales modelos utilizados en el estudio de transferencia de calor: unidimensional y bidimensional pseudohomogéneo. Asimismo, se generó una importante base de datos de los parámetros de transferencia de calor del modelo bidimensional pseudohomogéneo, a partir de información de bibliografía.

En el **Capítulo III** se describe el sistema experimental empleado para el estudio de la transferencia de calor en los RTB, los circuitos anexos, de agua y aire (fluidos utilizados

en el estudio), así como la operación del mismo y las características de las partículas (esferas, cilindros y trilobulares) utilizadas.

El **Capítulo IV** está destinado al análisis de los datos experimentales obtenidos en esta Tesis, en conjunto con los obtenidos por Mariani (2000), ya que se empleó el mismo equipo y un procedimiento de regresión análogo, utilizando el modelo unidimensional pseudohomogéneo. Se analiza la influencia de las variables geométricas y operativas sobre el coeficiente global de transferencia de calor, único parámetro del modelo unidimensional pseudohomogéneo, y se propone una nueva correlación para el mismo, abarcativa de las diferentes geometrías de partícula estudiadas.

En el **Capítulo V** se emplea el modelo bidimensional pseudohomogéneo para el análisis de la transferencia de calor en los RTB. En primer lugar se analiza el alcance de aplicación del mismo, y luego la incidencia de las variables geométricas y operativas sobre los dos parámetros térmicos del modelo, la conductividad térmica efectiva radial y el coeficiente de transferencia de calor en la pared. Finalmente, se proponen nuevas correlaciones para ambos parámetros, utilizando los datos experimentales propios y los disponibles en la base de datos generada previamente.

Parte 2

En el **Capítulo I** se lleva a cabo una introducción al problema de difusión-reacción en pastillas catalíticas, realizando un planteo general del mismo para una geometría arbitraria. Asimismo, se analizan los casos límites de comportamiento a bajas y altas velocidades de reacción, que se emplearán posteriormente en el desarrollo de modelos unidimensionales.

El **Capítulo II** está destinado a presentar el planteo de dos modelos unidimensionales empleados para evaluar la velocidad de reacción efectiva en pastillas 2D ó 3D, desarrollados previamente (Mocciaro, 2010). Ellos son el modelo de Cilindro Generalizado (1D-CG), que incluye un único parámetro de ajuste, y el modelo de Difusividad Variable (1D-DV), que incluye tres parámetros de ajuste. Asimismo, se describen las diferentes alternativas para el ajuste de los parámetros de cada modelo. Se finaliza el Capítulo reseñando brevemente los resultados alcanzados previamente para el caso de una única reacción con comportamiento cinético normal (no se produce un máximo en la velocidad de reacción con la disminución de la concentración de los reactivos).

En el **Capítulo III** se aborda la aplicación de ambos modelos unidimensionales, 1D-CG y 1D-DV, al caso de reacciones químicas únicas con comportamiento cinético **anormal** (se produce un máximo en la velocidad de reacción con la disminución de la concentración de los reactivos). Con este fin se seleccionan diversas geometrías de partícula, extraídas de catálogos de proveedores de catalizadores, así como diferentes expresiones cinéticas que conduzcan, bajo ciertas condiciones, a la aparición de estados estacionarios múltiples. Los resultados alcanzados con los modelos unidimensionales son contrastados con los obtenidos por la resolución numérica de las pastillas 2 ó 3D empleando el *software* Comsol Multiphysics®, para determinar de esta forma la capacidad predictiva de cada uno de los modelos unidimensionales.

Finalmente, en el **Capítulo IV** se extiende la aplicación de los modelos unidimensionales al caso de reacciones múltiples. Con este fin, en primer lugar se llevan a cabo los desarrollos necesarios que permiten obtener los parámetros de los modelos 1D propuestos para el caso de sistemas de reacciones múltiples. La aplicación se realiza sobre dos esquemas de reacciones: un sistema de dos reacciones en serie con expresiones cinéticas de primer orden y un esquema simplificado de hidrogenación selectiva, donde las expresiones cinéticas presentan términos de inhibición. Para evaluar la capacidad predictiva de los modelos 1D, se emplean ambos esquemas cinéticos en una variedad de formas geométricas de las pastillas y se comparan los resultados con los obtenidos en forma numérica para las pastillas 2D ó 3D.

TRABAJOS DERIVADOS DE ESTA TESIS

Publicaciones en revistas indexadas

- ❖ “A critical review on heat transfer in trickle bed reactors”, M.J.Taulamet, N.J.Mariani, O.M.Martínez, G.F.Barreto, Rev. Chem. Eng., 31(2): 97–118 (2015)
- ❖ “Estimation of overall heat transfer coefficients in packed beds with cocurrent downflow of gas and liquid”, M.J.Taulamet, N.J.Mariani, O.M.Martínez, G.F.Barreto, Fuel, 138, 176-182 (2014).
- ❖ “Prediction of effectiveness factor using one-dimensional approximations for arbitrary pellet shapes and abnormal kinetics expressions”, Néstor J. Mariani, María J. Taulamet, Sergio D. Keegan, Osvaldo M. Martínez, Guillermo F. Barreto, Ind. Eng. Chem. Res., 52, 15321–15329 (2013).

Publicaciones en reuniones científicas

- ❖ “Prediction of overall heat transfer rates in trickle-bed reactors”, M.J.Taulamet, N.J.Mariani, O.M.Martínez, G.F.Barreto, International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2014) - Acapulco, Guerrero, México, 7-13 Junio, 2014, Edición en CD del libro de resúmenes (Editado por Jorge Ancheyta y G.F.Froment), Trabajo No 38
- ❖ “Empleo de aproximaciones unidimensionales para estimar el factor de efectividad en pastillas de catalizador comerciales y cinéticas con comportamiento anormal”, M.J.Taulamet, N.J.Mariani, S.D.Keegan, O.M.Martínez, G.F.Barreto; Actas del XVIII Congreso Argentino de Catálisis, San Luís, Argentina, 30 de Octubre – 1 de Noviembre de 2013, trabajo ID-171 en CD (ISBN 978-987-1852-85-7).
- ❖ “Una revisión crítica de la transferencia de calor en sistemas trickle-bed”, M.J.Taulamet, N.J.Mariani, G. F. Barreto, O. M. Martínez, Actas del VII Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ 2013), Rosario, Argentina, 20-23 Octubre de 2013, trabajos Completos en CD – ID 01D-1518 (ISSN: 1850 3519).

- ❖ “Performance of one-dimensional approximations to predict effectiveness factor for pellets with arbitrary shape and abnormal kinetics”, Néstor J. Mariani, María J. Taulamet, Sergio D. Keegan, Osvaldo M. Martínez, Guillermo F. Barreto, Abstract de 2 pag. en 3rd North American Symposium on Chemical Reaction Engineering (NASCRE-3), Houston, USA, 17-20 Marzo de 2013, Program and Abstracts en formato electrónico.

- ❖ “Empleo de aproximaciones unidimensionales para estimar el factor de efectividad en pastillas de catalizador de forma arbitraria y cinéticas con comportamiento anormal”, Néstor J. Mariani, María J. Taulamet, O. M. Martínez, G. F. Barreto, Actas del XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Santa Fé, Argentina, 02-07 Septiembre de 2012, trabajos (E-Book)- ID PF1 (ISBN978-987-657-806-6).

Parte 1

TRANSFERENCIA DE CALOR EN LECHOS RELLENOS CON FLUJO BIFÁSICO DESCENDENTE

Capítulo I

*Antecedentes y presentación de la
problemática*

Capítulo I. Antecedentes y presentación de la problemática

En este Capítulo se resumen las principales características y aplicaciones de los reactores trifásicos de lecho fijo con flujo en co-corriente descendente, comúnmente denominados reactores *trickle-bed* (RTB). Asimismo, se enfoca específicamente la revisión de tres aspectos que brindan un conjunto de conocimientos necesarios para el análisis de la transferencia de calor en estos sistemas.

Por una parte, se revisan las características estructurales de los lechos rellenos, particularmente en recipientes cilíndricos. Por otra parte, se recopila información sobre aspectos fluidodinámicos de RTB. Finalmente, se revisa someramente los antecedentes sobre transferencia de calor en lechos fijos con flujo de una única fase. La revisión de estos aspectos se revelará como indispensable en el análisis del proceso de transferencia de calor en RTB que se llevará a cabo en el siguiente Capítulo.

I.1 CARACTERÍSTICAS 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 o no, 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 esta 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 de vapor.

Teniendo en cuenta lo expresado precedentemente, este tipo de reactores es extensamente utilizado, desde hace tiempo, en la industria petrolera y petroquímica. Son especialmente importantes las operaciones de hidrotreatmento (hidrodesulfurización, hidrorefinado, hidrogenación, hidrocracking catalítico, etc.) como se describe en Ancheyta (2011), Furimsky (1998) y Martínez y col. (1994). Adicionalmente, los RTB encuentran aplicación en procesos de hidrogenación (Biardi y Baldi, 1999, Bressa y col., 1998), oxidaciones catalíticas (Kiared y Zoulalian, 1998) o la producción de hidrocarburos por medio de procesos de síntesis del tipo Fischer-Tropsch (Zhu, 2013; Sie y Krishna, 1999; Sie y col., 1991). Es importante destacar que en la esfera petroquímica la evolución de los mercados indica una demanda creciente de destilados medios, en desmedro de los destilados pesados, con la consiguiente necesidad de mejorar el funcionamiento de los RTB, entre otras unidades. Cualquier esfuerzo en este sentido, se traduce en un importante ahorro de dinero, circunstancia que impulsa especialmente el estudio de este tipo de sistemas.

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 volátiles (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 (Mederos y col., 2009; 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). Los artículos de revisión de tipo general, como los mencionados previamente, permiten tener una visión general de los modelos y parámetros de los RTB, pero dada la gran cantidad de aspectos que se deben considerar en este tipo de reactores es prácticamente imposible alcanzar una profundización de cada uno de los mismos.

Dado que existen otras alternativas para llevar a cabo un proceso catalítico operando con dos fases fluidas (lecho fijo con flujo bifásico en co-corriente ascendente o *upflow*, lecho fijo operando en contracorriente, lecho fluidizado trifásico, reactor tipo *slurry*) es importante reseñar las características de los RTB y llevar a cabo una comparación frente a otros sistemas de reacción, factibles de ser empleados para el 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 o 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 ($a=d_T/d_p < 20$, donde d_T es el diámetro del lecho y d_p es el diámetro de partícula).
- 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 disponer de 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 referidos a diversos aspectos fluidodinámicos y de transporte en RTB, como se verifica al analizar las referencias citadas en los trabajos de revisión mencionados previamente.

Entre los parámetros de transporte requeridos, y sobre los cuales se desarrollará esta parte del trabajo, se pueden destacar los vinculados al proceso de transferencia de calor. Numerosos RTB industriales son de gran diámetro, presentan altas relaciones de aspecto y se busca una operación adiabática. Debe señalarse que un gran número de las reacciones llevadas a cabo en los RTB son fuertemente exotérmicas y se practican a niveles de temperatura muy superiores a la del medio ambiente. Para estos sistemas Specchia y Baldi (1979) y Crine (1982) señalan que:

- Se produce transferencia de calor con el medio ambiente, o sea el reactor no es totalmente adiabático, originándose gradientes radiales de temperatura, que deben ser evaluados adecuadamente para analizar el funcionamiento del mismo.
- Una mala distribución del flujo líquido (Ranade y col., 2011; Sundaresan, 1994; Lutran y col., 1991) genera diferencias en los valores locales de conductividad térmica, la cual es responsable de la formación de puntos calientes, generando sinterizado de catalizador, pérdida de selectividad e incluso disparo (*runaway*) del reactor.

Por otra parte, existen diversas situaciones donde es necesario emplear un medio externo como calefactor o, más usualmente, como refrigerante. En el ámbito industrial se encuentran procesos que se llevan a cabo en RTB de tipo multitubular; en estos casos los tubos se localizan en una coraza por la cual circula el fluido de intercambio térmico. Dado que el diámetro de los tubos es en general pequeño (1-2"), la relación de aspecto es substancialmente menor que en las unidades que operan adiabáticamente. Uno de estos procesos es la obtención de MIBK (metil-isobutil cetona) donde se ponen en contacto acetona e hidrógeno sobre un catalizador bifuncional, en condiciones tales que el sistema opera como un RTB (Barreto y Martínez, Comunicación personal). Otro proceso es el denominado SMDS (Shell Middle Distillates Synthesis) donde se convierte gas natural a hidrocarburos sintéticos mediante una síntesis avanzada de tipo Fischer-Tropsch, empleando un RTB multitubular para controlar un sistema de alta exotermicidad (Sie y Krishna, 1999, Krishna y Sie, 1994; Sie y col., 1991). Otra situación de gran interés donde la transferencia de calor al medio externo es de suma importancia es la encontrada en reactores de laboratorio y de escala banco, donde se desea trabajar en condiciones de temperatura controlada, o eventualmente en condiciones de isotermicidad. Por ejemplo, Bergault y col. (1997), emplearon un reactor del tipo trickle-bed de 0.3 m de longitud encamisado para la hidrogenación de metil-fenil-cetona. Para el modelado del sistema, además del planteo de los balances de materia, incorporaron el balance de energía incluyendo la transferencia de calor al refrigerante. Del análisis de los resultados, los autores concluyen que el inadecuado ajuste obtenido para el perfil de temperatura en el lecho puede deberse a la

incertidumbre en la estimación del coeficiente global de transferencia (h_T) y en especial a la dependencia del mismo con el número de Reynolds del líquido, ya que las correlaciones recomendadas en la literatura son escasas.

Specchia y Baldi (1979) destacan la presencia de puntos calientes (*hot spots*) no estables observados por Germain y col. (1974) en un reactor de laboratorio cuya temperatura intentaba ser controlada por un fluido refrigerante que circulaba por la camisa.

Esta breve reseña permite destacar que en numerosos casos la transferencia de calor, tanto en el seno del lecho relleno, como con un medio externo, cumple un papel de gran importancia en el funcionamiento del reactor.

Los procesos de transferencia de calor, tanto en el seno del lecho como en la zona cercana a la pared del recipiente, están íntimamente ligados al comportamiento fluidodinámico del sistema, especialmente en el caso de flujo bifásico. La mayor complejidad generada cuando se tratan dos fases fluidas exige que para el estudio de la transferencia de calor sea necesario poseer información sobre las características fluidodinámicas de la condición de operación. Por esta razón es necesario determinar el grado de interacción entre las fases y la forma en que el mismo afecta a la transferencia de calor entre ellas y hacia las paredes del lecho.

Atento a esta situación, previo a la revisión de la información bibliográfica sobre transferencia de calor se realizará una revisión de los aspectos estructurales y fluidodinámicos que afectan directamente al proceso de transferencia de calor.

I.2 ESTRUCTURA DE LOS LECHOS RELLENOS

El objetivo de esta Tesis es estudiar la influencia de la forma del relleno catalítico sobre los fenómenos de transporte y reacción química en lechos fijos. Por lo cual resulta de importancia revisar en primera instancia las características estructurales de los mismos.

La distribución de partículas en los lechos rellenos define completamente el patrón de flujo y, como consecuencia, también los procesos de transferencia de calor y masa que ocurren en el mismo.

En general la distribución del relleno resulta no uniforme en las tres coordenadas espaciales. Para lechos cilíndricos, las variaciones con respecto a la coordenada angular son estrictamente al azar y por lo tanto se emplean valores promedios de las propiedades del lecho en esta coordenada. Un enfoque similar puede aceptarse respecto a la coordenada axial, en especial en lechos industriales, donde generalmente se trabaja con altas relaciones de L/d_p , y por lo tanto resulta despreciable el efecto del piso y de la superficie libre.

En cambio, en la coordenada radial la situación es diferente. La pared impone una restricción física al libre ordenamiento de las partículas, alterando la distribución de las mismas en comparación con la que se tiene en el centro del lecho. Como consecuencia, se generan variaciones sistemáticas desde la pared hacia el centro del lecho, que se suman al efecto aleatorio. La consecuencia primaria es la formación de una capa de partículas altamente ordenada adyacente a la pared del lecho. Esta primera capa induce la formación de las capas siguientes, las cuales presentan un grado de ordenamiento decreciente. Por lo tanto, la influencia de la pared disminuye a medida que nos alejamos de la misma hasta desaparecer al alcanzar unos pocos diámetros de partícula. En consecuencia, las características estructurales de los lechos rellenos dependen de la relación de aspecto.

La mayor parte de la información experimental disponible corresponde a esferas de un único tamaño, siendo mucho más escasa para otras geometrías de relleno o mezclas de partículas. Esta disparidad en la información experimental también se refleja en el desarrollo de modelos que representen la estructura de los lechos rellenos y la generación de herramientas predictivas disponibles para evaluar las propiedades de los lechos.

Los parámetros derivados, a partir de la estructura del lecho, que son de interés para el desarrollo de esta Tesis son la porosidad media y la distribución radial de porosidad.

El objetivo de esta sección es revisar esencialmente la información sobre las herramientas predictivas disponibles para evaluar las mencionadas magnitudes. Una revisión sobre las diferentes técnicas experimentales empleadas se encuentra fuera del alcance de esta Tesis, existiendo bibliografía específica sobre el tema (Mariani y col., 1998). Cabe aclarar que especialmente en los últimos años se han desarrollado fuertemente las técnicas no invasivas, como tomografía de Rayos X (Mariani y col., 2009c) o Resonancia Magnética (Nguyen, 2011).

I.2.1 Expresiones para estimar el perfil de porosidad radial

I.2.1.1 Relleno esférico

La porosidad media es una magnitud que se emplea para la evaluación de distintas magnitudes vinculadas al comportamiento global del lecho (por ej. pérdida de carga) y resulta apropiada para reflejar la forma en que fue cargado el lecho y, por lo tanto, cuán compactado se encuentra, distinguiéndose normalmente dos límites denominados *dense* y *loose* (Zou y Yu, 1995). Normalmente, el grado de compactación del lecho se informa o se incluye a través de algún parámetro en las estimaciones de la porosidad media y el perfil de porosidad radial. Fuera de la compactación, la porosidad media depende primariamente de la relación de aspecto, coincidiendo todos los autores que disminuye al aumentar la relación de aspecto alcanzando un valor asintótico cuando $a \rightarrow \infty$.

Los perfiles radiales de porosidad presentan una forma sinusoidal amortiguada (Figura I.1), que comienza con un valor de porosidad igual a la unidad en la pared y disminuye hasta un valor mínimo (el primer mínimo a partir de la pared del orden de 0.24-0.27) a aproximadamente $r'=(R_T-r)/d_p=0.5$. Luego aumenta hasta alcanzar el primer máximo (del orden de 0.6) a aproximadamente $r'=1$. Este comportamiento es una fuerte evidencia de las capas de partículas altamente ordenadas en la zona cercana a la pared. El número de ondas que pueden identificarse claramente varía con la fuente de información, pero generalmente se encuentra bien definido al menos hasta el tercer mínimo.

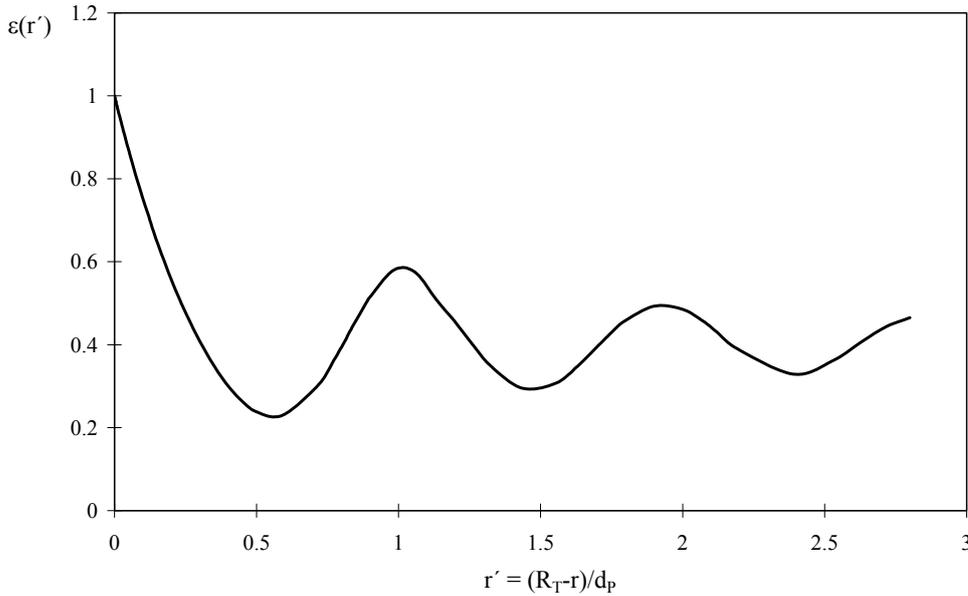


Figura I.1: Variación radial de porosidad para relleno esférico (ecuaciones I.1), $a=5.6$

En la literatura se han propuesto diferentes expresiones para estimar el perfil radial de porosidad en lechos rellenos de esferas de un único tamaño. Se propusieron numerosas correlaciones de naturaleza empírica (Bey y Eigenberger, 1997; Mueller, 1991, 1992; Cohen y Metzner, 1981; Martin, 1978). Mariani y col. (1998) propusieron emplear las correlaciones de Mueller (1991, 1992) y Bey y Eigenberger (1997), cada una en la región en la cual se comportan mejor, para lo cual introdujeron un factor de ponderación w , obteniéndose así la siguiente expresión:

$$\varepsilon(r') = w \varepsilon_M(r') + (1-w) \varepsilon_{BE}(r') \quad (I.1a)$$

donde

$$w = \begin{cases} [r'/(2r'_{\min})]^2 & \text{si } 0 \leq r' \leq 2r'_{\min} \\ 1 & \text{si } r' > 2r'_{\min} \end{cases} \quad (I.1b)$$

$\varepsilon_M(r')$ es el valor calculado con la expresión de Mueller (1991,1992):

$$\varepsilon_M(r') = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \exp(-c r') J_0(b r') \quad (I.2a)$$

$$c = 0.315 - 0.725 / a \quad (I.2b)$$

$$b = \begin{cases} 7.45 - 3.15/a & \text{si } 2.02 \leq a \leq 13.0 \\ 7.45 - 11.25/a & \text{si } a > 13.0 \end{cases} \quad (I.2c)$$

$$\varepsilon_b = 0.379 + 0.22 / a \quad (I.2d)$$

donde ε_b es la porosidad *bulk* (valor de porosidad alcanzado cuando ya no se tienen efectos de pared).

$\varepsilon_{BE}(r')$ es el valor calculado con la expresión de Bey y Eigenberger (1997):

$$\varepsilon_{BE}(r') = \varepsilon_{\min} - (1 - \varepsilon_{\min})[(r'/r'_{\min}) - 1]^2 \quad (I.3a)$$

$$r'_{\min} = 0.5 \left[a - \left((a-1)^2 - 1 \right)^{0.5} \right] \quad (I.3b)$$

$$\varepsilon_{\min} = 0.24 \quad (I.3c)$$

donde ε_{\min} es la porosidad del primer mínimo.

Para evaluar la porosidad media Mariani y col. (2002) proponen emplear la siguiente correlación:

$$\bar{\varepsilon} = 0.375 + 0.355/a \quad (I.4)$$

Otra alternativa es disponer de la distribución de centros de partícula, que se puede obtener a partir de información experimental o de algún algoritmo que genere la estructura del lecho. Con esta información y a través de consideraciones geométricas es posible obtener la distribución de porosidad (Mariani y col., 2009c).

1.2.1.2 Relleno cilíndrico

Al abordar el análisis cuando el relleno son partículas cilíndricas, inmediatamente surge una relación geométrica adicional, respecto a las esferas, que es la relación entre las dimensiones de la propia partícula, $\phi = d_p/L_p$ (siendo L_p la longitud de la partícula). La incidencia de esta relación no ha sido explorada en una gran parte de los trabajos que estudian las propiedades estructurales de lechos conformados por partículas cilíndricas. La situación más frecuente, y por lo tanto para la cual se dispone más información, es que $\phi = 1$; en consecuencia la revisión se hará a partir de este tipo de partículas.

Los perfiles de porosidad radial mostrados por Küfner y Hoffmann (1990) para relaciones de aspecto $a=4.5/9.5$, por Zanon Zotin (1985) para $a=6.4/11.0$ y por Roblee y col. (1958) para $a=13.4$, presentan un patrón similar al de las esferas (Figura I.2). Sin embargo, la atenuación es más pronunciada que para el caso de las esferas (se alcanza el valor asintótico a aproximadamente $2d_p$). Esto puede explicarse por las diferentes configuraciones que pueden adoptar partículas cilíndricas ubicadas en la misma posición radial. Con respecto a estas consideraciones geométricas se puede consultar Kondelik y col. (1968).

Otra de las similitudes entre la información de Küfner y Hoffmann (1990) y Roblee y col. (1958) es con respecto al primer mínimo, ambos reportan un valor algo menor a 0.2, este valor es menor al de las esferas. Sin embargo, para Zanon Zotin (1985) el valor del primer mínimo es superior al de las esferas (0.42-0.45). Kondelik y col. (1968) solamente consiguen información hasta $1-2d_p$ desde la pared y los resultados que obtuvieron se encuentran en consonancia con lo mencionado anteriormente. El hecho de que el primer mínimo sea menor al de las esferas puede deberse a una mayor fracción de cilindros acomodados contra la pared con sus ejes paralelos al eje del tubo. Si se ordena perfectamente una capa de cilindros acomodados con esta configuración, la porosidad local a aproximadamente un radio de partícula desde la pared sería nula. Achenbach y

Müller (1986) observaron que el 60% de las partículas que se encuentran contra la pared (ellos en realidad estudiaron anillos Raschig) presentaban sus ejes paralelos al eje del lecho, y el 40% restante se ubicaba perpendicular a la pared.

Algunos autores (Zanon Zotin, 1985) señalan que la ubicación de este primer mínimo se desplaza levemente hacia el centro del tubo.

Por otra parte, existe una fuerte discrepancia entre los resultados de Küfner y Hoffmann (1990), Zanon Zotin (1985) y Roblee y col. (1958) en lo que respecta a los valores de porosidad más allá del primer mínimo. Mientras que en el perfil de Roblee y col. (1958) el valor de porosidad para el primer máximo se encuentra alrededor de 0.3, para Küfner y Hoffmann (1990) y Zanon Zotin (1985) alcanza aproximadamente 0.6 y la porosidad radial tiende a 0.4 hacia el eje del tubo. Este último valor es más consistente con los correspondientes de porosidad media presentados por Dixon (1988a).

En resumen, la información disponible para los perfiles de porosidad radial para los cilindros es más incierta debido probablemente a la escasez de estudios experimentales. Los perfiles mostrados por Küfner y Hoffmann (1990) parecen razonables y se encuentran basados en técnicas experimentales aparentemente confiables (Mariani y col., 1988).

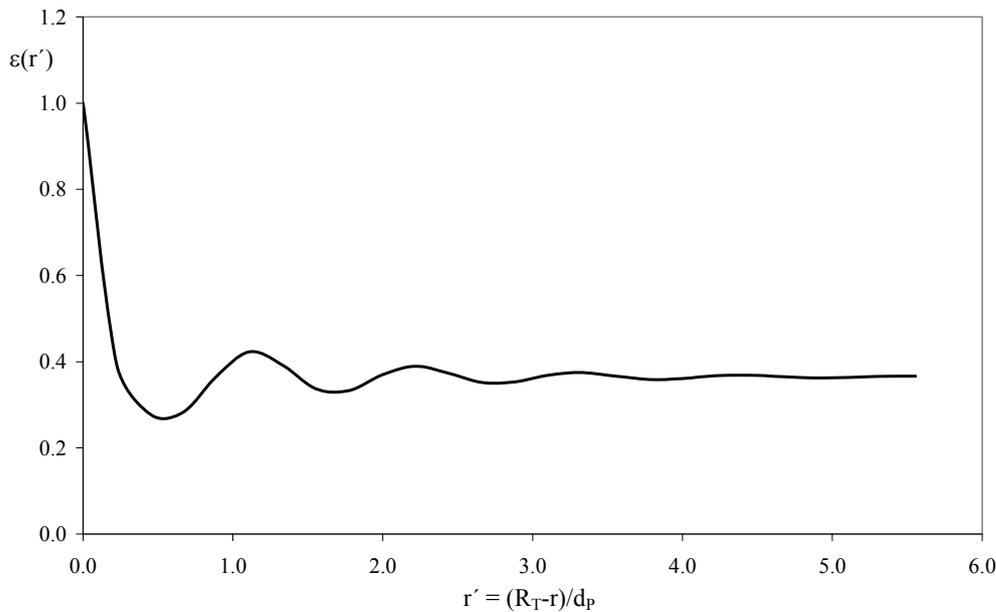


Figura I.2: Variación radial de porosidad para relleno cilíndrico (ecuaciones I.5), $d_p=L_p=4.5$ mm, $a=11.1$

Bey y Eigenberger (1997), presentan una expresión empírica para el perfil de porosidad radial:

$$\varepsilon(r') = \varepsilon_{\min} + (1 - \varepsilon_{\min}) [a_0 r' - 1]^4 \quad \text{si} \quad (a_0 r') < 1 \quad (\text{I.5a})$$

$$\varepsilon(r') = \varepsilon_b + (\varepsilon_{\min} - \varepsilon_b) \exp[-c(a_0 r' - 1)] \cos[\pi b(a_0 r' - 1)] \quad \text{si} \quad (a_0 r') \geq 1 \quad (\text{I.5b})$$

donde

$$r' = (R_T - r)/d_p, \quad a_0 = 1.8 - 2d_p/d_T, \quad b = 1.1416, \quad c = 0.5 \quad (\text{I.5c})$$

Esta expresión requiere disponer del valor de la porosidad del primer mínimo (ε_{\min}) y de la porosidad *bulk* (ε_b). Para el primero los autores recomiendan 0.275-0.3. Estos valores son bastante superiores a los observados en los perfiles experimentales de Küfner y Hoffmann (1990) y Roblee y col. (1958), e inferiores al mencionado por Zanon Zotin (1985). Bey y Eigenberger (1997) también mencionan que la ubicación de este primer mínimo se desplaza hacia el centro del tubo para el caso de los cilindros. Para ε_b Bey y Eigenberger (1997) proponen evaluarlo a partir de hacer coincidir la porosidad media resultante de integrar el perfil radial de porosidad (ecuaciones I.5a y b) con la calculada a partir de la siguiente correlación (Dixon, 1988a):

$$\bar{\varepsilon} = 0.36 + 0.1 \frac{d_e}{d_T} + 0.7 \left(\frac{d_e}{d_T} \right)^2 \quad (d_e/d_T) \leq 0.6 \quad (I.6)$$

donde d_e es el diámetro equivalente de la partícula definido como el diámetro de una esfera cuyo volumen coincida con el de la partícula.

La inclusión de la relación entre las dimensiones de la propia partícula, d_p/L_p , expande considerablemente las características de las partículas a tratar, ya que pueden ir desde "discos", cuando ϕ es muy grande, a "bastones" cuando ϕ es muy pequeño. Esta característica de las partículas influye notablemente en su acomodamiento y, por lo tanto, en la estructura del lecho. Este aspecto ha sido analizado especialmente para evaluar la porosidad media del lecho (Zou y Yu, 1996; Gan y col., 2004), señalándose que la porosidad media pasa por un mínimo en la zona de cilindros equiláteros, o sea cuando $\phi \approx 1$. Zou y Yu (1996) presentan expresiones para evaluar la porosidad media en función de la relación de aspecto, la relación entre las dimensiones de la propia partícula, ϕ , y la compactación del lecho, *dense* o *loose*. Aunque parece natural que los perfiles radiales se vean afectados por la relación ϕ , no se conoce un estudio sistemático, basado en información experimental, que genere correlaciones como las mencionadas para cilindros equiláteros que permita predecir un perfil radial de porosidad para cualquier valor de ϕ . En general, los cilindros con $\phi \approx 1$ tienen un comportamiento similar a las esferas, como se aprecia en las Figuras I.1 e I.2, pero al alejarse hacia valores de ϕ apreciablemente diferentes de 1 es esperable que la estructura del lecho se diferencie de la de las esferas.

Benyahia (1996) presenta un análisis de un gran conjunto de resultados experimentales para relaciones ϕ entre 1/3 y 4 y diversas relaciones de aspecto, a . Aunque alcanza algunas conclusiones de interés, los perfiles radiales de porosidad no presentan una consistencia suficiente, lo que no permite generar un modelo matemático que ajuste adecuadamente dichos resultados experimentales.

Un estudio basado solo en la simulación de los lechos, empleando *discrete element method* (DEM), fue presentado recientemente por Dorai y col. (2012), donde analizan la posibilidad de emplear mezclas de partículas cilíndricas con diferentes relaciones ϕ , pero no se realiza una verificación experimental ni se generan herramientas predictivas.

I.2.1.3 Otras formas de relleno

El número de trabajos en los cuales se han empleado partículas con otras geometrías es muchísimo menor que para esferas, e incluso que para cilindros. Sin duda las partículas multilobulares son unas de las más empleadas en RTB, en especial el tipo trilobular.

Otras geometrías de partículas, como monturas y diferentes tipos de anillos (Raschig, Pall, etc.) prácticamente no son empleados en RTB. En consecuencia, teniendo en cuenta la utilización de los RTB, y el objetivo de esta Tesis, el énfasis en esta sección se hará en partículas multilobulares.

Por las características geométricas de la propia partícula es de esperar que la porosidad media de las partículas multilobulares, en particular trilobulares, sea algo mayor que la de cilindros de tamaño equivalente, ya que no parece razonable que las hendiduras entre los lóbulos puedan ocuparse, sistemáticamente, con los lóbulos de otras partículas, condición que sólo se cumpliría aproximadamente si todas las partículas se acomodasen coaxialmente.

Nguyen (2011) comparó los perfiles radiales de porosidad experimentales de rellenos con esferas y partículas trilobulares, como se muestra en la Figura I.3, tomada de su Disertación Doctoral, con la excepción de la recta horizontal que se agregó ex-profeso aproximando el valor de la porosidad *bulk*.

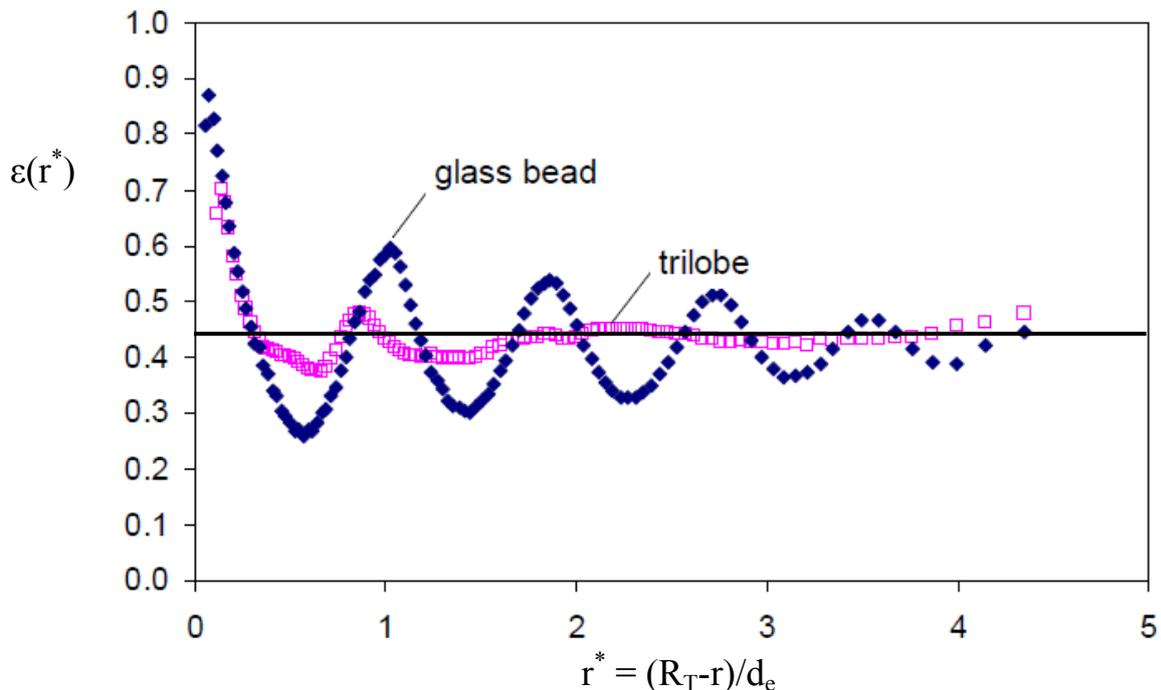


Figura I.3: Distribución de porosidad radial relleno esférico ($d_p=2$ mm) y trilobular ($d_p=1.3$ mm, $L_p=4$ mm, $d_e=2$ mm^(*)), $d_T=19$ mm (Nguyen, 2011)
^(*) d_e : diámetro de una esfera cuyo volumen coincide con el de la partícula

Dos observaciones se desprenden de esta comparación. El comportamiento es claramente diferente entre el lecho de esferas y el de partículas trilobulares. Para estas últimas, si bien en la cercanía de la pared la porosidad es alta (aunque no se aprecia por los puntos experimentales debería tender a un valor cercano a uno), el efecto ordenador de la pared es muy débil; se insinúa la formación de un primer mínimo y un primer máximo, pero las magnitudes de los mismos difieren poco de la porosidad *bulk* (aproximadamente señalada por la línea horizontal incluida), producto de que comienza a manifestarse en zonas cercanas a la pared la distribución aleatoria de partículas, típica del centro del lecho. Por otra parte, y asumiendo que la recta incorporada es razonablemente representativa, la porosidad *bulk*, y en gran medida la media, tenderán a valores más altos ($\bar{\varepsilon} \cong 0.42-0.45$), que los de las esferas. Se debe señalar que en otra

publicación (Nguyen y col., 2005) se presenta una gráfica similar a la de la Tesis pero con ligeras diferencias. Aunque no se modifican las conclusiones esenciales extraídas de la Figura I.3, la porosidad en el *bulk* tiende a un valor algo inferior, del orden de 0.4. Los autores proponen una expresión de la porosidad radial que es simplemente una exponencial decreciente:

$$\varepsilon(r^*) = 1 - (1 - \varepsilon_b) \left\{ 1 - \exp[-A_N (r^*)^2] \right\} \quad (I.7)$$

siendo $r^* = (R_T - r)/d_e$ y d_e el diámetro equivalente de la partícula definido como el diámetro de una esfera cuyo volumen coincida con el de la partícula. Los autores sugieren un valor $A_N = 63.1$, pero no indican el valor a adoptar para ε_b .

Bazmi y col. (2011) también estudiaron la estructura del relleno empleando partículas trilobulares, $d_p = 1$ mm y $L_p = 4.2$ mm. El mismo grupo (Salimi y col., 2013) propone emplear la siguiente correlación para estimar el perfil de porosidad radial cuando se utiliza relleno trilobular:

$$\varepsilon(r') = \sum_{i=1}^5 a_i \exp \left[- \left(\frac{r' - b_i}{c_i} \right)^2 \right] \quad \text{si } 0 \leq r' \leq 3 \quad (I.8)$$

$$\varepsilon(r') = \varepsilon_b \quad \text{si } r' > 3$$

donde ε_b es la porosidad *bulk*, para la cual informan un valor medido de 0.42. Como la relación de aspecto que utilizaron es muy alta, se puede considerar que la porosidad media y la porosidad *bulk* son prácticamente iguales. Los valores de a , b y c se dan en la siguiente Tabla:

i	a	b	c
1	3.532 10 ¹¹	-11.870	2.291
2	0.1183	0.997	0.253
3	0.3831	2.064	2.508
4	1.9730	4.687	1.256
5	-1.6810	4.64	1.180

Los perfiles de porosidad radial mostrados (Figura I.4) presentan un patrón similar al de los cilindros (se alcanza el valor asintótico a aproximadamente $2d_p$). Sin embargo el valor del primer mínimo es aproximadamente 0.3, algo superior al valor correspondiente a cilindros y esferas. Luego, el primer máximo se encuentra a aproximadamente un d_p y su valor es del orden de 0.45. El valor asintótico es del orden de 0.42 y se alcanza a aproximadamente $2d_p$. El perfil es similar al encontrado por Nguyen (2011) indicado previamente, pero con los primeros mínimo y máximo algo más definidos.

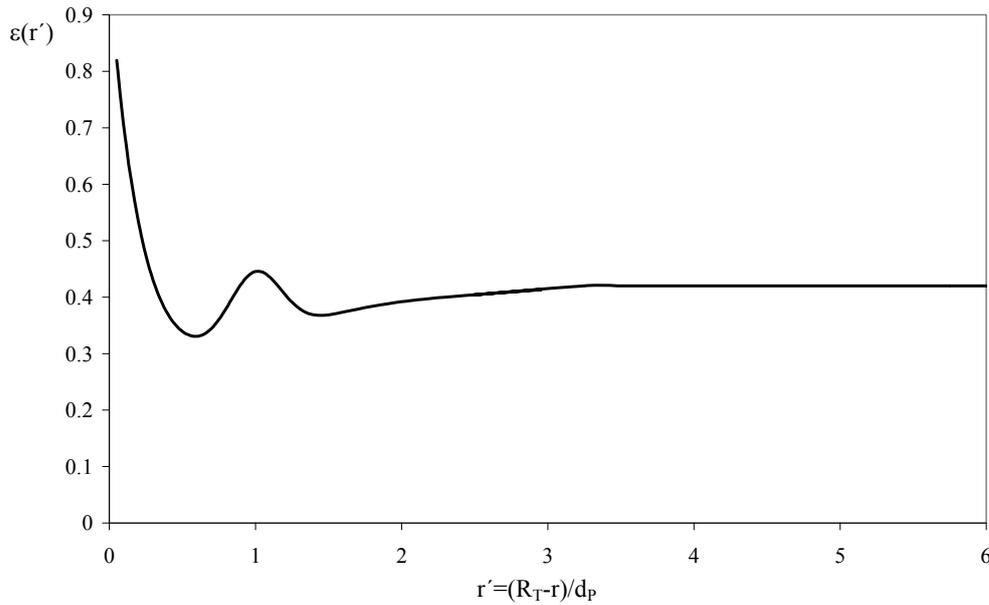


Figura I.4: Variación radial de porosidad para relleno trilobular (ecuaciones I.8), $d_p = 1$ mm, $L_p = 4.2$ mm, $d_T = 12$ cm

Otro estudio en el cual se utilizaron partículas trilobulares como relleno es el de Mantle y col. (2001), empleando también técnicas no invasivas. El perfil de porosidad radial reportado en este trabajo es similar al de la Figura I.3.

En resumen, hay escasos estudios en los cuales se ha analizado la estructura del lecho empleando partículas multilobulares, siendo, en los casos reportados siempre trilobulares. El comportamiento, discutido al analizar la Figura I.3, parece de carácter general y claramente diferenciado de los lechos de esferas.

Otros tipos de rellenos, con características aun más irregulares que los multilobulares, también se diferencian significativamente del comportamiento de las esferas.

Roble y col. (1958) también estudiaron el comportamiento de partículas tipo monturas Berl ($a=6.7/13.4$), que son muy irregulares en su forma. En este caso, el perfil de porosidad decrece continuamente desde la pared hasta un valor asintótico a aproximadamente un diámetro de partícula (nominal). Este comportamiento se atribuye a la forma irregular del relleno que evita la formación de capas cerca de la pared del tubo.

Zanon Zotin (1985) estudió el comportamiento de las tabletas ($a=6.3$) observando el mismo comportamiento que Roblee y col. (1958) con las monturas Berl. Para este caso se alcanza el valor asintótico a aproximadamente medio diámetro de partícula (nominal).

No se mencionan los resultados obtenidos para rellenos tipo anillo Raschig, debido a que son muy poco utilizados en los reactores *trickle-bed* y no son de relevancia para los ensayos experimentales realizados en esta Tesis.

I.3 FLUIDODINÁMICA DE LOS REACTORES *TRICKLE-BED*

La fluidodinámica de los reactores *trickle-bed* ha sido extensamente estudiada, en consecuencia existen en la bibliografía numerosos trabajos referidos al tema (Attou y Boyer, 1999; Al Dahhan y col., 1997; Saroha y Nigam, 1996; Iliuta y col., 1996; Larachi y col. 1991; Morsi y col., 1982).

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 aquellas correlaciones que posteriormente puedan ser de utilidad en el estudio y análisis de la transferencia de calor. De esta forma, la revisión se focalizará hacia el tipo de relleno, fluidos y condiciones operativas empleados en este estudio y no se considerarán otras situaciones que pueden ser de interés (sistemas a altas presiones, líquidos orgánicos, etc.) y que han sido revisadas en los trabajos referidos precedentemente.

I.3.1 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. Esta situación hace necesario identificar el régimen de flujo imperante en el sistema, ya que diversos parámetros fluidodinámicos y de transporte dependen del régimen en el que se opere. 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.

Cuando fluyen en co-corriente descendente un gas y un líquido, a través de un lecho relleno, pueden reconocerse básicamente cuatro regímenes de flujo, los cuales están esencialmente determinados por los caudales de cada fase fluida:

- Flujo *trickle* (goteo de líquido) o continuo de gas, a bajos caudales de gas y líquido.
- Flujo en burbujas o continuo de líquido, a altos caudales de líquido.
- Flujo pulsante, a caudales moderados y altos de gas y líquido.
- Flujo niebla, a altos caudales de gas.

La clasificación anterior corresponde a sistemas que, dependiendo de la naturaleza del líquido, no formen espuma. Si se trata de fluidos con estas características, los regímenes de flujo se modifican ligeramente, así como los límites de transición entre los mismos.

La Figura I.5 (Llamas, 2009) esquematiza la ubicación de cada régimen en un diagrama donde las velocidades superficiales de gas y de líquido representan las coordenadas.

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

- Régimen de baja interacción: que incluye al flujo *trickle*.

- Régimen de alta interacción: que incluye a los flujos pulsante, en burbujas y niebla.

Los flujos *trickle* y pulsante son usualmente encontrados en los reactores *trickle-bed*, ya sea a escala de laboratorio, piloto o industrial. En especial, el flujo pulsante suele presentarse en las unidades industriales de hidrotreatmento. El flujo *trickle*, además de encontrarse en reactores industriales, es muy frecuente en sistemas de laboratorio y escala banco (Sie y Krishna, 1998).

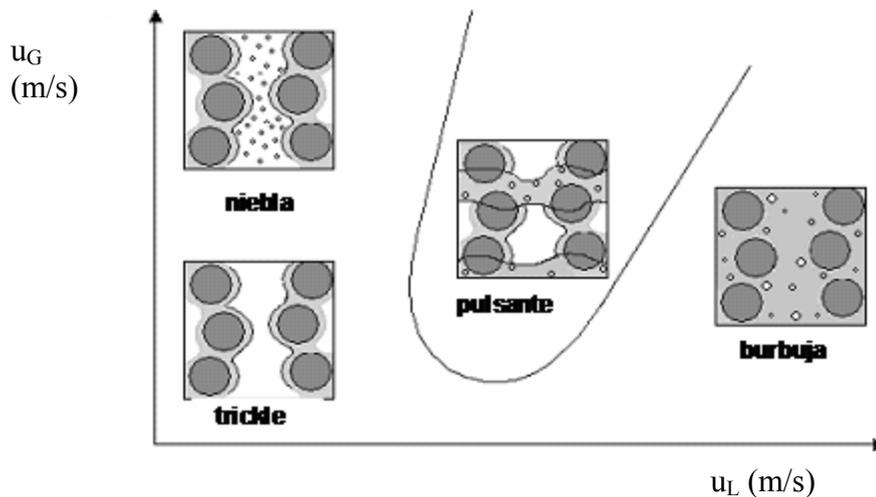


Figura I.5: Esquematización de los regímenes de flujo en función de las velocidades superficiales de gas y líquido (Llamas, 2009).

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 (Urseau y col., 2005) o la utilización de técnicas no invasivas, como MRI (Magnetic Resonance Imaging), las cuales brindan 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).

Se han realizado estudios con distintas formas de relleno:

- Esferas (Trivizadakis y col., 2006; Bansal y col., 2005; Pinto Moreira y Freire, 2003; Tsochatzidis y col., 2002; Wang y col., 1994; Sai y Varma, 1988; Matsuura y col., 1979c; Chou y col., 1977; Fukushima y Kusaka, 1977; Specchia y Baldi, 1977; Charpentier y Favier, 1975; Weekman y Myers, 1964).
- Anillos Raschig (Bansal y col., 2005; Sai y Varma, 1988; Blok y col., 1983; Sicardi y col., 1979; Fukushima y Kusaka, 1977).
- Cilindros (Trivizadakis y col., 2006; Bansal y col., 2005; Pinto Moreira y Freire, 2003; Tsochatzidis y col., 2002; Wang y col., 1994; Sai y Varma, 1988; Sicardi y col., 1979; Specchia y Baldi, 1977; Talmor, 1977; Charpentier y Favier, 1975).
- Paralelepípedos (Pinto Moreira y Freire, 2003).

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 eventuales 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 *trickle*-pulsante, pero la precisión cuantitativa es cuestionable. Otros trabajos posteriores han alcanzado algunas predicciones razonables, incluso empleando fluidos no newtonianos (Iliuta y col., 2006). A pesar del progreso alcanzado en los desarrollos teóricos, no se cuenta con un modelo completamente verificado y 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) 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 ambiente, 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), la influencia del relleno (Bansal y col., 2005; Wang y col., 1994; Sai y Varma, 1988; Sicardi y col., 1979) o intentando retener en alguna de las coordenadas las relaciones entre las fuerzas actuantes en el sistema (Talmor, 1977).

En la Figura I.6 se presentan las curvas generadas a partir de los diagramas de flujo de Charpentier y Favier (1975), Tosun (1984), Larachi y col. (1999, 1993). Asimismo, se incluyen datos experimentales obtenidos por Mariani (2000) a través de observación visual para esferas de 3 mm. Se observa una muy aceptable concordancia, en particular entre la correlación de Larachi y col. (1999, 1993) y los datos experimentales de Mariani (2000), para el sistema agua-aire a 1 atm y 20°C.

En particular la correlación de Larachi y col. (1999, 1993) está basada en datos experimentales de diferentes autores que han trabajado en diferentes condiciones de presión, tipo de fluido (esencialmente líquidos) y, forma y tamaño de partícula (Wammes y col., 1990a y b; Hassenni y col., 1987; Morsi y col., 1978; Charpentier y

Favier, 1975). Desde el punto de vista del tamaño de partículas se aprecia que se usaron esferas (de vidrio y catalizador) con tamaños de 2.4 y 3 mm y catalizadores cilíndricos con dimensiones ($d_p \times L_p$): 1.8 mm x 6 mm y 1.4 mm x 5 mm. En esta correlación no aparecen ni la geometría de la partícula, ni su tamaño, ni la relación de aspecto.

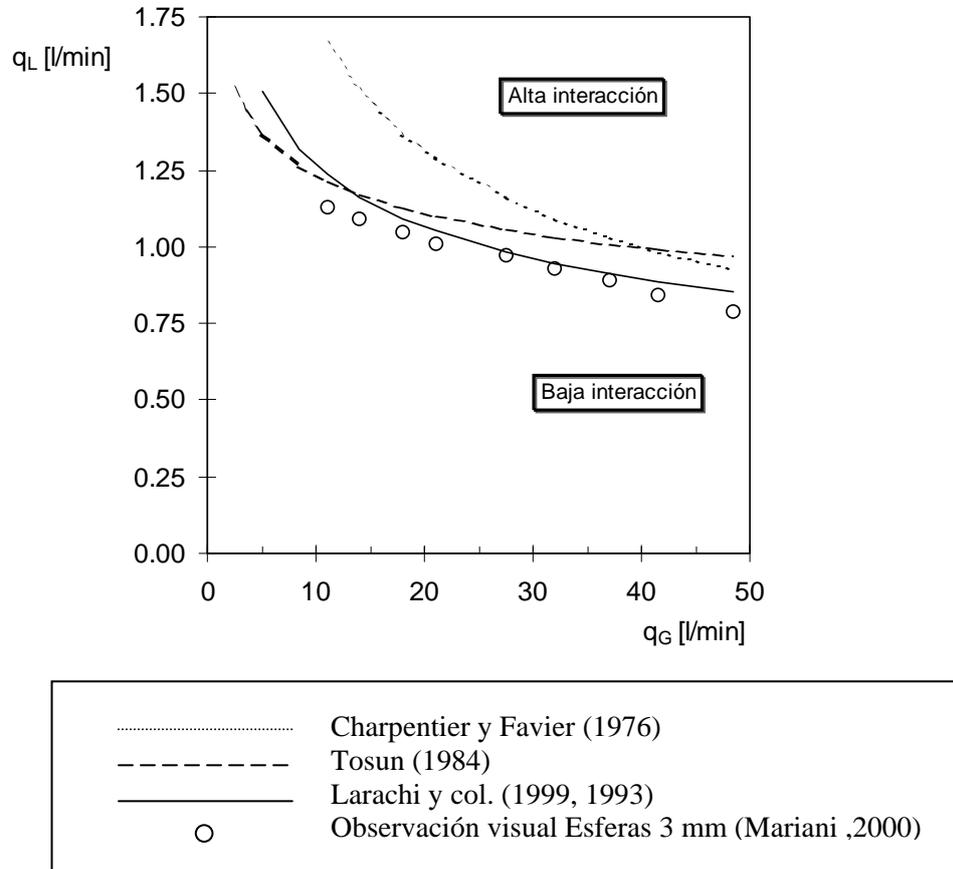


Figura I.6: Mapa de flujo para el sistema agua-aire, P=1 atm, T=20 °C

En cuanto a la influencia de las características del relleno sobre el cambio de régimen, solamente se señalarán las conclusiones de aquellos autores que utilizaron rellenos similares a los empleados en esta Tesis para el estudio de transferencia de calor (esferas, cilindros y trilobulares). Prácticamente todos los autores coinciden en que el caudal de transición aumenta al aumentar la porosidad (Ranade y col., 2011; Attou y Ferschneider, 2000; Larachi y col., 1999; Wang y col., 1994; Grosser y col., 1988; Chou y col., 1977; Talmor, 1977), debido a que se produce una disminución en la retención de líquido (ver sección I.3.3).

No hay conclusiones claras en cuanto al afecto del diámetro de partícula, algunos autores mencionan que el caudal de transición aumenta al aumentar el d_p (Ranade y col., 2011; Pinto Moreira y Freire, 2003; Larachi y col., 1999; Wang y col., 1994; Sai y Varma, 1988; Matsuura y col., 1979c; Fukushima y Kusaka, 1977), mientras que para otros la dependencia con el d_p es inversa (Tsochatzidis y col., 2002; Grosser y col., 1988). En particular para Attou y Ferschneider (2000) el efecto del d_p es menor al de la porosidad y con una tendencia no clara.

Tampoco hay conclusiones claras en cuanto a la influencia de la relación de aspecto sobre el caudal de transición. Trivizadakis y col. (2006) mencionan que el caudal de transición aumenta al disminuir la relación de aspecto. Para Ranade y col. (2011) y

Fukushima y Kusaka (1977) el efecto es inverso, mientras que para Sai y Varma (1988) no existe una tendencia clara. Bansal y col. (2005) comentan que es probable que los rellenos con relación de aspecto inferior a 12 presenten efectos de pared, por lo cual los datos correspondientes a estos rellenos deberían usarse con cuidado.

En cuanto a la influencia de la forma del relleno sobre el cambio de régimen, la mayoría de los autores coinciden en que el caudal de transición aumenta al disminuir la esfericidad del relleno (Trivizadakis y col., 2006; Pinto Moreira y Freire, 2003; Tsochatzidis y col., 2002). Por el contrario para Fukushima y Kusaka (1977), el efecto de la esfericidad sobre el caudal de transición es inverso al anterior.

En función de lo mencionado previamente, se concluyó que no existen conclusiones claras en cuanto al efecto del diámetro del relleno, la esfericidad y la relación de aspecto, por lo cual no se tuvieron en cuenta estas variables al seleccionar la correlación a utilizar para analizar el cambio en el régimen de flujo. Respecto a la influencia de la porosidad, todos los autores coinciden en que el caudal de transición aumenta al aumentar la misma. Para cuantificar el efecto de la porosidad se empleó la correlación propuesta por Wang y col. (1994), la cual tiene en cuenta el efecto de la porosidad y para el sistema agua-aire toma la siguiente forma:

$$G_L = 4.864 \left(\frac{1 - \bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon}} \right)^{-0.391} G_G^{-0.337}$$

Para las porosidades empleadas en esta tesis (0.37-0.43), el efecto del término $\left(\frac{1 - \bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon}} \right)^{-0.391}$ es inferior al 10%, por lo cual tampoco se tuvo en cuenta este efecto al seleccionar la correlación a utilizar. Debido a todo esto, se adoptó para analizar el cambio de régimen la correlación de Larachi y col. (1999, 1993), la cual además es la que mejor representa los datos experimentales obtenidos por Mariani y col. (2000) con el mismo equipo experimental empleado en esta Tesis (Figura I.6) y cuya expresión es la siguiente para el sistema agua aire a 1 atm y 20°C:

$$G_L = 5.26 G_G^{-0.25} \tag{I.9}$$

I.3.2 Pérdida de carga

La pérdida de carga es un factor muy importante en el diseño, en el escalado y en la operación de los reactores *trickle-bed*. Se encuentra estrechamente vinculada con el valor de la retención de líquido y la eficiencia de mojado de las pastillas. Existen una gran cantidad de correlaciones que permiten predecir el valor de la misma, las cuales pueden dividirse en tres grupos:

- a) Correlaciones de tipo empírico (son dimensionales y su utilización está limitada al rango en el que se efectuaron las experiencias).
- b) Correlaciones basadas en los balances de energía o cantidad de movimiento que emplean el parámetro de Lockart y Martinelli modificado (X_G).
- c) Correlaciones elaboradas sobre la base del análisis dimensional.

No es el objetivo en este punto hacer una extensa revisión de las numerosas correlaciones presentadas para evaluar pérdida de carga.

Larachi y col. (1991), presentaron una expresión general donde se utilizan grupos adimensionales (grupo c) y teniendo en cuenta los efectos inerciales por medio del parámetro de Lockart y Martinelli (grupo b). La misma fue obtenida a partir de resultados experimentales correspondientes a relleno esférico, resulta de sencilla implementación y conduce a predicciones satisfactorias:

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = 2 \frac{f_{LGG}}{d_h} \frac{G_G^2}{\rho_G} \quad (I.10a)$$

donde:

$$f_{LGG} = \frac{A + \frac{B}{K_0^{0.5}}}{K_0^{1.5}} \quad (I.10b)$$

$$K_0 = X_G (Re_L We_L)^{0.25} \quad (I.10c)$$

$$A = 31.3 \pm 3.9$$

$$B = 17.3 \pm 0.6$$

Esta correlación predice un aumento de la pérdida de carga en el reactor con el aumento de los caudales de gas y líquido, y una disminución de la misma con el aumento de la presión de operación a caudales máxicos fijos, como consecuencia del aumento de la densidad del gas.

Specchia y Baldi (1977), presentaron la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = k_1 \frac{[1 - \bar{\epsilon} (1 - \beta_S - \beta_D)]^2}{\bar{\epsilon}^3 (1 - \beta_S - \beta_D)^3} \mu_G u_G + k_2 \frac{1 - \bar{\epsilon} (1 - \beta_S - \beta_D)}{\bar{\epsilon}^3 (1 - \beta_S - \beta_D)^3} \rho_G u_G^2 \quad (I.11)$$

donde:

Relleno	d_p [m]	k_1 [m ⁻²]	k_2 [m ⁻¹]	β_S
Esferas de vidrio	0.006	$1.45 \cdot 10^7$	202	0.125
Cilindros de vidrio	0.0054	$1.36 \cdot 10^7$	267	0.137
Cilindros de vidrio	0.0027	$4.60 \cdot 10^7$	460	0.132
Anillos	0.0064	$9.65 \cdot 10^7$	1620	0.036
Anillos	0.0103	$3.97 \cdot 10^7$	924	0.039
Anillos	0.022	$2.52 \cdot 10^7$	600	0.023

En esta correlación aparece la saturación dinámica del líquido, β_D , que se evalúa mediante la expresión (I.20) dada en la siguiente sección. Las ecuaciones (I.11) y (I.20) deben resolverse simultáneamente para obtener la pérdida de carga y la saturación de líquido.

Estas expresiones han sido retenidas ya que las mismas fueron utilizadas por Specchia y Baldi (1979) en la correlación de sus resultados experimentales de transferencia de calor, como se verá en el Capítulo II, y, además, la retención aparece explícitamente en las expresiones de algunos de los parámetros de transferencia de calor propuestos por los autores (Specchia y Baldi, 1979).

Si bien esta correlación ha sido obtenida a partir de resultados experimentales que incluyen rellenos esférico y cilíndrico, estas últimas pastillas tienen una esfericidad próxima a la unidad, por lo cual no se asegura su aplicación a pastillas con una esfericidad alejada de dicho valor.

Por otra parte, Matsuura y col. (1977) proponen la siguiente expresión, obtenida a partir de resultados experimentales correspondientes a relleno esférico:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta z}\right) = 2400 \text{Re}_L^{-1.1} \frac{\rho_L u_L^2 (1 - \bar{\varepsilon})^{2.1}}{d_p \bar{\varepsilon}^3 (\beta_S + \beta_D)^{0.1} \beta_D^{0.9}} \quad (\text{I.12})$$

Al igual que en la expresión (I.11), en esta correlación aparece la saturación dinámica del líquido, β_D , que se evalúa mediante la expresión (I.22) dada en la siguiente sección. Para obtener la pérdida de carga y la saturación de líquido, deben resolverse simultáneamente las ecuaciones (I.12) y (I.22) con la ayuda de un gráfico empírico propuesto por los autores (Matsuura y col., 1979c y d).

Trivizadakis y col. (2006) estudiaron la influencia de la forma del relleno sobre la pérdida de carga del lecho utilizando partículas esféricas y cilíndricas, obteniendo las siguientes conclusiones:

- Existe un efecto importante del tamaño y la forma sobre la pérdida de carga.
- $\Delta P/\Delta z$ es mucho menor para las pastillas esféricas que para los cilindros de tamaño equivalente. Esto es consistente con la mayor retención que presentan las pastillas cilíndricas (ver sección I.3.3).

Bazmi y col. (2013) emplearon relleno trilobular y llegaron a la conclusión de que presenta una mayor pérdida de carga que las partículas esféricas. Los autores proponen una correlación para estimar la pérdida de carga que incluye la tortuosidad ($T=1/\beta_T$, donde β_T es la retención total del lecho que será definida en la sección I.3.3):

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta z}\right) \frac{d_e}{2\rho_G u_G^2} = \frac{0.01 \text{Re}_G^{1.5} (1 + \text{Re}_L)^2}{\text{Re}_L (1 + \text{Re}_G)^3} \left(\frac{T^2}{T-1}\right)^{2.5} \left(\frac{1 - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}}\right)^5 \quad (\text{I.13})$$

El primer término de la ecuación representa el efecto de los flujos másicos de gas y líquido, el segundo término es el efecto del patrón de tortuosidad del líquido y el tercer término se refiere a la porosidad del lecho.

I.3.3 Retención y saturación líquida

Se denomina retención líquida, \hat{n}_T , a la fracción de volumen de reactor ocupada por el líquido contenido en el lecho en un dado instante.

La retención líquida puede clasificarse según su naturaleza en:

- Externa: se refiere al espacio exterior a las pastillas.
 - Estática (\hat{h}_S): fracción de líquido que permanece en el espacio interparticular del lecho una vez drenado completamente el mismo (habiéndose interrumpido la alimentación).
Depende de las propiedades físicas del líquido y del tamaño y tipo de relleno.
 - Dinámica (\hat{h}_D): fracción de líquido colectada durante el drenado del lecho.
Depende de los caudales de gas y líquido, de las propiedades físicas de ambos fluidos y de las características del relleno.
- Interna (\hat{h}_i): en el caso de pastillas porosas, retención 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 interior de la pastilla.

La retención líquida total es la suma de las retenciones líquidas externa estática, externa dinámica e interna (si la hubiera):

$$\hat{h}_T = \hat{h}_i + \hat{h}_S + \hat{h}_D \quad (I.14)$$

Una magnitud asociada y de uso más frecuente es la saturación líquida (volumen de líquido contenido en el lecho respecto del volumen de huecos); en el caso de pastillas no porosas ($\hat{h}_i = 0$), puede relacionarse con la retención líquida, de la siguiente manera:

$$\beta_T = \frac{\hat{h}_T}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\hat{h}_S + \hat{h}_D}{\bar{\varepsilon}} = \beta_S + \beta_D \quad (I.15)$$

Para la evaluación de la retención líquida externa estática se han presentado diversas expresiones (Nguyen y col., 2005; Martínez y col., 1994; Sáez y col., 1991) las cuales normalmente están expresadas en función del número de Eötvös, que vincula fuerzas gravitacionales con la debida a la tensión superficial. La correlación propuesta por Sáez y col. (1991) se expresa como:

$$\hat{h}_S = \bar{\varepsilon} \beta_S = 0.11 / (1 + E\ddot{o}) \quad (I.16)$$

donde: $E\ddot{o} = \rho_L g \ell^2 / \sigma_L$, siendo ℓ una longitud característica de la partícula.

Dada la dependencia que generalmente se indica de la retención externa estática con el número de Eötvös, para un líquido definido, la retención aumenta al disminuir el tamaño de pastilla. Por otra parte, la presión del reactor no afecta a β_S .

Para la saturación líquida total (β_T), de acuerdo a la información experimental existente, pueden establecerse algunos patrones de comportamiento:

- β_T aumenta conforme se incrementa el caudal de líquido a caudal de gas constante.

- β_T disminuye conforme el caudal de gas aumenta para un dado caudal de líquido.
- Para bajas velocidades de gas, β_T es independiente de la presión de operación sin importar el tipo de sistema gas-líquido.
- Para un determinado valor de los flujos máxicos de gas y líquido, β_T aumenta con la presión, ya que disminuye la velocidad superficial del gas como consecuencia del incremento de la densidad del mismo.
- β_T disminuye con la reducción de la viscosidad del líquido.
- β_T es mucho menor para líquidos espumantes que para líquidos no espumantes, debido a que en los primeros, las burbujas de gas se adhieren a las partículas sólidas con gran estabilidad.
- β_T disminuye con el aumento de la porosidad del lecho.

Una correlación que ajusta una gran cantidad de datos experimentales correspondientes a relleno esférico, para todos los regímenes de flujo, a altas y bajas presiones, es la siguiente (Larachi y col., 1991):

$$\beta_T = 1 - 10^{-\zeta} \quad (\text{I.17a})$$

$$\zeta = 1.22 \frac{(We_L)^f}{(X_G)^g (Re_L)^h} \quad (\text{I.17b})$$

donde:

$$f = 0.15 \pm 0.016$$

$$g = 0.15 \pm 0.008$$

$$h = 0.20 \pm 0.013$$

Trivizadakis y col. (2006) y Tsochatzidis y col. (2002) estudiaron la influencia de la forma del relleno sobre la retención líquida utilizando partículas esféricas y cilíndricas, alcanzando las siguientes conclusiones:

- Los cilindros generan mayor retención (\hat{h}_D). Para las partículas cilíndricas existen líneas de contacto, además de existir puntos como en el caso de las esferas, lo cual genera efectos de capilaridad. Esta diferencia del volumen intersticial a escala de la longitud de la partícula puede ser la responsable del aumento de la retención (Herskowitz y Smith, 1978). La selección adecuada de un diámetro equivalente no resulta suficiente para interpretar estos resultados. También debe incluirse algún parámetro que tenga en cuenta la tortuosidad.
- La \hat{h}_D en los cilindros es menos sensible a las variaciones de caudales de líquido y gas que en las esferas.

A fin de analizar la capacidad de las herramientas predictivas disponibles, Trivizadakis y col. (2006) utilizaron la correlación de Larachi y col. (1991) para ajustar sus datos experimentales pero haciendo que el valor constante 1.22 en (I.17a) dependa de la geometría de la partícula. Sin embargo, no lo hicieron proponiendo una función dependiente del tamaño y forma de la partícula sino simplemente ajustando valores específicos de la constante para cada tipo y tamaño de partícula. Este valor resultó de

1.45 para partículas cilíndricas con dimensiones $d_p=1.5$ mm y $L_p=3.11$ mm, y de 1.0 y 0.8 para esferas de 3 y 6 mm de diámetro, respectivamente.

Bazmi y col. (2013) realizaron ensayos experimentales utilizando un tamaño de relleno esférico y uno de trilobular, y como fluidos aire y agua. Llegaron a la conclusión de que las partículas trilobulares presentan una mayor retención (\hat{h}_D) que las esféricas. Proponen una nueva correlación para estimar la retención, ya que mencionan que la presentada por Larachi y col. (1991), ecuaciones I.17, subestima sus valores experimentales:

$$\hat{h}_D = 0.07 + (HB)^{0.17} \exp(HB) \quad (I.18)$$

$$\text{donde } HB = X_G We_L^{0.5} \left(\frac{\bar{\varepsilon}^3}{1 - \bar{\varepsilon}} \right)^{3.5} \left(\frac{Re_L}{Re_G} \right)^2$$

Si bien esta correlación incluye geometría no esférica, se encuentra basada en un número muy reducido de datos experimentales.

Nguyen y col. (2005) también realizaron ensayos empleando un tamaño de relleno esférico y uno de trilobular, y como fluidos diesel y N_2 . Proponen una nueva correlación (ecuación I.19), la cual además de encontrarse basada en un número muy reducido de datos experimentales, se encuentra obtenida empleando diesel como líquido, lo cual hace que no pueda utilizarse para el sistema aire-agua:

$$\hat{h}_D = 5.5 Re_L^{0.35} \left[Ga_L \left(1 + \frac{\Delta P}{\Delta z \rho_L g} \right) \right]^{-0.43} \left(\frac{a_v d_e}{\bar{\varepsilon}} \right)^{0.65} \quad (I.19)$$

donde d_e es el diámetro equivalente definido como el diámetro de una esfera que presenta el mismo volumen que la partícula, a_v es el área específica de la partícula ($a_v = S_p(1 - \bar{\varepsilon})/V_p$) y Ga_L es el número de Galileo.

El término $\Delta P/(\Delta z \rho_L g)$ se calcula de acuerdo a Nguyen (2011):

$$\frac{\Delta P}{\Delta z \rho_L g} = 2.05 Re_L^{0.55} Re_G^{0.11} \quad (I.19a)$$

De la misma forma que para la evaluación de la pérdida de carga, se presentarán algunas correlaciones adicionales para evaluar la saturación que, aunque no son frecuentemente recomendadas en la bibliografía, han sido utilizadas en la evaluación de parámetros de transferencia de calor.

La correlación de Specchia y Baldi (1977), que debe resolverse simultáneamente con la correspondiente expresión para la evaluación de pérdida de carga (ecuación I.11), es:

$$\beta_D = 3.86 Re_L^{0.545} (Ga^*)^{-0.42} (a_v d_p / \bar{\varepsilon})^{0.65} \quad (I.20a)$$

donde

$$Ga^* = \frac{d_p^3 \rho_L [g \rho_L + (\Delta P/\Delta z)]}{\mu_L^2} \quad (I.20b)$$

Al igual que como se mencionó para la pérdida de carga en la sección I.3.2, si bien esta correlación ha sido obtenida a partir de resultados experimentales que incluyen rellenos esférico y cilíndrico, estas últimas pastillas tienen una esfericidad próxima a la unidad, por lo cual no se asegura su aplicación a pastillas con una esfericidad alejada de dicho valor.

La correlación de Wijffels y col. (1974) ha sido empleada por Chu y Ng (1985) para evaluar la saturación en el cálculo de la contribución estanca a la conductividad efectiva y se expresa como:

$$\beta_D = \left[\left(\frac{200}{Re_L} + 1.75 \right) \frac{(1 - \bar{\epsilon})}{\bar{\epsilon}^3} \frac{u_L^2}{g d_p} \right]^{1/4} \quad (I.21)$$

La correlación de Matsuura y col. (1979d), que debe resolverse simultáneamente con la expresión para la evaluación de la pérdida de carga (ecuación I.12) y con la ayuda del gráfico empírico propuesto por los autores (Matsuura y col., 1979c y d), fue obtenida utilizando relleno esférico y es:

$$\beta_D = 13.5 Re_L^{1/3} Ga^{*-1/3} + 1.2 Re_L Ga^{*-1/2} \quad (I.22a)$$

donde:

$$Ga^{**} = \frac{d_p^3 \rho_L \left[\rho_L g - \frac{(dP/dz)}{\beta_T} \right]}{\mu_L^2} \quad (I.22b)$$

Muroyama y col. (1975) proponen la siguiente correlación, la cual fue obtenida empleando relleno esférico y fue utilizada para evaluar el coeficiente de transferencia de calor en la pared en régimen de alta interacción (Muroyama y col., 1977):

$$\beta_T = 0.13 + 10^{A_M} \quad (I.23a)$$

$$A_M = -0.774 + 0.525 \log X - 0.109 (\log X)^2 \quad (I.23b)$$

donde X es el parámetro de Lockart y Martinelli $\left(X = \sqrt{\frac{(\Delta P / \Delta z)_L}{(\Delta P / \Delta z)_G}} \right)$.

La correlación de Pinto Moreira (Pinto Morerira y col., 2004), ha sido empleada por los autores para evaluar la saturación en el cálculo de la conductividad efectiva y el coeficiente de transferencia de calor en la pared, y se expresa como:

$$\beta_T = 0.013 Re_G^{-0.1} Re_L^{0.31} d_e^{-0.51} \varphi^{-0.64} \quad (I.24)$$

donde φ es la esfericidad, $\varphi = 6 V_p / (d_e S_p)$, y d_e es el diámetro equivalente definido como el diámetro de una esfera cuyo volumen coincida con el de la partícula.

Esta correlación ha sido obtenida empleando distintas geometrías de relleno (esferas, cilindros y paralelepípedos). Los autores observaron un leve aumento de la saturación al

disminuir la esfericidad del relleno ($\phi=1$ para las esferas de $d_p=4.4$ mm , $\phi=0.86$ para los cilindros de $d_e=4.4$ mm y $\phi=0.77$ para los paralelepípedos de $d_e=4.2$ mm).El mismo grupo (Pinto Moreira, 2004) adicionalmente reajusta la correlación de Larachi y col. (1991) para representar sus datos experimentales pero modificando además del valor constante de la ecuación (I.17a), de 1.22 a 150.9, los parámetros f, g y h: $f=0.58$, $g=0.18$ y $h=0.85$.

La correlación propuesta por Rao y col. (1983), ha sido empleada para evaluar la saturación en el cálculo de los parámetros térmicos de Babu y Rao (2007) y Babu y col. (2007), y se expresa como:

$$\beta_T = A X^B \left(\frac{9(1-\bar{\epsilon})^2}{d_p \bar{\epsilon}} \right)^{1/3}, \quad [d_p] = \text{mm}^{-1} \quad (\text{I.25})$$

Régimen	A	B
<i>Trickle</i>	0.4	0.23
Pulsante	0.4	0.27
Burbuja	0.38	0.28

Esta correlación ha sido obtenida empleando distintas geometrías de relleno (esférico, cilíndrico, anillos Raschig y monturas Berl).

I.4 TRANSFERENCIA DE CALOR EN REACTORES DE LECHO FIJO

A pesar de la importancia señalada en el punto I.1 respecto a la transferencia de calor en los RTB ha sido un aspecto poco estudiado, máxime si se lo compara con otros tópicos como la fluidodinámica de los RTB o la transferencia de calor en reactores de lecho fijo con flujo monofásico (Lemcoff y col., 1990). En consecuencia, resulta de interés analizar en primer lugar los enfoques empleados para evaluar el proceso de transferencia de calor en lechos fijos, en general, y la información y correlaciones de transferencia de calor obtenidas para lechos fijos con flujo de una única fase. En conjunto con las características fluidodinámicas de los RTB constituyen las bases requeridas para evaluar adecuadamente la transferencia de calor en RTB.

I.4.1 Modelos para transferencia de calor en reactores de lecho fijo

Para la evaluación de la transferencia de calor de un lecho fijo con un fluido externo se pueden emplear modelos de diversa complejidad. Siguiendo las denominaciones utilizadas para sistemas con flujo de una única fase (sólido-fluido) se pueden plantear (Lemcoff y col., 1990) modelos heterogéneos o pseudohomogéneos, unidimensionales o bidimensionales. Dado que la aplicación a sistemas con dos fases fluidas que se encuentra en la literatura está limitada a la utilización de modelos del tipo pseudohomogéneos, se analizarán con mayor detalle dichas alternativas.

El modelo más sencillo que puede plantearse es el unidimensional pseudohomogéneo. Las hipótesis sobre las cuales se plantea este modelo incluyen una distribución uniforme del flujo sobre la sección del tubo; esto implica que no existan caminos preferenciales del flujo. Cuando se trata de un reactor multitubular se considera que la alimentación es la misma en cada tubo, en consecuencia cada tubo es representativo del conjunto de tubos. Por otra parte, se asume que no existen gradientes radiales de temperatura. Esta hipótesis del modelo es la que le confiere el carácter de unidimensional. Además, se considera que no existen gradientes de temperatura entre ninguna de las fases. Con esta suposición no es necesario plantear balances diferenciados para las fases sólida y fluida, y es la que define el carácter pseudohomogéneo. En el modelo surge un único parámetro de transferencia de calor que es el coeficiente global de transferencia de calor, h_T . Este coeficiente, aunque no permite alcanzar una información detallada del proceso de transferencia de calor en el interior del lecho, es de gran utilidad para evaluar la capacidad global de transferencia de calor del sistema.

Dado que existe una diferencia de temperatura entre reactor y pared, aceptar que el perfil es plano significa considerar que toda la resistencia a la transferencia de calor está concentrada junto a la pared y por lo tanto la velocidad de transferencia de calor en cualquier punto intermedio del radio debería ser infinita, lo que implica que la capacidad de transferir calor de dicho medio (sólido+fluidos) es infinita. En cualquier sistema real esto no es así. La resistencia a la transferencia de calor no está concentrada en un punto, sino que está distribuida, de alguna manera, a lo largo del radio del tubo. La consecuencia inmediata de esta situación es que existen gradientes radiales de temperatura, es decir que el perfil no es plano.

Cuando se presenta una situación como la descrita suele ser necesario recurrir a un modelo que considere las variaciones de temperatura en dirección radial, y dado que obviamente también existirán gradientes axiales, deben plantearse balances para una geometría cilíndrica como la del tubo, en dos direcciones, restringiendo la uniformidad a la dirección angular únicamente. De esta forma, se genera un modelo bidimensional. Teniendo en cuenta que las restantes hipótesis del modelo unidimensional pseudohomogéneo se mantienen, este modelo se denomina modelo bidimensional pseudohomogéneo.

En su formulación aparecen términos similares a los del unidimensional pseudohomogéneo en dirección axial, que tienen en cuenta el transporte convectivo en dicha dirección, mientras que en la dirección radial el flujo de calor se representa con una ley del tipo Fourier. La conductividad que aparece en esta ley debe incorporar las características del lecho relleno, por lo que se denomina conductividad efectiva radial.

Si bien con las hipótesis realizadas el planteo puntual del balance de energía no ofrece inconveniente, existen diversas alternativas cuando se debe evaluar el proceso de transferencia de calor a lo largo de toda la dirección radial.

La alternativa más sencilla es asumir que la temperatura del lecho en su radio externo es exactamente igual a la temperatura de pared y que la conductividad efectiva radial es uniforme. De esta forma en el modelo aparece nuevamente un único parámetro de transferencia de calor, la conductividad efectiva radial (Weekman y Myers, 1965).

Sin embargo, la estructura física de los lechos fijos no es uniforme en la dirección radial, ya que como se ha discutido en la sección I.2 está profundamente afectada por la pared del "recipiente" que contiene a las pastillas.

Estas características conducen a que la conductividad efectiva en dirección radial no sea constante, en consecuencia habría que emplear una expresión de la misma como función del radio, particularmente a través de la variación en la porosidad. Esta alternativa ha sido contemplada en sistemas con flujo de una única fase (Papageorgiu y Froment,

1995; Delmas y Froment, 1988). Sin embargo, dado que la principal variación en la porosidad se produce en la cercanía de la pared del tubo, es factible considerar concentrada allí toda la variación, mediante la inclusión de una resistencia adicional. Esta consideración permite emplear un valor constante de conductividad efectiva radial en la ecuación del balance de energía, y una condición de igualdad de flujos de calor en la pared del tubo como condición de contorno. De esta forma, surgen dos parámetros de transferencia de calor, la conductividad efectiva radial y el coeficiente de transferencia de calor en la pared. Esta última alternativa ha sido extensamente empleada en lechos fijos con flujo monofásico (Lemcoff y col., 1990).

Los modelos heterogéneos, empleados en el análisis de la transferencia de calor en reactores con flujo monofásico (Dixon y Creswell, 1979, Pereira Duarte y col., 1984), plantean balances diferenciados para las fases sólida y fluida. Para el modelo bidimensional surgen cinco parámetros de transferencia de calor, que han sido denominados parámetros básicos (Dixon y Creswell, 1979). Se ha demostrado que los parámetros de los modelos pseudohomogéneos y del modelo unidimensional heterogéneo pueden expresarse como combinación de dichos parámetros básicos (Dixon y Creswell, 1979; Pereira Duarte y col., 1985). Resulta de interés revisar las expresiones disponibles para calcular los parámetros básicos de un sistema con flujo monofásico, ya que es una importante base de referencia para evaluar parámetros de transferencia de calor en sistemas con flujo bifásico.

I.4.2 Parámetros básicos de transferencia de calor en sistemas con flujo monofásico

Se han presentado diversos trabajos de revisión sobre los parámetros básicos de transferencia de calor en lechos con flujo monofásico (Lemcoff y col., 1990; Kulkarni y Doraiswamy, 1980; Schlünder, 1978). En este punto el objetivo no es reiterar todas las conclusiones de estos trabajos, sino rescatar de los mismos los aspectos y, particularmente, la forma de las correlaciones.

De esta forma, se realizará una revisión para cuatro de los cinco parámetros básicos, que son la conductividad radial efectiva de la fase sólida (k_{eS}), el coeficiente de transferencia de calor en la pared para la fase sólida (h_{wS}), la conductividad efectiva radial de la fase fluida (k_{eF}) y el coeficiente de transferencia de calor de la fase fluida (h_{wF}). El coeficiente de transferencia de calor fluido-partícula no será revisado ya que se utiliza esencialmente en los modelos heterogéneos.

I.4.2.1 Conductividad efectiva radial de la fase sólida (k_{eS})

Para la obtención de la conductividad efectiva de la fase sólida se recurre a las expresiones de conductividad efectiva de un lecho relleno sin flujo de fluido, k_{e0} . Este parámetro también incluye la transferencia por conducción en la fase fluida. No obstante, normalmente las expresiones que permiten calcular k_{e0} se basan en desarrollos teóricos, lo que permite, en cierta forma, separar el aporte de cada fase.

Cuando se considera un lecho sin flujo de fluidos el aporte por convección no es significativo, además para las condiciones de trabajo empleadas en la mayoría de los trabajos es posible despreciar la contribución de la radiación y el denominado efecto

Smoluchowski (significativo a bajas presiones). En consecuencia, los mecanismos que normalmente se consideran son:

- Conducción en el fluido.
- Conducción en el sólido.
- Conducción a través de los filetes de fluido que rodean los puntos de contacto.
- Conducción a través de los puntos de contacto entre sólidos.

Crane y Vachon (1977) definen dos vías fundamentales utilizadas para el desarrollo de los modelos teóricos: los modelos de ley de Fourier y los modelos de ley de Ohm. Este segundo grupo de modelos aparece como el más adecuado, teniendo en cuenta la simplicidad y versatilidad de su planteo. Se basan en una adecuada combinación de los diferentes mecanismos que ocurren en cada fase al considerar que los mismos están en serie o en paralelo.

Uno de los modelos más conocidos basados en este tipo de enfoque es el desarrollado por Kunii y Smith (1960), que combina todos los mecanismos de conducción (y radiación en su versión original) señalados precedentemente.

Tsotsas y Martin (1987) han dividido los parámetros que tienen influencia sobre la conductividad térmica en parámetros primarios y secundarios. Los parámetros primarios tienen un efecto importante bajo cualquier condición operativa, y son las conductividades de las fases sólida y fluida y la porosidad de lecho. Los autores incluyen asimismo un parámetro adicional que describe el arreglo espacial de las partículas. Los parámetros secundarios pueden tener importancia bajo ciertas condiciones y están vinculados a los siguientes fenómenos: aporte a la conductividad efectiva debido a la radiación, dependencia de la conductividad térmica del gas con la presión, transferencia de calor sólido-sólido debido al aplastamiento de las partículas alrededor de su punto de contacto, forma de las partículas, distribución de tamaño de partículas.

Lemcoff y col. (1990) compararon diversas expresiones desarrolladas para calcular k_{e0} con valores experimentales obtenidos de la literatura, para condiciones en las cuales únicamente los parámetros primarios definidos por Tsotsas y Martin (1987) eran significativos. Las mejores respuestas se obtuvieron con las correlaciones de Kunii y Smith (1960) y Bauer y Schlünder (1978a). La desviación promedio de los datos experimentales con respecto a ambas correlaciones fue del 20.5%, por lo tanto ambas aparecen como adecuadas para predecir la conductividad efectiva de un lecho relleno.

1.4.2.2 *Coefficiente de transferencia de calor en la pared para la fase sólida (h_{wS})*

La concepción del coeficiente de transferencia en la pared esta íntimamente vinculada a la variación de la conductividad efectiva en las cercanías de la pared que contiene al lecho. En forma similar a lo planteado para la conductividad de la fase sólida, se calcula h_{w0} , que agrupa el aporte de la fase sólida y un fluido estanco y que, para las condiciones típicas de un reactor catalítico de lecho fijo se puede asimilar a h_{wS} . En consecuencia, los mecanismos de transferencia incluidos en h_{w0} son análogos a los incluidos en k_{e0} .

La correlación presentada por Olbrich (1970) que puede expresarse del siguiente modo,

$$\text{Nu}_{w0} = \frac{h_{w0} d_p}{k_{e0}} = 2.12 \quad (\text{I.26})$$

resulta adecuada (Lemcoff y col., 1990) para estimar este parámetro.

I.4.2.3 Conductividad efectiva radial de la fase fluida (k_{eF})

La conductividad efectiva radial de la fase fluida cuantifica la contribución convectiva del fluido a la transferencia radial de calor a través del lecho. En principio, por tratarse de la conductividad de la fase fluida, se debería incluir también el aporte de la conducción molecular del fluido, sin embargo este aporte normalmente se contabiliza en la conductividad térmica estanca, como se señaló anteriormente.

Para la determinación experimental de este parámetro, al igual que para el coeficiente de transferencia de calor en la pared para la fase fluida, se suelen realizar estudios de transferencia de materia y luego se utilizan analogías para calcular los parámetros de transferencia de calor.

Teniendo en cuenta la analogía con la transferencia de materia, se ha utilizado la siguiente expresión para el ajuste de los resultados experimentales:

$$k_{eF}/k_F = \frac{\text{Re Pr}}{[1 + c/\text{Re}] \text{Pe}_e^\infty} \quad (\text{I.27})$$

donde los valores de c y Pe_e^∞ se han obtenido con ajustes empíricos.

Para transferencia de calor se considera suficiente tomar $c=0$. En las expresiones para calcular Pe_e^∞ que se encuentran en la literatura se incluyen dos aspectos del sistema: la geometría del relleno y la relación $a=d_T/d_p$. Teniendo en cuenta la expresión propuesta por Fahien y Smith (1955), se puede plantear una forma general de Pe_e^∞ que comprende diversas correlaciones, ésta es:

$$\text{Pe}_e^\infty = A + B \left(\frac{1}{a} \right)^\gamma \quad (\text{I.28})$$

A partir de la comparación con resultados experimentales Lemcoff y col. (1990) recomendaron los valores $B = 155,2$ y $\gamma = 2$, siendo $A = 8$ para partículas esféricas, mientras que se modifica a $A = 7$ para partículas cilíndricas.

Una forma alternativa es la presentada por Bauer y Schlünder (1978b):

$$\text{Pe}_e^\infty = 8 (1/1.15) \left[2 - \left(1 - \frac{2}{a} \right)^2 \right] \quad (\text{I.29})$$

Para partículas esféricas y $a > 10$ se obtiene una excelente concordancia entre las expresiones anteriores. Para valores de a menores la discrepancia se hace mayor, siendo de alrededor de un 40% para $a=4$. La dispersión de resultados experimentales se hace muy importante cuando a disminuye, lo que dificulta la elección de una correlación.

1.4.2.4 Coeficiente de transferencia de calor en la pared para la fase fluida (h_{wF})

A pesar de haberse llevado a cabo numerosos trabajos tendientes a la determinación de este coeficiente, incluyendo estudios de transferencia de materia y cálculo de h_{wF} mediante analogías, la dispersión de resultados que arrojan las correlaciones existentes es muy importante; generalmente las mismas se expresan de la siguiente forma:

$$Nu_{wF} = a_w Re^b Pr^p \quad (I.30)$$

Valores de los exponentes b , p y del coeficiente a_w de diversas correlaciones han sido colectados por Barreto y Martínez (1992). Un análisis de los mismos revela las profundas diferencias en el valor del exponente del Re , que va desde 0.34 hasta 1, y la dependencia, o no, de a_w con la relación d_T/d_p . Para p se acepta normalmente el valor de $1/3$. Barreto y Martínez (1992) sugieren la utilización de la correlación de Dixon y Labua (1985) para la cual $a_w = 1 - (1/a)$ y $b = 0.61$. La misma no conduce a valores extremos del coeficiente y presenta una dependencia razonable con el número de Re .

1.4.2.5 Parámetros de los modelos pseudohomogéneos

El vínculo requerido para expresar los parámetros correspondientes a los modelos pseudohomogéneos con los parámetros básicos ha sido analizado en numerosos trabajos (Lemcoff y col., 1990; Dixon y Cresswell, 1979) y, aunque se han postulado diversas alternativas, la forma más sencilla y tradicional consiste simplemente en adicionar el aporte estanco al de la fase que fluye en el correspondiente parámetro de transferencia de calor, resultando:

$$k_{cr} = k_{e0} + k_{eF} \quad (I.31)$$

y

$$Nu_w = Nu_{w0} + Nu_{wF} \quad (I.32)$$

1.5 CONCLUSIONES

El objetivo de este Capítulo estuvo centrado en realizar una revisión sobre los aspectos necesarios para abordar el estudio de la transferencia de calor en lechos rellenos con flujo descendente de ambas fases, que son: las características estructurales y fluidodinámicas de este tipo de sistemas y los modelos empleados en el análisis de transferencia de calor en lechos rellenos, y las correlaciones de los parámetros de transferencia de calor en sistemas con flujo de una única fase. Se verificó que la información disponible en estos aspectos es abundante, aunque existen falencias en la predicción de algunos parámetros.

En cuanto a las características estructurales se describieron los perfiles de porosidad radial obtenidos con distintos tipos de relleno (esférico, cilíndrico, trilobular, tabletas y monturas Berl) y se presentaron correlaciones para estimar tanto la porosidad radial como la porosidad media.

En cuanto a las características fluidodinámicas se analizaron distintos aspectos: los regímenes de flujo, la pérdida de carga y la saturación líquida.

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 la 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. Debido a que los flujos *trickle* (régimen de baja interacción, RBI) y pulsante (régimen de alta interacción, RAI) son usualmente encontrados en los reactores *trickle-bed*, ya sea a escala de laboratorio, piloto o industrial; es útil contar con una correlación que permita discriminar si el sistema en estudio se encuentra en RBI o RAI. Para esto, se retuvo la propuesta por Larachi y col. (1999, 1993).

Luego se presentaron correlaciones disponibles en la literatura para estimar la pérdida de carga y la saturación líquida en los lechos rellenos, haciendo especial hincapié en aquellas que pueden utilizarse para rellenos no esféricos (en especial cilindros y trilobulares, ya que serán utilizados en los ensayos experimentales de esta Tesis).

Por último, se mencionaron los modelos empleados en el análisis de transferencia de calor en lechos rellenos, y las correlaciones disponibles en literatura para estimar los parámetros de transferencia de calor en sistemas con flujo de una única fase, con el objetivo de rescatar la forma que tienen las mismas para tenerlas presentes en el próximo Capítulo cuando se analicen las correspondientes al flujo bifásico en los RTB.

Capítulo II

*Revisión bibliográfica sobre
transferencia de calor en reactores
trickle-bed*

Capítulo II. Revisión bibliográfica sobre transferencia de calor en reactores trickle-bed

El objetivo de este Capítulo es la realización de una revisión bibliográfica crítica acerca de la información disponible sobre transferencia de calor entre un lecho relleno, con flujo bifásico descendente, y un medio externo. Se analizaron los métodos experimentales empleados, los modelos usados para interpretar la información experimental y las correlaciones propuestas en la literatura para estimar los parámetros de transferencia de calor. A partir del análisis de la información experimental disponible, se generó una base de datos refinada, que permite comparar el desempeño de las correlaciones existentes para los parámetros del modelo bidimensional pseudohomogéneo (conductividad térmica efectiva radial y coeficiente de transferencia de calor en la pared) a fin de determinar la consistencia de las mismas y su capacidad predictiva.

II.1 MÉTODOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE CALOR EN RTB Y CONDICIONES DE TRABAJO ESTUDIADAS

Con el objetivo de estudiar la transferencia de calor en lechos rellenos con flujo bifásico descendente pueden encontrarse distintas alternativas referidas al tipo de equipo experimental.

Las Tablas II.1 y II.2 resumen las principales características de los sistemas empleados en los estudios experimentales, que a continuación se describen.

En la Tabla II.1 se incluye la relación de aspecto, definida como la relación entre el diámetro de tubo y el diámetro equivalente de la partícula. Se aclara que de aquí en adelante en esta Tesis el diámetro equivalente será calculado como el diámetro de una esfera cuya relación volumen/superficie externa coincida con la partícula, a excepción de los casos donde los propios autores hayan empleado otra definición, lo cual será oportunamente aclarado para cada caso particular así como también indicado en la nomenclatura.

Se adelanta que en las mencionadas Tablas no se incluye el trabajo de Mousazadeh y col. (2012) ya que sus resultados no resultan comparables con los del resto de los autores (ver sección II.2.2.c).

II.1.a Lechos rellenos cilíndricos con transferencia de calor a través de las paredes

La alternativa más empleada consiste en transferir calor a través de la pared de un tubo cilíndrico relleno, por el cual circulan en co-corriente descendente ambas fases fluidas.

A partir de este esquema tradicional, se pueden plantear diferentes variantes, las que están vinculadas a dos aspectos del funcionamiento del equipo:

- la fuente o sumidero térmico externo, que puede ser un fluido que circula por la camisa con cambio de fase (Matsuura y col., 1979a y b; Specchia y Baldi, 1979; Hashimoto y col., 1976) o sin cambio de fase (Babu y col., 2007; Babu y Rao, 2007; Pinto Moreira, 2004; Mariani y col., 2001; Babu y Sastry, 1999) o una resistencia eléctrica (Borremans y col., 2003; Lamine y col., 1996). La alternativa empleada incide en la condición de contorno del modelo planteado para interpretar los resultados, tanto por la forma de dicha condición como por la seguridad con que la misma se verifique efectivamente en forma experimental.

- las medidas de temperatura realizadas, dado que posible medir la distribución radial de temperatura en una única posición axial a la salida del lecho (Babu y col., 2007; Babu y Rao, 2007; Pinto Moreira, 2004; Mariani y col., 2001; Babu y Sastry, 1999; Specchia y Baldi, 1979), o a diferentes alturas dentro del lecho (Borremans y col., 2003; Lamine y col., 1996; Matsuura y col., 1979a y b; Hashimoto y col., 1976). Esta segunda alternativa brinda mayor información, pero la introducción de sensores (normalmente termocuplas) dentro del lecho puede generar una distorsión en el flujo. Paralelamente, las medidas de la distribución radial son discretas; en consecuencia el número de puntos de medida es otro factor de importancia, así como el análisis de posibles variaciones en el sentido angular. Dado que este tipo de sistema experimental es similar al que ha sido utilizado típicamente en estudios de transferencia de calor en lechos rellenos con flujo monofásico, resulta de interés remitirse al análisis realizado por Dixon (2012) respecto a la incidencia de las características del sistema experimental, como longitud de lecho y medidas radiales y angulares de temperatura realizadas. En algunos casos, por ejemplo Mariani y col. (2001), si bien se mide solo a la salida del lecho se emplean zonas "activas" para la transferencia de calor de diferente longitud, lo que permite alcanzar una información similar a la segunda alternativa mencionada, pero sin producir distorsiones en el flujo dentro del lecho. Finalmente, una situación mucho más simple es medir una única temperatura de salida. Esta alternativa es la más sencilla, pero solo permitirá evaluar un coeficiente global de transferencia de calor. La obtención de una distribución radial de temperaturas también permite evaluar una temperatura promedio a efectos de calcular un coeficiente global de transferencia de calor.

Otras medidas adicionales requeridas son las temperaturas de entrada y de pared. En el caso de la temperatura de entrada, las alternativas pueden ser medir la posible distribución de las mismas o medir en un único punto y asumir que se mantiene constante en las direcciones angular y radial. Esta suposición requiere de una verificación, ya que de otra forma se cometería un error en la interpretación de los resultados.

II.1.b Lechos adiabáticos

Una segunda alternativa, empleada para analizar exclusivamente la conductividad térmica efectiva radial, ha sido trabajar con un lecho adiabático, alimentado con dos pares de corrientes de gas y líquido. En una posición se ingresan las corrientes líquida y gaseosa frías y en otra las calientes. Crine (1982) utilizó un lecho cilíndrico,

alimentando la corriente de líquido caliente en el centro y la fría en una corona circular. De acuerdo a la descripción del procedimiento experimental el gas tenía una única entrada y por lo tanto una única temperatura. Grosser y col. (1996), en cambio, utilizaron un lecho de sección cuadrada, introduciendo en una mitad ambas corrientes frías (gas y líquido) y en la otra mitad las corrientes calientes. Con cualquiera de las variantes, al fluir por el lecho, se produce la mezcla lateral de las corrientes, generándose un perfil de temperatura en la dirección perpendicular al flujo de los fluidos. Grosser y col. (1996) señalaron la necesidad de modificar ligeramente la viscosidad del líquido caliente, ya que la diferencia de temperatura entre las corrientes modifica la viscosidad del líquido y da lugar a perfiles asimétricos de temperatura. Se debe verificar que los efectos de mezclado no alcancen las paredes laterales del recipiente, así las medidas de temperatura en las posiciones adecuadas permiten estimar un valor para la conductividad térmica efectiva radial del lecho en dirección perpendicular al flujo principal.

II.1.c Lechos rellenos anulares con transferencia de calor a través de las paredes

Una tercera alternativa fue empleada por Mousazadeh y col. (2012). Este sistema experimental, utilizado en algunos estudios con flujo monofásico (Yagi y Kunii, 1960), consiste en ubicar el lecho relleno en un ánulo por el que circula el flujo bifásico. Las paredes interna y externa del ánulo están en contacto con las fuentes caliente y fría (o viceversa) a temperatura uniforme, de tal manera de generar un flujo de calor constante. En este esquema existe una posición axial a partir de la cual el perfil radial de temperatura no cambia.

A pesar de las diferencias experimentales, los valores de conductividad térmica efectiva radial obtenidos mediante las diferentes alternativas pueden ser comparados, pues las características de los sistemas experimentales no deberían afectar al valor de la misma. Detalles de los esquemas y procedimientos experimentales pueden encontrarse en las publicaciones originales.

El análisis de la influencia de las variables estudiadas experimentalmente sobre la velocidad de transferencia de calor se realizará directamente sobre las correlaciones obtenidas para los parámetros de transferencia de calor.

Tabla II.1.: Estudios experimentales de transferencia de calor con flujo bifásico descendente: características geométricas y del relleno

Autor	Geometría del relleno	Material	d_p [mm]	d_T [mm]	L [m]	$a = d_T / d_e$
Weekman y Myers (1965)	Esferas	TCC	3.78	76.2	0.6096	20.16
		Vidrio	4.75			16.04
		Alúmina	6.48			11.76
Hashimoto y col. (1976)	Esferas	Vidrio	2.6 / 4.8	73.8	1	28.38 / 15.38
		Alúmina	4.4			16.77
Specchia y Baldi (1979)	Esferas	Vidrio	6	141	0.35	23.5
	Anillos	Cerámica	6 x 6			16.79 (* ¹)
Matsuura y col. (1979a y b)	Esferas	Vidrio	1.2 / 2.6 / 4.3	76	0.6	63.33 / 29.23 / 17.67
Crine (1982)	Esferas	γ -Alúmina	2.2	600	0.97	272.73
Colli-Serrano (1993)	Esferas	Vidrio	6	100	1	16.67
Grosser y col. (1996)	Esferas	Vidrio	11.1 / 15.0 / 25.4	210 x 210 (* ²)	1.06	18.92 / 14 / 8.27
		Úrea- Formaldeído	5.5 / 4.5 / 2.0			38.18 / 46.67 / 105
Lamine y col. (1996)	Esferas	Vidrio	2.0 / 6.0	100	1	50 / 16.67
Babu y Sastry	Esferas	Vidrio	4.05 / 6.75	50	0.715	12.35 / 7.41
(1999) / Babu y Rao (2007) /	Esferas	Cerámica	2.59			1.93
Babu y col. (2007)	Anillos Raschig	Cerámica	4.0 / 6.75			10.22 / 6.17 (* ³)
Mariani y col. (2001)	Esferas	Vidrio	1.5 / 3.0 / 6.3 / 11.0	51.4	0.27 / 0.47 / 0.87	34.27 / 17.13 / 8.16 / 4.67
Borremans y col. (2003)	Esferas	Vidrio	3.0	100	1	33.33
	Cilindros	Porosos	1.5 ($L_p= 3.5$)			53.97 (* ⁴)
Pinto Moreira (2004)	Esferas	Vidrio	1.9 / 3.1 / 4.4	50	0.1 / 0.2 / 0.3	26.32 / 16.13 / 11.36
	Cilindros	Vidrio	5 ($L_p= 3.5$)			11.43 (* ⁴)
	Paralelepípedos	Vidrio	2.9 x 5.5 x 5.5			11.81 (* ⁴)

(*¹) Calculado usando $d_e=8.4$ mm reportado por los autores / (*²) Sección cuadrada / (*³) Calculado usando $d_e=4.89$ mm y $d_e=8.10$ mm reportado por los autores / (*⁴) Calculado usando d_e definido como el diámetro de una esfera cuya relación volumen/superficie externa coincide con la de la partícula

Tabla II.2.: Estudios experimentales de transferencia de calor con flujo bifásico descendente: fluidos utilizados y condiciones operativas

Autor	Gas	Líquido	Rango de flujo gaseoso [kg m ⁻² s ⁻¹]	Rango de flujo líquido [kg m ⁻² s ⁻¹]	Regímenes de Flujo
Weekman y Myers (1965)	aire	agua	0.07 - 1.6	1.7 - 34	<i>trickle</i> y pulsante (I)
Hashimoto y col. (1976)	aire	agua, solución de agua y glicerina	0.13 - 1.4	0.0-32	<i>trickle</i> , pulsante y de burbujas (I)
Specchia y Baldi (1979)	aire	agua	0.0 - 1.5	5.6 - 17.9	RBI y RAI (I)
Matsuura y col. (1979 a y b)	aire	agua	0.01 - 1.1	0.6 - 50.0	<i>trickle</i> , pulsante y de burbujas (I)
Crine (1982)	aire	agua	0.007 - 0.04	1.5 - 5.0	<i>trickle</i> (I)
Grosser y col. (1996)	aire	agua, solución acuosa de CMC (carboximetil celulosa)	Se informa Re _G	Se informa Re _L	RBI y RAI (II)
Lamine y col. (1996)	N ₂	agua, solución de etilenglicol	0.0 - 0.4	1.0 - 50.0	RBI y RAI (I)
Babu y Sastry (1999) / Babu y Rao (2007) / Babu y col. (2007)	aire	agua	0.01 - 0.898	3.16 - 71.05	<i>trickle</i> , pulsante y de burbujas (I)
Mariani y col. (2001)	aire	agua	0.03 - 0.27	2.38 - 7.94	<i>trickle</i> (I)
Borremans y col. (2003)	aire	agua	0.022 - 0.11	2 / 4 / 7	RBI y RAI (I)
Pinto Moreira (2004)	aire	agua	0.0 - 0.5	2 / 9 / 20	<i>trickle</i> , pulsante y de burbujas (I)

RBI: Régimen de baja interacción / RAI: Régimen de alta interacción

(I) Definido por los autores

(II) Estimado a partir de los datos experimentales y la correlación de Larachi y col. (1999, 1993)

II.2 MODELOS DISPONIBLES PARA LA INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Teniendo en cuenta el objetivo planteado y el tipo de medida experimental realizada, es posible postular diferentes modelos para la interpretación de los datos experimentales y la estimación de los parámetros térmicos asociados. En consecuencia, en esta sección se debe tener presente las diferentes alternativas experimentales analizadas en la sección II.1 al momento de plantear el modelo a utilizar.

II.2.1 Modelo unidimensional pseudohomogéneo

El modelo unidimensional pseudohomogéneo es la alternativa más simple que puede plantearse para ajustar los datos experimentales de transferencia de calor en lechos rellenos cilíndricos, con flujo bifásico descendente. Este modelo, que presenta el coeficiente global de transferencia de calor (h_T) como único parámetro, ha sido extensamente empleado en lechos rellenos con flujo de una única fase (Lemcoff y col., 1990) pero muy escasamente en lechos con flujo bifásico (Mariani y col., 2001).

Las hipótesis sobre las cuales se formula este modelo son:

1. El sistema opera en estado estacionario.
2. No hay diferencia local de temperatura entre las tres fases presentes (sólido, líquido y aire saturado). En consecuencia, no es necesario plantear balances diferenciados para cada fase.
3. No existen gradientes angulares de temperatura.
4. No existen gradientes radiales de temperatura, es decir que aunque hay variación en dirección axial, para cada posición axial del reactor existe un único valor de temperatura.
5. El coeficiente global de transferencia “ficticio”, U^F , se considera constante e independiente de la posición axial.
6. La conducción térmica axial puede ser despreciada.
7. La temperatura en el seno del fluido calefactor, T_C , (o eventualmente sobre la pared del recipiente que contiene al lecho, T_w , dependiendo del sistema experimental) es considerada constante en toda la longitud del lecho.

El balance de energía para el mismo resulta:

$$(G_L C_{pL} + G_G C_{pG}^*) \frac{d\bar{T}}{dz} = \frac{2}{R_T} U^F (T_C - \bar{T}) \quad (\text{II.1a})$$

siendo la condición a la entrada

$$\text{en } z=0, \quad \bar{T} = \bar{T}_0 \quad (\text{II.1b})$$

donde G_L y G_G son los flujos másicos de gas y líquido, C_{pL} la capacidad calorífica del líquido y C_{pG}^* es una capacidad calorífica modificada para la mezcla aire-vapor de agua que tiene en cuenta la vaporización parcial de la fase líquida, y se calcula como

$$C_{pG}^* = \frac{\hat{H}_{\text{Salida}} - \hat{H}_0}{\bar{T}_{\text{Salida}} - \bar{T}_0} \quad (\text{II.2})$$

\hat{H}_0 y \hat{H}_{Salida} son las entalpías específicas de la mezcla saturada aire-vapor de agua por unidad de masa de aire seco a la temperatura de entrada del lecho (\bar{T}_0) y a la temperatura de salida (\bar{T}_{Salida}), respectivamente. Se aclara que ambas temperaturas corresponden al promedio en la sección transversal del lecho.

En la ecuación (II.1a) el coeficiente global de transferencia “ficticio”, U^F , se define como

$$\frac{1}{U^F} = \frac{1}{h_T} + \frac{1}{h_C} \quad (\text{II.3})$$

donde h_C es el coeficiente de transferencia de calor en la camisa.

La ecuación (II.1a) puede ser integrada junto con la condición de entrada (II.1b) para obtener el valor de temperatura en cualquier posición axial a lo largo del lecho resultando:

$$\bar{T} = T_C - (T_C - \bar{T}_0) \exp \left\{ -\frac{2 U^F}{(G_L C_{pL} + G_G C_{pG}^*) R_T} z \right\} \quad (\text{II.4})$$

Utilizando valores medidos de \bar{T}_0 , \bar{T}_{Salida} y T_C , el coeficiente de transferencia de calor “ficticio” U^F puede ser fácilmente despejado de la ecuación anterior (haciendo $\bar{T} = \bar{T}_{\text{Salida}}$ y $z=L$):

$$U^F = \frac{(G_L C_{pL} + G_G C_{pG}^*) R_T}{2 L} \ln \left(\frac{T_C - \bar{T}_0}{T_C - \bar{T}_{\text{salida}}} \right) \quad (\text{II.5})$$

Luego, utilizando la ecuación (II.3) puede evaluarse h_T , conociendo h_C . Este valor Mariani (2000) lo obtuvo experimentalmente, para lo cual es suficiente un número acotado de medidas experimentales (ver sección III.1.3.3).

Este es el único modelo que puede emplearse si se mide sólo la temperatura de mezclado en taza a la salida del lecho, o si se calcula la misma a partir de los valores de temperatura en las posiciones radiales medidas. Es obvio que al emplear un modelo unidimensional se pierde calidad en la información procesada pero, no obstante el coeficiente h_T es un indicador completamente adecuado para evaluar la capacidad global de transferencia de calor de un lecho.

II.2.2 Modelo bidimensional pseudohomogéneo

Si bien desde el punto de vista práctico resulta sencillo emplear un único coeficiente de transferencia de calor y un modelo como el unidimensional, puede detectarse experimentalmente la presencia de un perfil radial de temperatura, esta circunstancia hace que sea más adecuado plantear un modelo que considere simultáneamente la variación axial y radial de temperatura en el lecho (modelo bidimensional).

La ecuación diferencial representativa del balance de energía planteada en este caso es la siguiente:

$$(G_L C_{pL} + G_G C_{pG}^*) \left[\frac{\partial T}{\partial z} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[k_{er} r \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (II.6)$$

Las suposiciones que involucra la misma son idénticas a las expuestas para la ecuación que describe el comportamiento del lecho a través de un modelo unidimensional pseudohomogéneo, excepto la cuarta hipótesis referida a la variación radial de temperatura en el lecho, que en este caso no corresponde. Adicionalmente, el perfil de velocidades se considera plano (flujo pistón) y la conductividad térmica efectiva radial, k_{er} , independiente de la coordenada axial.

Respecto a la inclusión en la ecuación (II.6) de un término de dispersión axial, Pinto Moreira y col. (2006) llegaron a la conclusión de que la misma no mejora la calidad de la regresión sobre la conductividad térmica efectiva radial y el coeficiente de transferencia de calor en la pared, y simultáneamente, la conductividad efectiva axial no puede determinarse con precisión.

Para resolver la ecuación diferencial (II.6) son necesarias una condición a la entrada y dos condiciones de contorno. De acuerdo a las condiciones de contorno y a la entrada propuestas se generan distintas soluciones y distinto número de parámetros a ajustar.

Las alternativas encontradas a esta situación de base pueden provenir del propio sistema experimental empleado o, para un mismo sistema experimental, del modelo empleado en la regresión.

Tomando como punto de partida para el sistema la alternativa más utilizada, consistente en transferir calor a través de la pared de un tubo cilíndrico relleno (descrita en la sección II.1.a y cuyo planteo se abordará en la sección II.2.2.a), se pueden distinguir las siguientes variantes respecto a este planteo básico:

- a.1) Conductividad térmica efectiva radial constante o variable en dirección radial y tipo de condición de borde en la zona de la pared
- a.2) Tipo de perfil de temperatura en el ingreso a la zona de transferencia

La segunda alternativa consiste en trabajar con un lecho adiabático, alimentado con dos pares de corrientes de gas y líquido (descrita en la sección II.1.b y cuyo planteo se abordará en la sección II.2.2.b)

La tercera alternativa consiste en trabajar con un lecho anular, en el que existe transferencia de calor entre las paredes interna y externa (descrita en la sección II.1.c y cuyo planteo se abordará en la sección II.2.2.c)

A continuación se discutirá cada uno de los mismos y el tratamiento que han merecido en la literatura.

II.2.2.a1 Conductividad térmica efectiva radial constante o variable en dirección radial y tipo de condición de borde en la zona de la pared

La situación más sencilla es considerar la conductividad térmica efectiva radial constante en todo el radio de tubo. Se asume simetría en dirección radial, lo que conduce a que la condición de contorno en el eje del tubo sea:

$$\partial T/\partial r = 0 \quad \text{en} \quad r=0 \quad (\text{II.7})$$

La otra condición de borde, para la que pueden plantearse tres alternativas, y la de entrada (ver sección II.2.2.a2) ameritan un análisis más detallado. La estructura de los lechos rellenos presenta una marcada diferenciación en la zona cercana a la pared, producto del efecto "ordenador" de la misma sobre el acomodamiento de las partículas (ver sección I.2). Esta condición modifica el comportamiento fluidodinámico y, en consecuencia, afecta los parámetros de transporte (Dixon, 2012), lo que ha generado diversos planteos para la condición en la pared del lecho.

Temperatura de pared prescripta

La condición más sencilla en el radio de tubo es igualar la temperatura de lecho con la de la pared, o sea:

$$T=T_w \quad \text{en} \quad r=R_T \quad (\text{II.8})$$

Definida la condición de entrada (que se analizará en la sección II.2.2.a2) es posible alcanzar la solución a la ecuación diferencial planteada. La misma se encuentra en los trabajos de Mariani (2000) y Pinto Moreira y col. (2006). La utilización de esta condición de contorno conduce a un modelo con un único parámetro de ajuste, k_{er} . Este enfoque fue empleado por Weekman y Myers (1965). Posteriormente, Specchia y Baldi (1979) indicaron que no era una buena alternativa para el ajuste del perfil radial de temperatura. Asimismo, Pinto Moreira y col. (2006) demostraron que la utilización de una conductividad térmica efectiva radial constante, junto a esta condición de borde, constituye un modelo inadecuado para analizar un conjunto de datos experimentales y la obtención de parámetros térmicos confiables.

Este resultado no es sorprendente cuando se interpreta el comportamiento físico del sistema. Estrictamente la conductividad térmica efectiva radial no puede ser constante, porque no lo es la estructura del lecho. En la zona alejada de la pared del tubo la estructura del lecho presenta una aleatoriedad lo suficientemente alta como para poder emplearse un valor constante de conductividad térmica efectiva radial. En cambio, en la cercanía de la pared, el efecto ordenador de la misma cambia fuertemente la estructura del lecho (Mariani y col., 1998) y no resulta razonable seguir empleando el mismo valor de conductividad térmica efectiva radial constante que en el centro del lecho. Los resultados de Specchia y Baldi (1979) y Pinto Moreira y col. (2006) indican claramente las falencias de este enfoque. Specchia y Baldi (1979) utilizaron relaciones de aspecto ($a=d_T/d_p$) de 10.93 y 23.5 para esferas, mientras que Pinto Moreira y col. (2006) emplearon 11.36 y 26.32. La cuestión a discutir es si este enfoque nunca es válido, ya que en un lecho con una relación de aspecto suficientemente grande es factible que las

características diferenciadas de la zona cercana a la pared tengan poco peso; en ese caso es posible que la evaluación de k_{er} con este enfoque no resulte demasiado diferente de la obtenida con la incorporación de un coeficiente en la pared (ver a continuación el caso de “Resistencia localizada en la pared del recipiente”). Los datos de Weekman y Myers (1965) se obtuvieron para relaciones de aspecto de 11.77, 16.06 y 20.42, lo cual los haría inutilizables para una comparación y/o generar una base de datos. Tampoco sería factible "recrear" los perfiles, porque de acuerdo a Pinto Moreira y col. (2006) el problema es que los perfiles que genera el modelo de un parámetro difieren de los medidos.

Una posibilidad, a efectos de retener la condición de borde ($T=T_w$), es utilizar una conductividad térmica efectiva radial variable. Este enfoque ha sido empleado, entre otros, por Béttega y col. (2011) para lechos rellenos con una única fase fluida. A partir de conocer la estructura del lecho, y por lo tanto la distribución radial de porosidad, se busca evaluar la distribución radial de velocidad del fluido y, de esta forma, calcular la distribución radial de la conductividad térmica efectiva. La diferencia, respecto a esta situación, en sistemas con flujo bifásico descendente es que la distribución radial de líquido no es uniforme (Kundu y col., 2001) y, a pesar del desarrollo de trabajos en el tema (Alopaeus y col., 2006), no existen modelos completamente probados para realizar su predicción. En consecuencia, este enfoque no ha sido empleado en lechos rellenos con flujo bifásico descendente.

Resistencia localizada en la pared del recipiente

La alternativa más sencilla para abordar el problema, teniendo en cuenta las características estructurales de los lechos rellenos, ha sido la incorporación de un coeficiente de transferencia de calor en la pared, manteniendo un valor de conductividad térmica efectiva radial constante. Este enfoque, extensamente utilizado en sistemas con flujo monofásico (Lemcoff y col., 1990), ha sido extendido a sistemas con flujo bifásico. De esta forma, tomando como referencia la temperatura de pared la condición de borde resulta:

$$k_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = h_w [T_w - T(r=R_T)] \text{ en } r = R_T \quad (\text{II.9})$$

La ecuación (II.6), con las condiciones de borde (II.7) y (II.9), la condición de entrada de temperatura uniforme:

$$T(r) = \bar{T}_0 \quad \forall r, \quad \text{en } z = 0 \quad (\text{II.10})$$

y asumiendo un valor constante para la temperatura de pared, T_w , permite alcanzar la siguiente solución para la ecuación (II.6):

$$\frac{T_w - T}{T_w - \bar{T}_0} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(b_n r / R_T) \exp(-b_n^2 z^*)}{b_n [1 + (b_n / Bi)^2] J_1(b_n)} \quad (\text{II.11})$$

siendo $z^* = \frac{\pi k_{er}}{(G_L C_{pL} + G_G C_{pG}^*) A_T} z$; $Bi = (h_w R_T) / k_{er}$

$$b_n \text{ son las raíces positivas de la ecuación: } Bi J_0(b_n) = b_n J_1(b_n) \quad (\text{II.12})$$

En este caso aparecen dos parámetros de ajuste, k_{er} y h_w . Esta ha sido una de las alternativas más empleada (Babu y col., 2007; Pinto Moreira, 2004; Babu y Sastry, 1999; Matsuura y col., 1979 a y b; Specchia y Baldi, 1979; Hashimoto y col., 1976) en el estudio de transferencia de calor en lechos rellenos con flujo bifásico descendente. Asimismo, dentro de las alternativas analizadas por Pinto Moreira y col. (2006), es una de las dos que los autores consideran más adecuadas.

La resolución, tal como está presentada en la ecuación (II.11) y ha sido utilizada por los autores mencionados, presupone que la temperatura de pared, T_w , es constante. Esta suposición no siempre ha sido verificada experimentalmente ya que, aunque es factible medirla, implica una complicación adicional en el equipo experimental.

Temperatura en el fluido de intercambio prescripta

Una opción para evitar la medida de T_w fue la utilizada por Mariani (2000). Al trabajar en estado estacionario la velocidad de transferencia de calor a ambos lados de la pared (en el lecho relleno y el fluido de intercambio) es la misma, en consecuencia es factible eliminar como variable la temperatura de pared. En este caso se emplea la temperatura del fluido de intercambio (más sencilla de medir), con el costo de incorporar un coeficiente pelicular para el mismo (h_c). Tomando como referencia la temperatura del fluido de intercambio la condición de borde resulta:

$$k_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = h^F [T_c - T(r=R_T)] \quad \text{en } r = R_T \quad (\text{II.13})$$

donde h^F es el coeficiente de transferencia de calor “ficticio” definido como:

$$\frac{1}{h^F} = \frac{1}{h_w} + \frac{1}{h_c} \quad (\text{II.14})$$

sustituyendo Bi por Bi^F , donde Bi^F (número de Biot modificado) = $(h^F R_T) / k_{er}$, y T_w por T_c ; es factible seguir empleado la misma solución (ecuación II.11). La regresión se sigue realizando sobre dos parámetros, k_{er} y h^F . Para calcular h_w es necesario disponer del valor de h_c .

Flujo de calor prescripto

La cuarta alternativa para la condición de borde en la pared es asumir un valor del flujo de calor q_c , resultando la expresión:

$$k_{er} (\partial T / \partial r) = q_c \quad \text{en } r = R_T \quad (\text{II.15})$$

Manteniendo la condición a la entrada dada por la ecuación (II.10), y asumiendo que el flujo de calor es constante en toda la longitud del lecho, la expresión resultante para el perfil de temperatura se encuentra en el trabajo de Borremans y col. (2003).

La posibilidad de emplear esta condición de borde depende del sistema experimental utilizado. Si, como se ha llevado a cabo en todos los estudios experimentales, el sistema externo al lecho es calefaccionante, la posibilidad de alcanzar una disipación constante de energía se logra con una resistencia eléctrica. Conociendo q_c la regresión se realiza sobre un único parámetro, k_{er} , pero sin necesidad de imponer una condición de temperatura en R_T . Este enfoque fue utilizado por Lamine y col. (1996) y Borremans y col. (2003). Disponiendo del valor de k_{er} , es factible estimar el valor de la temperatura en $r=R_T$. Adicionalmente, midiendo T_w es posible calcular un coeficiente de transferencia de calor en la pared, como:

$$h_w = \frac{q_c}{T_w - T(r=R_T)} \quad (II.16)$$

Un aspecto clave para asegurar que este enfoque resulte adecuado es que se cumpla la constancia de q_c en todo el lecho. Esta condición es discutible, ya que si bien una resistencia eléctrica disipa energía a una velocidad constante, esto no conduce necesariamente a que, hacia el interior del lecho, q_c sea constante. En un sistema que está calefaccionado, al avanzar en la dirección axial el valor de $T(r=R_T)$ aumenta. Por lo tanto, si h_w es un parámetro constante, T_w debe aumentar en igual medida para que se verifique la constancia de q_c . Esta condición no es seguro que se verifique completamente; dado que la pared del tubo es normalmente metálica, y por lo tanto con una alta conductividad, y en consecuencia tenderá a uniformizar su temperatura. La desviación del sistema experimental respecto a la "idealidad", esto es que q_c sea constante, depende de aspectos constructivos del mismo.

II.2.2.a2 Tipo de perfil de temperatura en el ingreso a la zona de transferencia

En general los dispositivos experimentales poseen una zona de uniformización del flujo antes de la zona de medida, lo que genera una dificultad práctica para medir el perfil radial a la entrada de la zona de medida, $T_0(r)$, ya que es necesario introducir sensores térmicos exactamente en esta posición. Normalmente, la medida de temperatura se realiza previamente al ingreso al lecho. Si bien la suposición de uniformidad de temperatura, e igualdad de la misma con la alimentación de los fluidos, ha sido la más empleada, en algunas contribuciones ha sido revisada.

Borkink y Westertep (1992) plantearon la posibilidad de emplear un perfil de temperatura no uniforme en la entrada a la zona de intercambio para un sistema con una única fase fluida. Establecieron que el perfil podría ser de tipo parabólico:

$$\frac{T-T_w}{T_0-T_w} = 1 - A_0 \left(\frac{r}{R_T} \right)^2 \quad \text{en } z=0 \quad (II.16)$$

por lo que aparece un parámetro adicional, A_0 , que debe ser ajustado a partir de la regresión de los datos experimentales.

Este enfoque fue empleado por Pinto Moreira y col. (2006) al comparar diferentes alternativas para el análisis de resultados experimentales. Los autores señalan que la inclusión de un perfil de este tipo a la entrada conduce a intervalos de confianza algo más amplios en los parámetros de transferencia de calor respecto a los obtenidos usando el modelo que incluye un perfil uniforme. Esta conclusión no puede tomarse como definitiva ya el número de condiciones experimentales empleadas en el trabajo es muy reducida para el caso de sistemas con flujo bifásico descendente. Un enfoque diferente fue utilizado por Mariani (2000). En este caso se plantea la existencia de un perfil genérico desconocido "a priori":

$$T = T_0(r) \text{ en } z=0 \quad (\text{II.17})$$

La resolución de la ecuación (II.6) con esta condición resulta:

$$\frac{T_C - T}{T_C - T_0(r=0)} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} C_n \frac{J_0(b_n r / R_T) \left[\exp(-b_n^2 z^*) \right]}{\left[1 + (b_n / Bi^F)^2 \right] J_1^2(b_n)} \quad (\text{II.18})$$

siendo

$$C_n = \frac{1}{R_T^2} \int_0^{R_T} \left[\frac{T_C - T_0(r)}{T_C - T_0(r=0)} \right] J_0(b_n r / R_T) r \, dr \quad (\text{II.19})$$

Es factible seguir empleado la misma solución (ecuación II.18) si se sustituye Bi^F por Bi y T_C por T_w .

Dado que $T_0(r)$ no se conoce, el número de parámetros a ajustar se torna muy alto (k_{er} , h_w y tantos valores de C_n como sea necesario para ajustar el perfil experimental). En consecuencia Mariani (2000) propone emplear la relación:

$$C_n = C_1 \frac{J_1(b_n) b_1}{J_1(b_1) b_n} \quad (\text{II.20})$$

reduciéndose sustancialmente de esta forma el número de parámetros a determinar, ya que para la condición de entrada solo debe estimarse C_1 . Se debe señalar que para este procedimiento es necesario evaluar experimentalmente $T_0(r=0)$, lo cual no resulta un inconveniente experimental significativo.

Esta será la alternativa de ajuste para el modelo bidimensional pseudohomogéneo es la empleada en esta Tesis (ecuaciones II.18 y 20).

II.2.2.b Lechos adiabáticos

Dentro de esta denominación se han agrupado aquellos modelos empleados para el análisis de los datos determinados mediante procedimientos experimentales que utilizan un equipo adiabático y alimentan dos corrientes de fluidos (esencialmente la fase líquida) a diferentes temperaturas. La mezcla ulterior de las corrientes en el lecho de partículas conduce a la "generación" de perfiles de temperatura que permiten la estimación de la conductividad térmica efectiva radial, único parámetro que puede

evaluarse a partir de este tipo de metodología experimental. Este enfoque fue utilizado por Crine (1982) y por Grosser y col. (1996).

Crine (1982) utilizó un recipiente cilíndrico, alimentando en un disco central la corriente caliente y en la corona circundante la corriente fría. La ecuación diferencial del sistema sigue siendo la (II.6), y la condición en el eje la (II.7). En $r=R_T$ se establece una condición de adiabaticidad,

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{en} \quad r=R_T$$

mientras que la condición de entrada es la que "identifica" la diferencia de temperatura de las dos corrientes de alimentación, resultando:

$$\begin{array}{lll} T = T_h & z=0 & 0 \leq r \leq R_1 \\ T = T_f & z=0 & R_1 \leq r \leq R_T \end{array}$$

siendo R_1 el radio del disco (límite entre la zona de alimentación de fluido caliente, T_h , y la de fluido frío, T_f). La resolución de la ecuación diferencial con estas condiciones de contorno también conduce a una serie infinita, aunque algo diferente a la de la ecuación (II.11), y se encuentra en el trabajo de Crine (1982).

Por su parte, Grosser y col. (1996) emplearon un recipiente de sección cuadrada (lo que les permitió emplear coordenadas cartesianas), alimentando en cada mitad de la sección la corriente fría o la corriente caliente. La ecuación diferencial empleada que representa el balance energía es:

$$(G_L C_{pL}) \left[\frac{\partial T}{\partial z} \right] = k_{er} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad \text{(II.21a)}$$

Los autores despreciaron el aporte convectivo del gas y asumieron temperatura uniforme en la coordenada x para un dado valor de z e y .

Para la condición de borde en la dirección y se asumió que cada corriente permanece con su temperatura de alimentación en una condición suficientemente alejada del límite entre la corriente fría y caliente ($y=0$), o sea:

$$T = T_h \quad y \rightarrow -\infty \quad \forall z \quad \text{(II.21b)}$$

$$T = T_f \quad y \rightarrow +\infty \quad \forall z \quad \text{(II.21c)}$$

La condición a la entrada responde al tipo de alimentación al sistema experimental, siendo:

$$T = T_h \quad y < 0 \quad z = 0 \quad \text{(II.21d)}$$

$$T = T_f \quad y > 0 \quad z = 0 \quad \text{(II.21e)}$$

La resolución, por la forma de la ecuación diferencial, conduce a la evaluación de la función error y se encuentra en el trabajo de Grosser y col. (1996).

II.2.2.c Lechos anulares con transferencia de calor a través de las paredes

El tercer equipo experimental descrito en la sección II.1.c consta de un lecho anular en el que existe transferencia de calor entre las paredes interna y externa. Mousazadeh y col. (2012) son los únicos autores que han empleado este tipo de técnica en lechos fijos con flujo bifásico. Desafortunadamente asumen una conductividad térmica uniforme sin incluir el coeficiente de transferencia de calor en la pared. Como se discutió en la sección II.2.2.a2 esta aproximación no es válida para lechos con bajas relaciones de aspecto ($a=10$), como el que estudiaron Mousazadeh y col. (2012) y, por lo tanto, este modelo y los datos experimentales obtenidos no serán retenidos en la continuidad de la revisión.

II.2.3 Vinculación entre los parámetros de transferencia de calor de los modelos unidimensional y bidimensional de 2 parámetros y temperatura de entrada uniforme

El modelo unidimensional se representa a través de la ecuación (II.1a) con la condición de entrada (II.1b), y a su vez el modelo bidimensional está caracterizado por la ecuación diferencial (II.6), con las condiciones de entrada (para temperatura de entrada uniforme) y de contorno (II.7), (II.10) y (II.13).

La integración de la ecuación (II.6) sobre la variable radial conduce a:

$$\frac{W}{2\pi} \frac{d\bar{T}}{dz} = k_{er} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_T} - k_{er} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} \quad (II.22)$$

donde, $W = (G_L C_{pL} + G_G C_{pG}^*) A_T$

Utilizando las condiciones de contorno (II.7) y (II.13) esta expresión puede reescribirse como:

$$W \frac{d\bar{T}}{dz} = 2 \pi R_T h^F [T_C - T(r = R_T)] \quad (II.23)$$

Dado que el calor transferido con el medio externo evaluado con cada modelo debe ser el mismo, debe verificarse que:

$$h^F [T_C - T(r = R_T)] = U^F (T_C - \bar{T}) \quad (II.24)$$

Para finalizar la comparación deben evaluarse las temperaturas media, \bar{T} y en $T(r = R_T)$ con las expresiones resultantes del modelo bidimensional. Considerando la ecuación (II.11) pero con T_C y Bi^F en lugar de T_w y Bi , respectivamente, y reconociendo que a partir de cierta longitud de lecho ($z^* > 0.2$), es suficiente emplear sólo el primer término de la serie, resulta:

$$\frac{T_C - T}{T_C - \bar{T}_0} = 2 \frac{J_0(b_1 r / R_T) \exp(-b_1^2 z^*)}{b_1 [1 + (b_1/Bi^F)^2] J_1(b_1)} \quad (II.25)$$

siendo b_1 el primer autovalor de la ecuación $Bi^F J_0(b_n) = b_n J_1(b_n)$ (II.25a)

A partir de esta expresión se puede evaluar la temperatura media como:

$$\bar{T} = \frac{2}{R_T^2} \int_0^{R_T} T(r) r \, dr \quad (II.26)$$

resultando:

$$\frac{T_C - \bar{T}}{T_C - \bar{T}_0} = \frac{4 \exp(-b_1^2 z^*)}{b_1^2 [1 + (b_1/Bi^F)^2]} \quad (II.27)$$

y en $r = R_T$:

$$\frac{T_C - T(r = R_T)}{T_C - \bar{T}_0} = 2 \frac{J_0(b_1) \exp(-b_1^2 z^*)}{b_1 [1 + (b_1/Bi^F)^2] J_1(b_1)} \quad (II.28)$$

reemplazando (II.27) y (II.28) en (II.24) y reordenando se llega a:

$$U^F = h^F \frac{J_0(b_1) b_1}{2 J_1(b_1)} \quad (II.29a)$$

que vincula los parámetros del modelo bidimensional con el coeficiente global ficticio del modelo unidimensional.

Existen algunas expresiones alternativas de tipo aproximado (Barreto y Martínez, 1992) para calcular el coeficiente global, son del tipo:

$$U^F = \frac{h^F}{\left[1 + \frac{Bi^F}{b}\right]} \quad (II.29b)$$

donde b toma valores entre 3 y 4.

Una variante propuesta por Bruno y col. (1988) para vincular ambos modelos, que presenta una muy buena capacidad predictiva, con un error máximo de 0.9% para $Bi^F \approx 4$ (respecto a la ecuación II.29a), es:

$$U^F = \frac{h^F}{\left[1 + 0.5 Bi^F + 0.1196 (Bi^F)^2\right]^{1/2}} \quad (II.29c)$$

Estas expresiones permiten simplificar los cálculos al no tener que emplear las funciones de Bessel ni calcular el menor autovalor (b_1) de la ecuación (II.29a).

II.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CORRELACIONES DE LITERATURA

Teniendo en cuenta la información reportada previamente, esencialmente en las Tablas II.1 y II.2, se puede inferir que en la literatura se encuentra una oferta relativamente importante de datos experimentales de los parámetros de transferencia de calor en RTB. Asimismo, en la mayor parte de los trabajos mencionados, se han alcanzado correlaciones de los mismos. Por otra parte, existen otras contribuciones donde, a partir de desarrollos teóricos o empleando metodologías específicas, como redes neuronales y una gran base de datos, se han propuesto correlaciones. La posibilidad de comparar resultados, correlaciones y/o generar una base de datos, requiere de un análisis meticuloso y a partir de ciertos criterios. Un aspecto esencial, y de primera magnitud, es definir cuál es el significado físico del parámetro de transferencia de calor, dentro del modelo planteado en el cual aparece dicho parámetro. Dos ejemplos ilustran este concepto. Tanto en el modelo bidimensional pseudohomogéneo de un parámetro, como en el de dos parámetros aparece una conductividad térmica efectiva radial. Sin embargo, ambas no son estrictamente comparables porque al plantearse la existencia del coeficiente de calor en la pared, este parámetro "absorbe" ciertas características físicas del proceso de transferencia de calor que en el modelo de un parámetro debe incorporar la propia conductividad térmica efectiva radial. El segundo ejemplo se refiere al significado del coeficiente de transferencia de calor. Este puede corresponder al modelo bidimensional de dos parámetros y representar exclusivamente un fenómeno local en la pared del recipiente, o corresponder a un modelo unidimensional y representar todos los procesos de transferencia de calor que ocurren en el lecho. Este tipo de discriminación no siempre se ha realizado en la bibliografía. De esta forma surge que el modelo empleado y el análisis de los datos experimentales son tan determinantes (en cuanto a la posibilidad de comparación) como el propio sistema experimental. Teniendo en cuenta esta premisa, pueden ser comparables los resultados de conductividad térmica efectiva radial obtenidos por (se toma un ejemplo) Lamine y col. (1996) con los obtenidos por Grosser y col. (1996), pero no con los obtenidos por Weekman and Myers (1965), a pesar de que el sistema experimental empleado por estos últimos autores es análogo al empleado por Lamine y col. (1996). Por otra parte, es obvio que diferencias en los sistemas experimentales, detalles en los planteos de los modelos (ej. condición de perfil de entrada) y método de regresión empleados puede conducir a diferencias de un segundo orden de magnitud. En principio estas diferencias no se tendrán en cuenta para el análisis, a efectos de ampliar el conjunto de datos y correlaciones a analizar, pero sin duda afectan dando lugar a una mayor dispersión de la información.

Con estas consideraciones, se analizará la información disponible referida a tres parámetros: el coeficiente de transferencia de calor global del modelo unidimensional pseudohomogéneo y los dos parámetros, coeficiente de transferencia de calor en la pared y conductividad térmica efectiva radial, del modelo bidimensional pseudohomogéneo.

II.3.1 Coeficiente global de transferencia de calor (Modelo unidimensional pseudohomogéneo)

En la literatura hay muy pocas correlaciones para estimar el coeficiente global de transferencia de calor, h_T . Mariani y col. (2001), a partir del análisis de sus propios datos experimentales propusieron la siguiente correlación

$$\text{Nu}_T = \frac{h_T d_p}{k_L} = \left[3.87 - 3.77 \exp\left(\frac{-1.37}{a}\right) \right] \text{Re}_L^{0.643} \text{Pr}_L^{1/3} \quad (\text{II.30})$$

aplicable en régimen *trickle*, para partículas esféricas, y con los siguiente rangos de relación de aspecto y Reynolds de líquido: $a > 4.7$ y $5.4 < \text{Re}_L < 119.6$.

Como se puede observar a partir de esta ecuación, el coeficiente global de transferencia de calor, resulta independiente del caudal de gas, mientras que aumenta con el caudal de líquido.

Por su parte, Weekman y Myers (1965) obtuvieron datos experimentales del coeficiente global de transferencia de calor. Las condiciones experimentales abarcaban zonas de régimen *trickle* y pulsante. Los autores desarrollaron una expresión del coeficiente global de transferencia de calor empleando un modelo de penetración. Esta expresión es función de la frecuencia de pulso (*pulse frequency*), en consecuencia, la comparación con datos experimentales se realizó para las condiciones pulsantes. Sin embargo, no está indicado cómo evaluar la frecuencia de pulso a partir de las condiciones geométricas (diámetro de tubo, diámetro y forma de la partícula) y operativas (caudales de gas y líquido) que normalmente se deben emplear como punto de partida para calcular un coeficiente. Por esta razón, la expresión no resulta de utilidad a los fines predictivos.

II.3.2 Conductividad térmica efectiva radial (Modelo bidimensional pseudohomogéneo)

Como se ha señalado previamente, el primer paso en este análisis consiste en delimitar el conjunto de resultados y correlaciones que puedan ser comparables.

Un análisis crítico indica, de acuerdo a lo visto en la sección II.2.2.a1, que el procedimiento empleado por Weekman y Myers (1965) es cuestionable. Por otra parte, la correlación propuesta tiene una dependencia lineal con la relación de aspecto. Para un diámetro de partícula definido, la conductividad radial aumenta con el diámetro de tubo. Este tipo de dependencia no tiene una explicación razonable. En sistemas con flujo monofásico se acepta la influencia de d_T sobre k_{er} , pero para bajas relaciones de aspecto. Al aumentar la relación de aspecto se alcanza un valor asintótico para k_{er} , desapareciendo la influencia de d_T (Lemcoff et al., 1990). En consecuencia, por los motivos expuestos, ni los resultados experimentales ni la correlación propuesta por Weekman y Myers (1965) serán retenidos, tanto con fines comparativos como para ser incorporados en una base de datos.

Crine (1982) presenta resultados experimentales de k_{er} y una correlación que los representa adecuadamente. Atento al procedimiento empleado, dichos resultados experimentales serán retenidos para su discusión. El modelo sobre el cual se basa la correlación que propone tiene en cuenta la morfología de la estructura del flujo de líquido en los RTB, modelando la escala de la partícula y la del lecho. Más allá del interés que representa el desarrollo del modelo, el mismo conduce a la necesidad de obtener cuatro parámetros a través del ajuste de los datos experimentales. Estos parámetros fueron obtenidos por Crine (1982) para un único tamaño de partícula, geometría y tipo de fluidos. Asimismo, el propio autor señala que no resulta sencillo encontrar en la literatura valores de estos parámetros para otros rellenos. Teniendo en cuenta esta situación, no es factible verificar la consistencia de esta correlación fuera de las condiciones para las cuales se la aplicó, y por lo tanto no será retenida para su análisis y discusión.

II.3.2.1 Correlaciones propuestas

El enfoque mayoritariamente utilizado para correlacionar la conductividad térmica efectiva radial del modelo bidimensional pseudohomogéneo, es el de proponer una correlación del tipo polinómica, donde se visualizan los aportes de las distintas fases.

Sin embargo, existen trabajos donde se han empleado otros enfoques, como por ejemplo el de Larachi y col. (2003), los cuales utilizaron en la regresión el procedimiento de redes neuronales ANN (*Artificial Neural Network*) o Babu y Rao (2007), quienes emplean un modelo de resistencias.

Se analizarán las correlaciones propuestas, teniendo en cuenta esta división. En esta sección solo se revisará la estructura y valores de los parámetros de las correlaciones propuestas, y en función de este análisis se podrá descartar alguna de ellas. En la sección II.3.2.2 se analizará la capacidad de predicción de las correlaciones al compararla con datos experimentales, lo cual podrá permitir una ulterior selección.

Expresiones de tipo polinómicas

En diversos trabajos se ha extendido el enfoque empleado para sistemas con flujo monofásico (utilizado entre otros por Yagi y Kunii, 1957), incluyendo el aporte de la segunda fase fluida; de esta manera, pueden identificarse tres aportes a la conductividad térmica efectiva radial:

- ❖ k_{e0} : conductividad efectiva estanca (sin flujo de fluidos)
- ❖ k_{eL} : contribución del flujo de líquido debida a la mezcla lateral
- ❖ k_{eG} : contribución del flujo de gas debida a la mezcla lateral

que contribuyen aditivamente siendo la expresión resultante:

$$k_{er} = k_{e0} + k_{eG} + k_{eL} \quad (II.31)$$

Las contribuciones debidas a la mezcla lateral del gas o del líquido pueden expresarse (Ranz, 1952) de la siguiente manera:

$$k_{ei} = \alpha_i (\sigma d_p) G_i C_{pi} \quad (II.32)$$

donde:

α_i , es el cociente entre el flujo másico en la dirección en la que se produce la transferencia y el flujo másico en la dirección axial. Depende de los caudales de gas y líquido, de las propiedades físicas y parámetros de transporte de los fluidos involucrados, de la forma y tamaño del relleno y de la estructura (arreglo que adopten las pastillas) del lecho.

σ , es la relación entre la distancia promedio entre partículas vecinas y el diámetro de pastilla. Depende exclusivamente del tamaño y la forma del relleno y de la estructura del lecho.

Introduciendo las definiciones de Re y Pr en la ecuación (II.32) y reemplazando esta para cada fase fluida en la expresión de la conductividad térmica efectiva radial (II.31), resulta:

$$k_{er} = k_{e0} + \alpha_G \sigma Re_G Pr_G k_G + \alpha_L \sigma Re_L Pr_L k_L \quad (II.33)$$

Como en la práctica resulta difícil estimar α y σ individualmente, se emplea el producto ($\alpha\sigma$) como parámetro de ajuste. Definiendo $a=\alpha_G\sigma$ y $b=\alpha_L\sigma$, la expresión anterior puede adquirir mayor generalidad formulada del siguiente modo:

$$k_{er} = k_{e0} + a \gamma Re_G^c Pr_G^d k_G + b Re_L^e Pr_L^f k_L \quad (II.34)$$

donde:

$\gamma = \frac{C_{pG}^*}{C_{pG}}$, C_{pG}^* , es una capacidad calorífica modificada que se calcula a partir de la ecuación (II.2)

a y b pueden tener en cuenta parámetros fluidodinámicos y la estructura y forma del relleno (véase la Tabla II.3 en la cual se presentan estos parámetros para cada correlación) y deben ajustarse a partir de datos experimentales.

c , d , e y f son parámetros de ajuste.

A continuación se analizará como ha sido considerado cada aporte por los diversos autores. Aunque en la sección II.3.2.2 se discutirá el peso de cada aporte, puede adelantarse que el más significativo corresponde a la fase líquida, en consecuencia, no resulta extraño que en algunos trabajos se hayan despreciado los otros dos aportes en forma explícita. Otro aspecto a destacar es la ubicación de acuerdo al régimen de flujo. Las alternativas de clasificación entre los diversos regímenes de flujo fueron dadas en la sección I.3.1. En los estudios de transferencia de calor solo se ha empleado, cuando fue necesario, una división entre regímenes de baja interacción (RBI) y de alta interacción (RAI). Algunos autores han llevado a cabo sus estudios en ambos regímenes y, en consecuencia, las correlaciones propuestas incorporan esta distinción, mientras que en otros casos las condiciones experimentales solo cubrieron uno de los regímenes mencionados. Esto se reflejará en la continuidad del análisis.

El *aporte estanco* ha sido despreciado ($k_{e0}=0$) por Grosser y col. (1996) y por Pinto Moreira (2004). Lamine y col. (1996) lo incluyen en la expresión, pero no reportan valores ni expresiones para su cálculo. Hashimoto y col. (1976) adoptaron valores

constantes de acuerdo al relleno empleado, siendo $k_{e0}=0.465$ W/m K para esferas de vidrio y $k_{e0}=1.05$ W/m K para esferas de alúmina. Matsuura y col. (1979a) informan valores entre 0.81 y 1.05 W/m K, dependiendo del diámetro de partícula empleado. En forma similar, Babu y col. (2007) reportan valores entre 0.439 y 0.577 W/mK para diferentes diámetros de partícula. Es ampliamente aceptado que el aporte estanco depende de las conductividades del sólido y de los fluidos, y particularmente del líquido que es el fluido que moja al sólido. En consecuencia, los valores reportados previamente solo son aplicables en las condiciones empleadas por los respectivos autores. Esta limitación está eliminada en aquellas contribuciones en las cuales se proponen expresiones, teóricas o semiempíricas, que permiten calcular k_{e0} a partir de las propiedades de los fluidos, del sólido y, en algunos casos, hasta de las condiciones operativas del sistema.

Specchia y Baldi (1979) proponen usar la siguiente expresión:

$$\frac{k_{e0}}{k_G} = \left[\varepsilon + \frac{1 - \bar{\varepsilon}}{0.22 \bar{\varepsilon}^2 + 2k_G/(3k_S)} \right] \quad (\text{II.35})$$

Chu y Ng (1985) obtuvieron una expresión teórica a partir de la teoría del medio efectivo (por sus siglas en inglés, EMT), llegando a la expresión:

$$k_{e0} = \frac{\Phi' + [\Phi'^2 + 8 \psi k_G k_L]^{(1/2)}}{4 \psi} \quad (\text{II.36a})$$

donde: $\Phi' = [2 - 3(1 - \bar{\varepsilon}(1 - \beta_T))] \psi k_G + [3(1 - \bar{\varepsilon}(1 - \beta_T)) - 1] k_L$ (II.36b)

y $\psi = \frac{\zeta^2 (k_S + 2k_L) - (k_S - k_L)}{\zeta^2 (k_S + 2k_L) + 2(k_S - k_L)}$ $\zeta = \left[1 + \frac{\beta_D \bar{\varepsilon}}{(1 - \bar{\varepsilon})} \right]^{(1/3)}$ (II.36c)

Esta expresión requiere el cálculo de la saturación del líquido. Los autores sugieren el empleo de la correlación de Wijffels y col. (1974) (ecuación I.21)

Mariani (2000) propone una modificación en la expresión propuesta por Bauer y Schlünder (1978a), considerando que en los puntos de contacto entre partículas se aloja líquido estanco y atribuyendo el aporte por conducción de los fluidos solamente a la fase gaseosa. De esta forma, la expresión final resulta:

$$k_{e0} = (1 - \sqrt{1 - \bar{\varepsilon}}) k_G + \sqrt{1 - \bar{\varepsilon}} [\varphi \kappa + (1 - \varphi) k_C] k_L \quad (\text{II.37a})$$

donde:

$$B = C_f \left(\frac{1 - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}} \right)^{10/9} ; N = \left(1 - \frac{B}{\kappa} \right) ; \kappa = \frac{k_S}{k_L} \quad (\text{II.37b})$$

$$k_C = \frac{2}{N} \left\{ \left(\frac{B(\kappa - 1)}{N^2 \kappa} \right) \ln \left[\frac{\kappa}{B} - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right] \right\} \quad (\text{II.37c})$$

B es el denominado factor de deformación y, tratándose de un relleno de esferas de igual tamaño, $C_f = 1.25$ y $\varphi = 0.0013$.

El *aporte de la fase gaseosa*, incluido como un término en el polinomio, ha sido despreciado (o sea se consideró $a=0$) por Chu and Ng (1985), Grosser y col. (1996), Lamine y col. (1996), Mariani y col. (2001) y Pinto Moreira (2004). Los autores que han retenido este término consideraron en todos los casos $c=d=1$. El valor de a depende del autor considerado. Hashimoto y col. (1976) emplearon un valor único de $a=0.095$. Matsuura y col. (1979a) proponen diferentes valores en función del diámetro de partícula empleado (utilizaron relleno esférico); esta dependencia puede ajustarse con la relación $a = 0.434 d_p^{0.275}$ (con d_p en mm). Specchia y Baldi (1979) emplean una expresión dependiente de la relación de aspecto, siendo $a = 1/[8.65 (1+19.4 (1/a)^2)]$, análoga a la propuesta por Fahien y Smith (1955) para flujo monofásico. Babu y col. (2007) emplean diferentes valores entre 0.110 y 0.131, de acuerdo al tamaño y forma geométrica del relleno. La influencia de la fase gaseosa también ha sido considerada en algunos casos en forma indirecta, afectando parámetros fluidodinámicos como la retención de líquido o el término del polinomio que considera el aporte de la fase líquida, como se verá a continuación.

El *aporte de la fase líquida*, incluido como un término en el polinomio, ha sido considerado por todos los autores. El resumen del tratamiento realizado por cada autor se presenta en la Tabla II.3 que tiene la información de las distintas correlaciones.

En todas las correlaciones hay ajustes de parámetros a partir de datos experimentales, excepto en la propuesta por Chu y Ng (1985) que está desarrollada exclusivamente en forma teórica, a partir del análisis de movimiento al azar.

La comparación de las correlaciones permite extraer algunas conclusiones de interés. Respecto al régimen de flujo, no hay una propuesta única. Entre quienes plantean correlaciones para ambos regímenes hay autores que diferencian las expresiones y parámetros (Specchia y Baldi, 1979; Lamine y col., 1996) mientras que otros autores (Hashimoto y col., 1976; Matsuura y col., 1979a; Pinto Moreira, 2004; Babu y col., 2007) utilizan la misma expresión para todos los regímenes, aunque puede existir una diferenciación por la forma en que esté calculada la saturación del líquido. En todas las correlaciones derivadas a partir de datos experimentales aparece la incidencia del caudal de gas en el término correspondiente al aporte del líquido. En algunos casos en forma explícita a través del Re_G , y en otros en forma indirecta, a través de la saturación de líquido. La dependencia con el Re_L está relativamente acotada, ya que el exponente del mismo se ubica entre 0.6 y 1 para todas las correlaciones, excepto la de Specchia y Baldi (1979) que toma valores muy bajos (menores a 1/3). En este caso para RBI la influencia del caudal de líquido se puede ver algo incrementada porque el parámetro b aumenta con la saturación de líquido, pero en RAI b disminuye con la saturación de líquido, lo que reduce el impacto del caudal de líquido sobre la conductividad térmica efectiva radial. Finalmente, el exponente al cual está elevado el número de Pr amerita un comentario. En algunos trabajos se incorpora el valor $f=1$ respetando el desarrollo de Ranz (1952), mencionado previamente, a pesar de haberse utilizado solo un tipo de líquido. En otros casos (Pinto Moreira, 2004) es factible que no siguieran este camino, en consecuencia la constante b correspondería exclusivamente al tipo de fluido empleado en los estudios experimentales. En este contexto es llamativa la dependencia muy baja que tiene la correlación de Grosser y col. (1996) con el Pr del líquido ($f=0.2$).

Tabla II.3: Dependencia de los parámetros de la ecuación (II.34) con las propiedades físicas, variables operativas y características geométricas, propuesto por cada uno de los autores.

Autores	Régimen	Parámetro		
		b	e	f
Hashimoto y col. (1976) ^(a)	RBI / RAI	$\left\{ 0.197 + \frac{1}{1.9 + 0.0264 \left[d_e G_L / (\bar{\varepsilon} \beta_T \mu_L) (\mu_L / \mu_o) \right]} \right\} \frac{d_e}{d_p}$	1	1
Specchia y Baldi (1979) ^(c)	RBI	$24.4 (\bar{\varepsilon} \beta_T)^{0.87}$	0.13	1
	RAI	$\frac{0.003}{(\bar{\varepsilon} \beta_T)^{0.29}} \left[\frac{a_v d_p}{\bar{\varepsilon}} \right]^{2.7}$	0.325	1
Matsuura y col. (1979a)	RBI / RAI	$0.2084 d_p^{-0.2207} [1 + 0.0492 \exp(-0.4821 d_p) Re_G]$	1	1
Chu y Ng (1985)	RBI	0.167	1	1
Lamine y col. (1996)	RBI	$1 / \left\{ 8 \beta_T \left[2 - \left(1 - \frac{2}{a} \right)^2 \right] \right\}$	1	1
	RAI	$1.76 \beta_T^{2/3}$	2/3	2/3
Grosser y col. (1996)	RAI	$\frac{2.1}{(1 - \bar{\varepsilon})^{0.57}} Re_G^{-0.13}$	0.7	0.2
Mariani y col. (2001)	RBI	$0.281 (1 + 5.3 \cdot 10^{-3} Re_G)$	0.81	1
Pinto Moreira (2004) ^(b)	RBI / RAI	$7.59 \beta_T^{0.7} (d_e / d_T)^{0.08} / \left[(L / d_T)^{0.51} \varphi^{0.16} k_L \right]$	0.62	0
Babu y col. (2007) ^(c)	RBI / RAI	$0.928 \bar{\varepsilon}^{0.379} \beta_T^{0.342} (1 - \beta_T)^{0.037} a_v^{0.008} Re_G^{-0.037}$	0.658	1

RBI: Régimen de baja interacción / RAI: Régimen de alta interacción

^(a) d_e : diámetro equivalente de partícula definido como $d_e = \frac{2 \bar{\varepsilon}}{3(1 - \bar{\varepsilon})} d_p$

^(b) d_e : diámetro equivalente de partícula definido como diámetro de una esfera cuyo volumen coincide con el de la partícula, $d_e = \left(\frac{6 V_p}{\pi} \right)^{1/3}$
 φ : esfericidad definida como $\varphi = 6 V_p / (d_e S_p)$

^(c) a_v : área específica de la partícula definida como $a_v = \frac{S_p}{V_p} (1 - \bar{\varepsilon})$

Correlaciones basadas en ANN (Artificial Neural Network)

La utilización de las ANN (*Artificial Neural Network*) para alcanzar una correlación de cualquier parámetro, y en particular de los correspondientes a la transferencia de calor en RTB, ofrece algunas oportunidades de interés, aunque su desarrollo requiere de un análisis riguroso para asegurar el producto alcanzado. En principio las ANN constituyen exclusivamente una herramienta matemática con una dada potencialidad. No se realiza ningún tipo de planteo físico que permita modelar, y así conceptualizar, los procesos a analizar. Solamente se trata de agrupar convenientemente las propiedades de los fluidos, características geométricas y operativas que pueden afectar el proceso de transferencia de calor, en números adimensionales. Un aspecto esencial para el desarrollo de esta vía es la base de datos empleada. Se ha señalado previamente que los métodos experimentales, y fundamentalmente los modelos empleados para la regresión de los mismos, presentan diferencias que, en algunas situaciones hacen que los parámetros obtenidos no sean comparables. Es obvio que en la base de datos sólo podrían incorporarse valores experimentales de parámetros que correspondan estrictamente al mismo modelo. Otro aspecto a considerar es el grado de consistencia en la distribución y rango de variables estudiadas. La discusión de este aspecto encuadra exactamente en los datos de transferencia de calor en RTB. Existen pocos estudios experimentales con líquidos diferentes del agua (ver Tabla II.2), en consecuencia, es difícil afirmar que la incorporación de un porcentaje muy pequeño de datos experimentales con otros líquidos, conduzca a que la correlación desarrollada a través de la ANN sea aplicable para un amplio rango de propiedades del líquido. Finalmente, la validación de la correlación obtenida debe realizarse contrastando la influencia de las variables sobre el parámetro analizado, y verificar su consistencia con los datos experimentales disponibles.

Dentro de la información abierta se puede citar el trabajo de Larachi y col. (2003) que emplea ANN para desarrollar una herramienta predictiva para el cálculo de la conductividad térmica efectiva radial. En la Tabla 10 del trabajo de Larachi y col. (2003) se presentan los *inputs*, *output* y *connectivity weights* para el cálculo de la conductividad térmica efectiva radial en RTB. Se debe señalar que en el trabajo hay errores de tipeo. Estos fueron corregidos posteriormente por los propios autores, en consecuencia, se debe consultar el errátum proporcionado en el sitio <http://www.gch.ulaval.ca/bgrandjean/tbr-pbc/tbr-pbc.html>.

Correlaciones basadas en modelo de resistencias

La posibilidad de representar a través de circuitos eléctricos, en los cuales se incorporan resistencias vinculadas a los procesos de transferencia de calor en cada fase y en cada zona del lecho, es atractiva e instructiva para analizar el proceso en estudio. No obstante, debe llevarse a cabo en forma consistente con el procedimiento de obtención del parámetro que se desea evaluar y/o correlacionar.

Este tipo de abordaje ha sido utilizado en lechos rellenos con flujo monofásico (Dixon, 1985) para los cuales la existencia de una única fase fluida, con la consiguiente simplificación fluidodinámica, ha permitido abordar el modelado empleando modelos heterogéneos, bidimensionales o unidimensionales (Pereira Duarte y col., 1984 y 1985). El análisis, a través de resistencias y la posibilidad de una evaluación individual de cada una de las mismas, le da una potencialidad importante. En cambio, en lechos fijos con flujos bifásicos, donde solo se han empleado modelos pseudohomogéneos, no aparece,

con la información disponible, como una alternativa de interés. Aunque ha sido empleada en un trabajo (Babu y Rao, 2007), en el mismo no se proporciona claramente toda la información necesaria para su implementación, por lo que no se retendrá esta alternativa para correlacionar la conductividad térmica efectiva radial ni el coeficiente de transferencia de calor en la pared.

II.3.2.2 *Análisis de la información experimental disponible y correlaciones propuestas para la conductividad térmica efectiva radial*

En este punto se discutirán los resultados alcanzados, la capacidad de las herramientas predictivas (correlaciones) y falencias detectadas respecto a la posibilidad de evaluar la conductividad térmica efectiva radial.

Del análisis previo, y una somera inspección de la Tabla II.3, es posible esperar una discrepancia apreciable en la predicción de las correlaciones disponibles. La comparación directa de los valores predichos de la conductividad térmica efectiva radial para una cierta condición de trabajo permite verificar la disparidad que surge. En consecuencia, uno de los objetivos propuestos fue intentar determinar el impacto de las variables geométricas y operativas sobre la conductividad térmica efectiva radial y, a partir de este análisis, dilucidar la validez de las diferentes correlaciones. Con este fin se emplearon tres herramientas. La primera consiste en determinar si la predicción de la correlación analizada respecto a la modificación de una variable, especialmente geométrica u operativa, es consistente con la tendencia general de los datos experimentales y el significado físico del parámetro. Incluso, aunque se lo tome con carácter cualitativo, este criterio es muy importante. La segunda es apelar a la similitud del sistema con lechos rellenos con flujo monofásico, para los cuales la información acumulada es mucho mayor (Lemcoff y col., 1990; Dixon, 2012). Finalmente, la tercera herramienta se basa en la comparación de las predicciones de las correlaciones con datos experimentales, para lo cual se buscó generar una base de datos, lo más amplia posible, tratando de verificar, hasta donde la información publicada lo permite, la consistencia de los mismos.

La aplicación de estas herramientas requiere disponer de un volumen de información considerable, de tal manera que las conclusiones alcanzadas tengan un respaldo adecuado. La inspección de las Tablas II.1 y II.2 indica que esta condición se cumple solamente en aquellos estudios en que se emplean agua y aire como fluidos y esferas como relleno. En consecuencia, en este punto el análisis se limitará a este sistema, aunque posteriormente (sección II.3.2.2.c) se discutirá la información sobre otros sistemas. Considerando esta limitación, las variables que pueden afectar la conductividad térmica efectiva radial y serán retenidas en el análisis son: la velocidad del líquido (agua), la velocidad del gas (aire), el material de las partículas, el diámetro de partícula y el diámetro de tubo. Existen otros dos aspectos que pueden tener influencia en el valor de la conductividad térmica efectiva radial, que son la forma en que se realizó la carga del relleno y el procedimiento de inicio de los ensayos experimentales. En lechos rellenos es común la identificación de rellenos *dense* y *loose*, de acuerdo al grado de compactación del lecho. Esta situación conduce a diferentes valores de la porosidad global, aun para idénticos valores de la relación de aspecto, d_T/d_P (Bazmi y col., 2011; Zou y Yu, 1995). Por lo tanto, este aspecto puede afectar al proceso de transferencia de calor. El segundo aspecto mencionado, procedimiento de inicio de la operación con flujo bifásico, ha sido estudiado por el grupo de Nicol, demostrándose el impacto sobre parámetros fluidodinámicos (Loudon y col., 2006) y de

transporte (Joubert y Nicol, 2009). Estos dos aspectos no han sido estudiados en forma sistemática por ningún autor y por lo tanto no serán retenidos en esta discusión. Aunque es esperable que su impacto en la transferencia de calor no sea significativo, pueden contribuir a la dispersión de la información experimental. Asimismo, se puede señalar que el nivel de temperatura y presión del sistema experimental también puede afectar el valor de la conductividad térmica efectiva radial por su incidencia en las propiedades de cada fase, no obstante, no existe ningún análisis sistemático que amerite su discusión.

II.3.2.2.a Aporte de la zona estanca

El material de las partículas sólo tiene influencia sobre el valor de la conductividad estanca. Si bien, como se ha mencionado, algunos autores desprecian este aporte, puede tener influencia en ciertas condiciones operativas. Para discutir el impacto de la conductividad estanca se emplearán resultados experimentales de cuatro autores, complementándose la discusión con la predicción de la ecuación de Bauer y Schlunder modificada (ecuación II.37) para dichos sistemas. La selección de la ecuación (II.37) se basa en que la misma está derivada de una expresión ampliamente aceptada para sistemas con flujo monofásico y permite tener en cuenta, con relativa sencillez, los aspectos esenciales que afectan a la conductividad estanca.

A partir de los datos experimentales de Hashimoto y col. (1976) se puede verificar que, al utilizar agua como líquido, el aporte estanco a la conductividad siempre es menor al 7% del total, reduciéndose fuertemente al aumentar el caudal de líquido. El valor utilizado de conductividad estanca es de $k_{e0}=0.465$ W/m K y la predicción de la ecuación (II.37) es 0.764 W/m K.

Matsuura y col. (1979a) emplean valores de k_{e0} entre 0.81 y 1.05 W/m K, lo que implica que, para ciertas condiciones de trabajo la conductividad estanca representa hasta un 35% del valor de la conductividad total. La predicción de la ecuación (II.37) conduce a $k_{e0}=0.717$ W/m K.

Grosser y col. (1996) desprecian en su correlación el aporte estanco. Para sus condiciones de trabajo se puede estimar un valor de $k_{e0}=0.719$ W/m K y $k_{e0}=0.735$ W/m K con la expresión (II.37). Este valor representa hasta aproximadamente un 12 % del valor total de la conductividad a los menores caudales estudiados, pero para la mayoría de las condiciones el aporte estanco es inferior al 10% del total.

Lamine y col. (1996) incluyen en su correlación el aporte estanco, pero no está especificado su valor. Para sus condiciones de trabajo (empleando agua como líquido y esferas de vidrio para el relleno) se puede estimar un valor de $k_{e0}=0.74$ W/m K con la expresión (II.37). Este valor representa hasta aproximadamente un 10 % del valor total de la conductividad a los menores caudales estudiados.

Este análisis permite alcanzar algunas conclusiones parciales sobre este punto:

- El aporte de la conductividad estanca no puede despreciarse automáticamente para todas las condiciones de trabajo. Su aporte puede tener cierta significación en RBI (*trickle*) con bajos caudales de líquido (por ej. en equipos de escalas laboratorio a piloto).
- El aporte de la conductividad estanca puede resultar despreciable para altos caudales de líquido (pasando a RAI), especialmente si el líquido es acuoso.

- El análisis realizado corresponde al empleo de agua (o soluciones acuosas) como líquido. El empleo de líquidos con mayor viscosidad y/o menor C_p puede disminuir el aporte de la fase líquida y de esa forma hacer más importante el impacto de la conductividad estanca
- La expresión (II.37) es un buen punto de partida para el cálculo de la conductividad estanca, teniendo en cuenta que su aporte es acotado. Se debería verificar la bondad de la misma en condiciones en las cuales el impacto de la conductividad estanca sea más alto (bajas velocidades de líquidos orgánicos).

II.3.2.2.b Influencia de las características geométricas del sistema: diámetro de tubo y diámetro de partícula

En general, la conductividad térmica efectiva radial depende tanto del diámetro de partícula (d_p) como del diámetro del tubo (d_T). El efecto del diámetro del tubo es tenido en cuenta adecuadamente al considerar la relación de aspecto, a .

Los efectos de pared pueden ejercer una influencia sobre k_{er} , los cuales deberían desaparecer a altas las relaciones de aspecto ($a > 15$). Este comportamiento fue observado a partir de los valores para k_{er} reportados por Crine (1982) y Grosser y col. (1996). Sin embargo, no se ha llevado a cabo un análisis sistemático del efecto de la relación de aspecto sobre k_{er} en los RTB. En consecuencia, la mayoría de las correlaciones disponibles para estimar la conductividad térmica efectiva radial (ver Tabla II.3) no incorporan en forma explícita una dependencia con la relación de aspecto. Se pueden mencionar dos excepciones. Una de ellas es la de Lamine y col. (1996) que incluye, para RBI, el efecto de la relación de aspecto sobre la contribución del flujo de líquido a la conductividad efectiva (k_{eL}) a través de una relación equivalente a la propuesta por Bauer y Schlünder (1978b) para flujo monofásico, resultando que k_{eL} aumenta al aumentar la relación de aspecto hasta alcanzar un valor asintótico. La otra es la de Pinto Moreria (2004) que propone $k_{eL} \propto a^{0.43}$. Esta dependencia no presenta ningún sustento físico, ya que la k_{eL} aumenta indefinidamente con a . Al comparar la predicción de la correlación de Pinto Moreira (2004) con los valores experimentales de Crine (1982), obtenidos para una relación de aspecto alta, se aprecia que predice sistemáticamente valores mucho mayores (error relativo promedio de -67 %), mientras que predice sistemáticamente valores menores de conductividad (errores de +34 %) al compararse con los datos experimentales de Borremans y col. (2004), obtenidos en un lecho relleno con una relación de aspecto relativamente baja.

Considerando las ecuaciones (II.32) y teniendo en cuenta que k_{e0} es prácticamente despreciable en la ecuación (II.31), para la mayor parte de la información experimental disponible, se espera que k_{er} aumente linealmente con d_p , siempre que se consideren resultados obtenidos con valores de a lo suficientemente grandes como para despreciar los efectos de pared. Como puede observarse en la Figura II.1, los resultados reportados por Hashimoto y col. (1976), cuya relación entre los d_p empleados es de 1.85 ($=4.8/2.6$) confirman esta tendencia. En adición, y como puede apreciarse en la Figura II.2, los datos obtenidos por Mariani y col. (2001) muestran la misma tendencia pero con un efecto algo más débil del d_p . En la Figura II.2 también se presentan las correlaciones de Specchia y Baldi (1979) y Larachi y col. (2003), las cuales predicen una tendencia opuesta para el efecto del d_p sobre k_{er} .

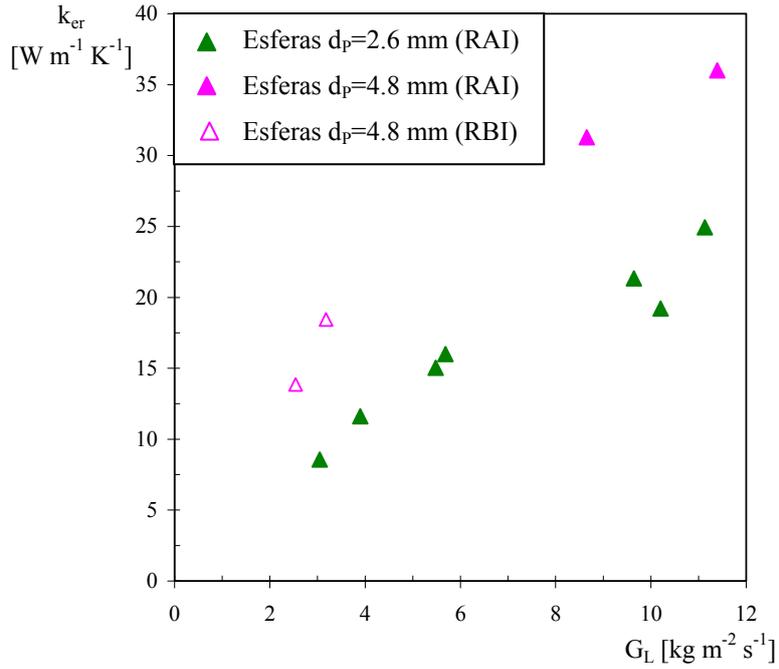
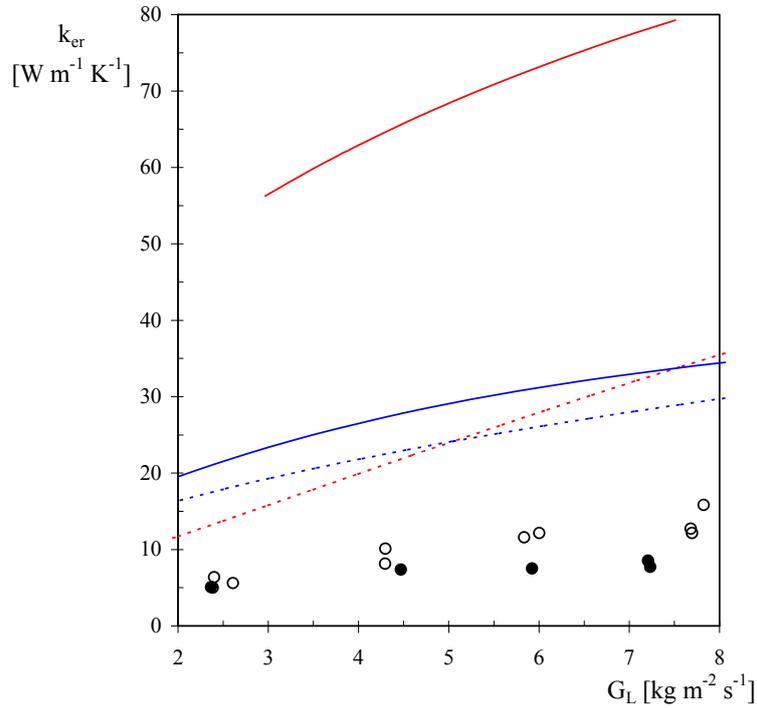


Figura II.1: Influencia del diámetro de partícula sobre la conductividad térmica efectiva radial. Datos experimentales de Hashimoto y col. (1976). $d_T = 0.0738$ m, $Re_G = 34.79$



● Esferas $d_p = 1.5$ mm — Larachi y col. (2003) — Specchia y Baldi (1979)
○ Esferas $d_p = 3.0$ mm - - - Larachi y col. (2003) - - - Specchia y Baldi (1979)

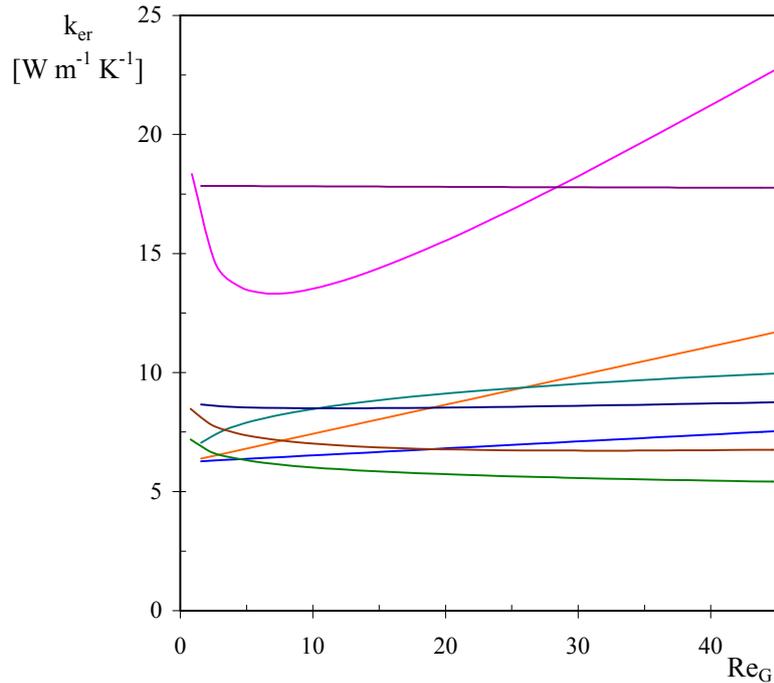
Figura II.2: Influencia del diámetro de partícula sobre la conductividad térmica efectiva radial. Puntos: datos experimentales de Mariani y col. (2001). $d_T = 0.0514$ m, $Re_G = 4.3$.

II.3.2.2.c *Influencia de las condiciones operativas: caudales de gas y de líquido*

La influencia de estas variables operativas ha sido estudiada por la mayoría de los autores.

Es unánime la conclusión de que la conductividad térmica efectiva radial aumenta al aumentar el caudal de líquido y que el aporte de la lateralización del líquido en el lecho relleno siempre tiene un peso significativo en la transferencia de calor y, generalmente, es el principal mecanismo que contribuye a la misma. Esto se ve reflejado en las correlaciones propuestas, aunque no existe la misma coincidencia cuando se lleva a cabo una comparación cuantitativa ni en la forma en que está incorporada la incidencia del caudal de líquido. La mera inspección de las expresiones presentadas en la Tabla II.3 permite verificar esta aseveración.

La influencia del caudal de gas también ha sido estudiada en la mayoría de los trabajos experimentales, pero no existe una identificación contundente sobre su impacto en la transferencia de calor. Si se toma la ecuación (II.31) la incidencia del gas aparece exclusivamente como un aporte, en paralelo, al proceso global de transferencia de calor. Para inferir el impacto relativo de la fase gaseosa se puede suponer un lecho relleno con flujo monofásico donde circulan solo líquido (agua) o solo gas (aire). Comparando el aporte debido a la lateralización del fluido, para las velocidades típicas de los trabajos experimentales, resulta que el aporte del gas es generalmente pequeño, resultando significativo sólo para muy altas velocidades de gas y extremadamente bajas de líquido. Esta situación se ve reflejada en la predicción de la mayoría de las correlaciones indicadas en Tabla II.3, como se ilustra en la Figura II.3. En la misma no se ha incluido la correlación de Chu y Ng (1985) porque la conductividad no depende del caudal del gas. Se aprecia que, más allá de las diferencias en los valores predichos, las únicas correlaciones que presentan un impacto significativo del caudal del gas son las propuestas por Matsuura y col. (1979a) y Larachi y col. (2003). Cuando se analizan las correlaciones indicadas en la Tabla II.3 se aprecia claramente que en varias de las mismas el caudal de gas no aparece exclusivamente como un aporte en paralelo con el del líquido, tal como surge de la expresión genérica dada por la ecuación (II.31). Es frecuente que se incorpore una dependencia de b , el parámetro que afecta la lateralización del líquido (ver. ecuación II.31), con el caudal de gas, a través de la inclusión de Re_G o, en forma algo más indirecta, a través del empleo de la saturación de líquido, la que se ve afectada por el caudal de gas.



— Hasimoto y col. (1976)	— Matsuura y col. (1979a)	— Specchia y Baldi (1979)
— Lamine y col. (1996)	— Mariani y col. (2001)	— Larachi y col. (2003)
— Pinto Moreira (2004)	— Babu y col. (2007)	

Figura II.3: Valores predichos de la variación de k_{er} a partir de las correlaciones presentadas en Tabla II.3 en RBI, $d_T = 0.0514$ m, $d_p = 0.003$ m, $Re_L = 10.9$

II.3.2.2.d Comparación de las correlaciones propuestas para la conductividad térmica efectiva radial con un banco de datos experimentales

El análisis previo referido al efecto de las variables geométricas y operativas sobre la conductividad térmica efectiva radial, de acuerdo a las correlaciones existentes, permite descartar alguna de ellas. Es así que las correlaciones propuestas por Specchia y Baldi (1979) y Larachi y col. (2003) no representan adecuadamente el comportamiento de la conductividad térmica efectiva radial, especialmente su variación con el diámetro de partícula. Por esta razón no se retendrán para su discusión. Asimismo, la correlación de Specchia y Baldi (1979) tampoco representa adecuadamente la influencia de la velocidad del líquido. Por otra parte, la expresión propuesta por Pinto Moreira (2004) presenta una dependencia de la conductividad con el diámetro de tubo muy fuerte, que no se condice con la postulada para sistemas monofásicos y no encuentra ningún sustento físico, por lo que tampoco será retenida. Dado que las correlaciones de Specchia y Baldi (1979) y Pinto Moreira (2004) están basadas en datos experimentales de los propios autores, y aceptando que los mismos han sido regresionados adecuadamente para obtener la correlación, es cuestionable el valor de los propios datos, por lo que no serán considerados en la continuidad del análisis.

Para analizar la capacidad predictiva de las correlaciones retenidas se empleó la tercera herramienta mencionada en la sección II.3.2.2, consistente en comparar la predicción con una base de datos, lo más amplia posible. Esta base de datos corresponde al sistema

agua/aire (datos con N₂ como gas también se incorporaron) como fluidos y esferas como relleno. El conjunto de datos experimentales debe agruparse de acuerdo al régimen de flujo del sistema. Este requerimiento no es sencillo de satisfacer dado que los distintos autores emplean diferentes criterios para establecer el régimen de flujo. Teniendo en cuenta que algunos autores proponen correlaciones para dos regímenes (alta y baja interacción), se optó por dividir en dos grupos el conjunto de datos experimentales (RBI y RAI) empleando la correlación de Larachi y col. (1999, 1993) para identificar el régimen al cual pertenecen los ensayos de transferencia de calor. Dado que el cambio de régimen entre RBI y RAI no resulta perfectamente definido (suelen darse condiciones donde parte del lecho trabaja en RBI, la superior, y la inferior en RAI), se decidió tener en cuenta el régimen de transición (no considerado por esta correlación) incluyendo algunos resultados correspondientes a RAI pero cercanos a la frontera (hasta un 20% de la zona de transición) en ambos grupos.

Para RBI los datos retenidos son 128 y corresponden a los publicados en los trabajos de Hashimoto y col. (1976), Matsuura y col. (1979a), Crine (1982), Lamine y col. (1996), Borremans y col. (2003) y Mariani (2000). En estos trabajos la información disponible es completa y permite la comparación con las predicciones de las diferentes correlaciones. Se cubrieron las siguientes condiciones:

$$1.5 \leq d_p \text{ [mm]} \leq 6$$

$$15 \leq a$$

$$4.2 \leq Re_L \leq 90$$

$$0.0006 \leq u_L \text{ [m/s]} \leq 0.02$$

$$0.21 \leq Re_G \leq 300$$

La razón por la cual solo se tomaron datos de $a \geq 15$ se discutirá en el punto II.4.

Las seis correlaciones analizadas (Hashimoto y col., 1976; Matsuura y col., 1979a, Chu y Ng, 1985; Lamine y col., 1996; Mariani y col., 2001 y Babu y col., 2007) presentaron errores relativos promedio, definidos como,

$$\varepsilon_k = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|k_{er,i}^{pred} - k_{er,i}^{exp}|}{k_{er,i}^{exp}} \quad (II.38)$$

(siendo N el número de datos)

de entre 20 y 30 %, siendo las correlaciones de Hashimoto y col. (1976), Lamine y col. (1996) y Mariani y col. (2001), las que presentaban menores errores.

Para todas las correlaciones analizadas las distribuciones de errores distan de ser óptimas, presentándose tendencias a subestimar, en algunos casos, o sobreestimar en otros, los valores calculados respecto a los experimentales. Dado que los datos experimentales presentan una cierta dispersión, es esperable que todas las correlaciones arrojen un error relativamente apreciable. La complejidad del sistema y las diferencias entre los procedimientos experimentales y de regresión, analizados en secciones previas, hacían previsible que existiese esta dispersión. Considerando que estas diferencias no son altamente significativas, se retuvieron los resultados de diversas fuentes a efectos de generar una base de datos mucho mayor que la originada en cada trabajo individual.

Para el análisis de datos experimentales en RAI se retuvieron 221 datos publicados en los trabajos de Hashimoto y col. (1976), Matsuura y col. (1979a), Colli-Serrano (1993), Lamine y col. (1996) y Borremans y col. (2003). Los mismos cubren los siguientes rangos:

$$2.6 \leq d_p \text{ [mm]} \leq 6$$

$$15 \leq a$$

$$12 \leq Re_L \leq 450$$

$$0.0022 \leq u_L \text{ [m/s]} \leq 0.05$$

$$0.21 \leq Re_G \leq 350$$

Las cinco correlaciones analizadas fueron las de Hashimoto y col. (1976), Matsuura y col. (1979a), Lamine y col. (1996), Grosser y col. (1996) y Babu y col. (2007). Para este conjunto de correlaciones, la que conduce a la mejor predicción (menor error, 15.4%), con una distribución relativamente aceptable de errores positivos y negativos (140 y 79) es la propuesta por Lamine y col. (1996). Las otras correlaciones arrojan errores mucho mayores, entre 23 y 39 %, y/o una desviación extrema de errores positivos o negativos. Se debe destacar que los datos experimentales de Grosser y col. (1996) fueron retenidos en una primera instancia pero, dado que introducían errores muy importantes en todas las estimaciones y con algunos comportamientos marcadamente diferenciados respecto al otro conjunto de datos, se eliminaron.

II.3.2.2.e Análisis y discusión de estudios con otros fluidos y formas geométricas de las partículas

El análisis previo y las correlaciones propuestas se limitaron a sistemas con partículas esféricas y agua y aire como fluidos. Esta selección se basó en el volumen de la información experimental disponible, la cual está mayoritariamente restringida a dicho sistema. En este punto se discutirá la información experimental disponible para otros sistemas, donde se modifiquen ya sea alguno de los fluidos o la geometría de la partícula.

Estudios con fluidos diferentes a agua y aire

Como se desprende de la Tabla II.2 los únicos gases empleados en los estudios de transferencia de calor en RTB han sido aire y, eventualmente, N₂, en consecuencia, se puede concluir que prácticamente no se ha estudiado el impacto del tipo de gas. Atento a las conclusiones alcanzadas en el análisis de sistemas donde el gas empleado fue aire, y las correlaciones disponibles, se puede señalar que el empleo de otros gases no debería tener un impacto significativo y, como una primera aproximación, las correlaciones propuestas son un razonable punto de partida. Quizá la condición que ameritaría una profundización es el empleo de sistemas con altas presiones, donde la modificación de la densidad del gas pueda afectar la fluidodinámica, expresada a través de la retención de líquido y, en consecuencia, la conductividad térmica efectiva radial.

En algunos (escasos) estudios, se ha empleado un líquido con propiedades diferentes al agua. Sin embargo, en los tres casos cuya información está disponible (ver Tabla II.2) se utilizó una solución acuosa con el agregado de algún compuesto para modificar las propiedades termofísicas del agua y estudiar su influencia. No obstante este limitado número de estudios, en las correlaciones (ver Tabla II.3) normalmente, se ha adoptado $f=1$ (ecuación II.34), aunque no se hubiesen empleado diferentes fluidos en los estudios experimentales.

Hashimoto y col. (1976) utilizan una solución acuosa de glicerina, además de agua, como líquido. Los autores no atribuyen cambios significativos en el comportamiento del sistema a la variación de la viscosidad del líquido, y postulan una correlación, en la cual es $k_{er} \propto Pr_L^1$. Solamente aparece una modificación de segundo orden en el coeficiente b (ecuación II.34) que tiene en cuenta el tipo de fluido y las condiciones de operación del sistema, pero su impacto en la predicción de la conductividad térmica efectiva radial es bajo, salvo que se trabaje con valores muy altos de Re_L .

Lamine y col. (1996) emplearon agua y una solución al 40% de etilenglicol (ETG), lo que condujo a que variasen todas las propiedades (viscosidad, calor específico, conductividad y tensión superficial) de la fase líquida. En RAI los autores señalan que la conductividad térmica efectiva radial es mayor para el agua que para la solución de ETG, lo cual resulta lógico porque para esta última bajan la conductividad y el calor específico y aumenta la viscosidad. En este régimen (RAI) los autores proponen una correlación en la cual $k_{er} \propto Pr_L^{2/3}$. La observación del comportamiento del sistema para RBI es más compleja, ya que el cambio de las propiedades del fluido desplaza el límite entre RBI y RAI. La correlación propuesta postula $k_{er} \propto Pr_L^1$.

Uno de los trabajos donde se observa un énfasis particular en el estudio de las propiedades del fluido es el de Grosser y col. (1996). Los autores emplearon agua y soluciones acuosas de CMC a efectos de modificar esencialmente la viscosidad del líquido. Los resultados experimentales muestran que para un valor de $Pe_L (=Re_L Pr_L)$ constante, la conductividad térmica efectiva radial aumenta al disminuir la viscosidad del fluido. La correlación propuesta por los autores (ver Tabla II.3) tiene una dependencia muy baja con el Pr_L ($k_{er} \propto Pr_L^{0.2}$) que conduce a la relación $k_{er} \propto \mu_L^{-0.5}$. La correlación está propuesta para una sola zona de operación (RAI), y presenta diferencias cuantitativas apreciables con el resto de las correlaciones e información experimental disponible.

En resumen, se dispone de escasos trabajos con líquidos diferentes al agua, y en todos los casos mencionados en la Tabla II.2 se trata del agregado de aditivos al agua para cambiar, al menos, alguna propiedad. La dependencia de la conductividad térmica efectiva radial con las propiedades del líquido no es coincidente en las diferentes correlaciones originadas en estos estudios experimentales.

Entre los escasos datos conocidos con fluidos orgánicos se encuentra un trabajo reciente de Schildhauer y col. (2012) orientado al estudio de transferencia de calor en lechos con rellenos estructurados. Los autores emplearon Isopar-M (una mezcla de isoparafinas C13-C16) como líquido. A efectos de comparar el comportamiento de diferentes rellenos estructurados con un relleno de partículas estudiaron también un lecho con esferas de 0.9 mm en un tubo de 50 mm. Si bien se reportan valores de conductividad térmica efectiva radial y coeficiente de transferencia de calor en la pared, no se ha retenido este trabajo en la Tabla II.2 porque la cantidad de condiciones de trabajo estudiada es muy limitada, atento a que el objetivo central de los autores no fue estudiar el comportamiento de un lecho relleno de partículas al azar.

Este es un aspecto dentro de la temática de la transferencia de calor en RTB que requiere de estudios experimentales adicionales.

Estudios con diferentes formas geométricas de las partículas

En procesos en los cuales se utilizan RTB es frecuente el empleo de partículas con geometrías diferentes a la esférica, sin embargo, como se desprende de la Tabla II.1, el número de trabajos experimentales en los cuales se estudió la influencia de la geometría de la partícula sobre la transferencia de calor, y sobre la conductividad térmica efectiva radial en especial es escaso, ya que solo aparecen cuatro referencias a geometrías no esféricas. A partir de tres de los estudios experimentales se generaron correlaciones (Babu y col., 2007; Pinto Moreira, 2004; Specchia y Baldi, 1979), mientras que en el cuarto (Borremans y col., 2003) solo se reportan datos experimentales. En consecuencia, para los tres primeros se puede analizar los datos experimentales originales y la correlación generada por los propios autores.

Specchia y Baldi (1979) emplearon anillos (con $d_p = L_p$) además de esferas. Los valores de conductividad térmica efectiva radial obtenidos para anillos son sistemáticamente más altos que los obtenidos para las esferas, independientemente del tamaño de estas últimas. Incluso esta relación se cumple al comparar esferas de $d_p = 0.0129$ m con anillos de 0.006×0.006 m. Esta diferencia parece incrementarse algo al aumentar la velocidad de líquido. Estos autores proponen correlaciones únicas para esferas y anillos, apareciendo en la correlación de RAI un término que tiene en cuenta la forma del relleno. Para RBI la correlación no tiene en cuenta en forma explícita la geometría del relleno.

Pinto Moreira (2004) (Figura II.5) presenta la conductividad en función del caudal de gas para las tres geometrías empleadas (esferas, cilindros y paralelepípedos) y un único valor de caudal de líquido, cubriendo diferentes regímenes de flujo. Se observa que la conductividad aumenta al disminuir la esfericidad.

De acuerdo a los análisis previos, y dado que estas correlaciones no son adecuadas para esferas, no generan la confiabilidad suficiente como para ser recomendables para otras geometrías de relleno.

Babu y col. (2007) reportan el empleo de esferas y anillos Raschig de diferentes tamaños. No se presenta una comparación directa que permita inferir la incidencia de la geometría de la partícula. Los autores proponen una única correlación (en principio válida para cualquier geometría de la partícula). Señalan que en la correlación propuesta incorporan, además de las velocidades del gas y el líquido, el efecto del relleno (forma y tamaño) por medio del parámetro a_v (área específica del relleno). Esta afirmación no es consistente dado que en la correlación a_v está elevada a la potencia 0.008. Se verifica que una variación de 15 veces en el valor de a_v modifica sólo en un 2% el valor de la conductividad térmica efectiva radial. Los resultados presentados en este trabajo tampoco no permiten alcanzar una conclusión clara sobre el impacto de la geometría de partícula sobre la conductividad térmica efectiva radial. Por otra parte, la correlación propuesta por estos autores fue comparada con valores experimentales para esferas en la sección II.3.2.2 y no mostró una capacidad predictiva aceptable. En consecuencia, tampoco parece una opción adecuada para otras geometrías de partícula.

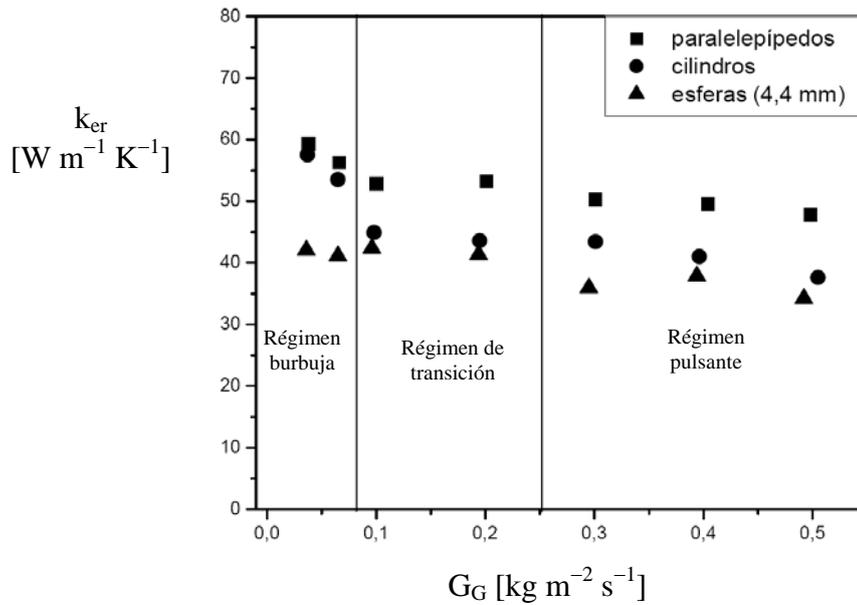


Figura II.5: k_{er} vs. G_G para diferentes formas de partícula (esferas, cilindros y paralelepípedos) con igual diámetro equivalente (diámetro de una esfera cuya relación volumen/superficie coincide con la de la partícula), $G_L=20 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$. (Pinto Moreira, 2004)

En resumen, respecto a la influencia de la geometría del relleno se puede señalar:

- Es muy escaso el número de trabajos en los cuales se ha analizado la influencia de la geometría del relleno sobre los parámetros de transferencia de calor (la conductividad térmica efectiva radial) en RTB.
- Para algunos rellenos, como partículas multilobulares, empleadas industrialmente en RTB, no se conoce ningún estudio sobre transferencia de calor.
- No es posible recomendar una correlación que resulte confiable para geometrías de relleno diferente a la esférica.

II.3.3 Coeficiente de transferencia de calor en la pared (Modelo bidimensional pseudohomogéneo)

En general, resulta más dificultoso estimar el coeficiente de transferencia de calor en la pared que la conductividad térmica efectiva. Esta dificultad radica, en buena medida, en el hecho de que este parámetro no describe un solo fenómeno, sino que engloba un conjunto de efectos relacionados con los cambios que se producen en el acomodamiento del relleno y el flujo de los fluidos en las cercanías de la pared. Dixon (2012) para sistemas monofásicos y Mariani y col. (2001) para RTB abordan una discusión en extenso a este respecto.

Por otro lado, h_w cobra importancia en el proceso global de transferencia de calor a bajas relaciones de aspecto. En caso contrario, la resistencia global a la transferencia de calor es dominada por lo que sucede en el centro del lecho, es decir, R_T/k_{er} . Por lo tanto,

para poder determinar h_w con una buena precisión deben emplearse relativamente bajos valores de a . Este aspecto no ha sido adecuadamente considerado en algunos de los estudios de la literatura que reportan valores de h_w .

II.3.3.1 Correlaciones propuestas

En primer lugar se presentarán expresiones propuestas por diferentes autores que tienen alguna similitud con las correlaciones de sistemas monofásicos. Aunque en esta instancia solo se pretende indicar la estructura de las correlaciones y los aspectos que las mismas incluyen, cuando corresponda, se adelantarán comentarios sobre ciertos aspectos que parecen inconsistentes.

Muroyama y col. (1977) presentan diferentes expresiones de acuerdo al valor del Reynolds del líquido:

Para $4 < Re_L (\mu_L/\mu_0) < 30$

$$Nu_w = \frac{d_p h_w}{k_L} = 0.012 Re_L^{1.7} Pr_L^{1/3} \quad (II.39a)$$

Para $30 \leq Re_L (\mu_L/\mu_0) < 200$

$$Nu_w = (d_p h_w/k_L) = 0.092 (Re_L/\bar{\epsilon} \beta_T)^{0.8} Pr_L^{1/3} \quad (II.39b)$$

donde μ_0 es la viscosidad del líquido a 15 °C.

Se observa en estas expresiones la significativa diferencia en la dependencia del coeficiente con el caudal de líquido, ya que pasa de 1.7 a un valor menor a 0.8. Se debe tener en cuenta que la saturación de líquido también aumenta con el caudal del mismo. Matsuura y col. (1979b) plantean un modelo que distingue cinco mecanismos a través de los cuales se produce la transferencia de calor en las inmediaciones de la pared, obteniendo la siguiente expresión:

$$h_w = h_{w0} + h_{wS} + \frac{1}{\frac{1}{h_{wT,L}} + \frac{1}{h_{wT,G}} + \frac{1}{h_w^*}} \quad (II.40)$$

donde los coeficientes de transferencia se corresponden con los siguientes mecanismos:

- 1.- Transferencia de calor a través de los puntos de contacto entre las partículas sólidas y la pared, h_{w0}
- 2.- Transferencia de calor a través del film de líquido existente alrededor de los puntos de contacto, h_{wS} .
- 3.- Transferencia de calor debida a la mezcla lateral de líquido, $h_{wT,L}$
- 4.- Transferencia de calor debida a la mezcla lateral de gas, $h_{wT,G}$.
- 5.- Transferencia de calor a través de la capa de fluido adyacente a la pared, h_w^*

Si bien el planteo mecanístico es razonable, resulta muy complejo obtener la dependencia de cada coeficiente con las condiciones de proceso, propiedades de los fluidos y características del relleno a partir del valor del único parámetro h_w que puede obtenerse a través de la regresión de los datos experimentales. Las expresiones de cada parámetro, presentadas por los autores, dependen en algunos casos del régimen de flujo, en otros del valor de la saturación y, además, varios de estos coeficientes toman valores numéricos para cada tamaño de partícula utilizado. Esto implica que hay una diferenciación en el cálculo del coeficiente para los regímenes de alta y baja interacción. Para el régimen de baja interacción se realiza una idealización de la situación física, postulando que no existe líquido sobre la pared del lecho excepto en los puntos de contacto partícula-pared y se supone, adicionalmente, que la cantidad del mismo se incrementa conforme lo hace la saturación líquida. En función de esta idealización resulta que el aporte del mecanismo 3 es nulo en dicho régimen, y las contribuciones de los mecanismos 4 y 5 son funciones del número de Reynolds del gas y se estiman a través de correlaciones existentes en la bibliografía. Por otra parte, como la contribución del mecanismo 1 no depende de los caudales de gas y líquido, el único aporte relevante es el del mecanismo 2 y los autores lo correlacionan en función de la saturación dinámica de líquido.

La idealización realizada por Matsuura y col. (1979b) para el régimen de baja interacción parece no tener demasiado fundamento y, adicionalmente, resulta contradictoria. En el régimen *trickle* (RBI) pueden alcanzarse valores significativos de saturación líquida, con lo cual debería verificarse una muy mala distribución del mismo para asumir que en la zona cercana a la pared no hay líquido. Los resultados experimentales de Weekman y Myers (1964) y observaciones visuales realizadas en el grupo de trabajo indican que, para un lecho definido, aunque la distribución radial de líquido depende de los caudales gaseoso y líquido, siempre en la zona cercana a la pared el flujo de líquido es alto. Asimismo, en especial a bajas relaciones de aspecto se ha verificado que existe una mala distribución de líquido, pero en el sentido opuesto a la hipótesis planteada por Matsuura y col. (1979b), ya que una fracción significativa del líquido tiende a circular por la zona cercana a la pared (Mariani y col., 2005).

Specchia y Baldi (1979) indican que los valores de h_w en flujo bifásico son, al menos, un orden de magnitud mayores que los correspondientes para el flujo de gas únicamente, atribuyendo esta diferencia a la presencia de una película líquida sobre la pared. De esta forma, postulan que el coeficiente de transferencia en la pared depende de la velocidad intersticial de líquido. Esta explicación es contrapuesta a la señalada por Matsuura y col. (1979b), y resulta físicamente más lógica. Aunque Specchia y Baldi (1979) realizan un análisis cualitativo de la posible influencia del gas, no la expresan en forma mecanística ni a través de su expresión, que para el régimen de baja interacción incluye la evaluación de la saturación de líquido, resultando:

$$Nu_w = (d_e h_w / k_L) = 0.057 (Re_L / \bar{\epsilon} \beta_T)^{0.89} Pr_L^{1/3} \quad (II.41)$$

donde d_e es el diámetro equivalente definido como el diámetro de una esfera cuya superficie externa coincide con la de la partícula.

Para el régimen de alta interacción obtienen valores aproximadamente constantes del coeficiente de transferencia de calor en la pared y sugieren emplear:

$$h_w = 2100 \quad [W m^{-2} \text{ } ^\circ C^{-1}] \quad (II.42)$$

Lamine y col. (1996) proponen una expresión empírica, de tipo dimensional, válida solamente para el régimen de alta interacción,

$$h_w = 318.0 \beta_T G_L \quad [W m^{-2} \text{ } ^\circ C^{-1}] \quad (II.43)$$

Mariani y col (2001) proponen la siguiente expresión, válida para el régimen de baja interacción:

$$Nu_w = Nu_{w0} + 0.471 Re_L^{0.65} Pr_L^{1/3}, \quad a > 15, Re_L < 40 \quad (II.44)$$

Nu_{w0} es el coeficiente de transferencia de calor estanco y se propone en Mariani (2000) un procedimiento numérico para su estimación. Para pastillas esféricas con a en el intervalo $9 < a < 34$ se puede aproximar Nu_{w0} , como:

$$Nu_{w0} = \frac{0.506}{0.28 + 1/a} \quad (II.45)$$

Pinto Moreira (2004) propone una única correlación para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor en la pared, sin indicar que sea aplicable sólo a un régimen determinado. Su expresión es:

$$Nu_w = (h_w \cdot d_e / k_L) = 0.29 (Re_L / (\varphi \cdot \beta_T))^{0.77} (L / d_T)^{-0.32} \quad (II.46)$$

donde d_e es el diámetro equivalente definido como el diámetro de una esfera cuyo volumen coincida con el de la partícula y φ es la esfericidad, $\varphi = 6 V_p / (d_e S_p)$.

Del mismo modo que la conductividad térmica efectiva radial, se observa que incluye una dependencia inversa del coeficiente de transferencia de calor con la longitud de la sección de transferencia de calor (L).

Correlaciones basadas en ANN (Artificial Neural Network)

Consideraciones generales acerca de correlaciones basadas en ANN han sido realizadas en la revisión de la conductividad térmica efectiva radial. Respecto al coeficiente de transferencia de calor en la pared estas consideraciones generales siguen siendo válidas. La correlación propuesta por Larachi y col. (2003) para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor en la pared se encuentra en las fuentes mencionadas previamente (Larachi y col., 2003).

II.3.3.2 Análisis de la información experimental disponible y correlaciones propuestas para el coeficiente de transferencia de calor en la pared

Al igual que en la sección II.3.2.2, uno de los objetivos propuestos fue intentar determinar el impacto de las variables geométricas y operativas, en este caso sobre el coeficiente de transferencia de calor en la pared, y a través de esta vía analizar la validez de las diferentes correlaciones. Para alcanzar este objetivo se emplearán las mismas

herramientas que en la sección II.3.2.2. Sin embargo, es necesario discutir previamente acerca de la cantidad y calidad de la información experimental disponible.

El volumen de información referido a valores experimentales del coeficiente de transferencia de calor en la pared es mucho menor que para la conductividad térmica efectiva radial. Esto se debe a que una de las técnicas experimentales, empleo de un lecho adiabático (ver sección II.1.b), permite calcular la conductividad pero no el coeficiente. En otros casos hay autores que, aunque la técnica experimental podría permitirlo, no reportan valores del coeficiente (Borremans y col., 2003, Babu y col., 2007). En este último conjunto se ubica parcialmente la información reportada por Lamine y col. (1996). Estos autores emplearon dos relaciones de aspecto en sus estudios experimentales, 16.6 y 50. En el caso de la relación de aspecto más alta, 50, Lamine y col. (1996) señalan que la transferencia de calor puede describirse correctamente empleando un único parámetro: la conductividad térmica efectiva radial. La ecuación (II.42), tomada de su trabajo, corresponde a la relación de aspecto más baja, 16.6, y es válida solamente para el régimen de alta interacción. Como se puntualizó previamente el coeficiente de transferencia de calor en la pared tiene un peso mayor en el proceso global de transferencia de calor para las menores relaciones de aspecto. En consecuencia, para alcanzar una buena determinación de este coeficiente, debe tener una importancia significativa, razón por la cual en lechos rellenos con flujo monofásico se ha llegado a emplear bajas relaciones de aspecto: por ejemplo Dixon (1988b) cubre, para esferas, relaciones de aspecto entre 5.9 y 11.9, mientras que Borkink y Westerterp (1992) cubren relaciones de aspecto entre 6.93 y 26.75. Esta situación tiene un marcado contraste con estudios en sistemas con dos fases fluidas (ver Tabla II.1). En estos sistemas sólo en un caso se analizan hasta cuatro relaciones de aspecto, siendo tres de ellas relativamente bajas a muy bajas (Mariani y col., 2001).

Teniendo en cuenta este contexto se analizarán las correlaciones disponibles.

Dentro de las correlaciones específicas para RAI, cuyo número es escaso, la dependencia del coeficiente con el caudal de líquido (teniendo en cuenta que la retención aumenta, pero no fuertemente, con el caudal de líquido) es nula para Specchia y Baldi (1979) (estrictamente estos autores indican un valor del coeficiente pero no una correlación formal), es algo menor a 0.8 para Muroyama y col. (1977) y es mayor que uno para Lamine y col. (1996). Además de esta dispersión en la dependencia con el caudal de líquido, se debe recordar que la correlación de Lamine y col. (1996) es solo válida para las condiciones de trabajo de los propios autores. En resumen, no parece razonable adoptar una correlación como "recomendable" para RAI.

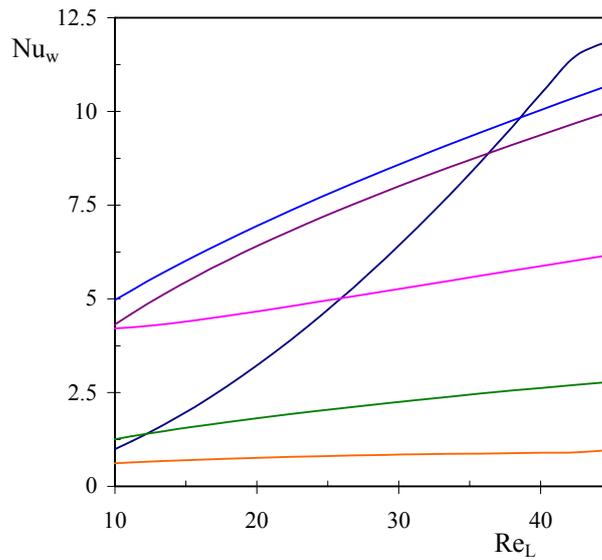
Para RBI, donde hay un mayor número de correlaciones, se analizó el comportamiento cualitativo y cuantitativo al modificar diferentes variables, como caudal de líquido, de gas, diámetro de tubo y diámetro de partícula. Se consideró un sistema con partículas esféricas y tomando agua y aire como fluidos, ya que se corresponde con la situación en la cual se han obtenido mayoritariamente los datos experimentales.

En la Figura II.6 se compara la predicción de las correlaciones mencionadas previamente, para valores constantes de caudal de gas y condiciones geométricas, y cubriendo un rango de caudales de líquido. En la Figura II.7 se realiza una comparación similar, pero para un valor constante del caudal de líquido y variando el caudal de gas.

La conclusión inmediata que se desprende de ambas Figuras es la fuerte discrepancia entre las predicciones de las diferentes correlaciones. Se observa que en todos los casos el coeficiente aumenta al aumentar el caudal de líquido, aunque la variación es muy diferente de acuerdo a la correlación empleada. Respecto al impacto del caudal de gas, su influencia es nula o muy débil sobre el coeficiente para la mayor parte de las correlaciones, salvo para la propuesta por Larachi y col. (2003). Las correlaciones de

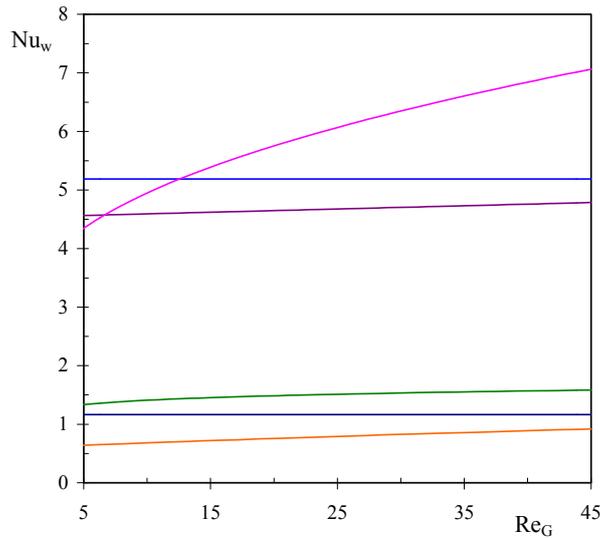
Matsuura y col. (1979b) y Pinto Moreira (2004) conducen a valores muy bajos del coeficiente en cualquiera de las condiciones analizadas, mientras que la correlación de Muroyama y col. (1977) presenta una variación muy importante del coeficiente con el caudal de líquido.

A los efectos de determinar la consistencia de las correlaciones disponibles se analizó su respuesta ante modificaciones en d_p y d_T . Con este fin, la herramienta que permite establecer un criterio comparativo es analizar el comportamiento de las correlaciones del coeficiente para flujo monofásico. En este caso está aceptado, al menos cualitativamente y con razonable sustento físico, que h_w es poco sensible al valor de d_T , aumenta ligeramente con d_T para un dado d_p , especialmente para relaciones de aspecto medianas, pero tiende a amortiguarse la variación al aumentar la relación de aspecto.



	Muroyama y col. (1977)		Matsuura y col. (1979b)		Specchia y Baldi (1979)
	Mariani y col. (2001)		Larachi y col. (2003)		Pinto Moreira (2004)

Figura II.6: Comparación de valores de coeficiente de transferencia de calor en la pared evaluados a partir de diferentes correlaciones. Condiciones: fluidos aire y agua; $Re_G=4.3$; partículas esféricas de $d_p=0.003$ m; $d_T=0.00514$



	Muroyama y col. (1977)		Matsuura y col. (1979b)		Specchia y Baldi (1979)
	Mariani y col. (2001)		Larachi y col. (2003)		Pinto Moreira (2004)

Figura II.7: Comparación de valores de coeficiente de transferencia de calor en la pared evaluados a partir de diferentes correlaciones. Condiciones: fluidos aire y agua; $Re_L=10.9$; partículas esféricas de $d_p=0.003$ m; $d_T=0.00514$

El impacto del diámetro de partícula para sistemas con flujo monofásico se expresa como (ver sección I.4.2.4):

$$h_{wF} \propto f_p(d_p) \cdot d_p^{(b-1)} \quad \text{donde } b \text{ es el coeficiente al cual está elevado el } Re$$

La funcionalidad de f_p con d_p depende de la correlación seleccionada. En muchos casos f_p es independiente de d_p . Incluso, cuando tiene alguna dependencia, en ningún caso se modifica la tendencia general: h_{wF} disminuye cuando d_p aumenta, ya que generalmente $b < 1$. Una excepción es la correlación propuesta por de Wasch y Froment (1972), donde h_{wF} es independiente de d_p . Más allá de los cuestionamientos a las correlaciones del coeficiente de pared (Dixon, 2012; Tsotsas y Schlunder, 1990), la funcionalidad descrita: disminución de h_{wF} al aumentar d_p , puede considerarse generalizada y aceptable. Teniendo presente esta situación se analizará el comportamiento de las correlaciones propuestas para RTB.

En la correlación de Muroyama y col (1977) h_w es independiente de d_T , verificándose una relación $h_w \propto d_p^{0.7}$ para $Re_L < 30$.

En la correlación de Specchia y Baldi (1979) para RBI, h_w también es independiente de d_T , y se incrementa al aumentar d_p . Se debe recordar que la saturación β_T , aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

La correlación de Matsuura y col. (1979b) no tiene un comportamiento claramente identificable, porque depende fuertemente de las condiciones de trabajo.

De acuerdo a la correlación de Mariani y col. (2001), h_w es independiente de d_T y aumenta al disminuir d_p , en acuerdo con las observaciones de flujo monofásico.

La correlación de Larachi y col. (2003) tiene un comportamiento totalmente errático ante variaciones en d_T y d_p , sin posibilidad de una explicación física consistente, por tratarse del tipo ANN.

De acuerdo a la correlación de Pinto Moreira (2004) h_w aumenta significativamente al aumentar d_T , y este comportamiento no se atenúa al incrementarse d_T . Asimismo, se verifica que el coeficiente aumenta con el incremento de d_p .

Este análisis sugiere que las correlaciones disponibles, con excepción de la de Mariani y col. (2001), no presentan, ateniéndose a la dependencia observada en sistemas con flujo monofásico, una dependencia consistente del coeficiente de transferencia de calor en la pared con las variables geométricas, d_T y d_p , lo que las torna poco confiables a los fines predictivos. Si bien un sistema con flujo bifásico presenta una mayor complejidad, por la influencia del comportamiento fluidodinámico, no resulta esperable un comportamiento cualitativamente tan diferente respecto al flujo monofásico.

Las otras herramientas mencionadas previamente, que se pueden utilizar para determinar la consistencia de una correlación, requieren la utilización de la información experimental disponible. De acuerdo al análisis realizado respecto a la cantidad, y calidad de la información experimental es evidente que la misma es sustancialmente menor para el coeficiente de transferencia de calor en la pared que para la conductividad térmica efectiva radial. A pesar de esta situación, se pudo obtener una base de datos relativamente amplia (142 datos experimentales) para el sistema agua/aire con partículas esféricas en RBI. Sin embargo, la dispersión de datos experimentales resulta muy significativa como para esperar un ajuste razonable con las correlaciones disponibles, y poder avanzar en una discriminación entre las mismas. Por ejemplo, al comparar la predicción de la correlación de Mariani y col. (2001) con el banco de datos experimentales el error es apreciable, pero la distribución de los mismos (cantidad de errores positivos y negativos) no tiene una tendencia marcada, lo que evidencia en cierta forma la dispersión de la base de datos experimentales.

En este contexto, la correlación de Mariani y col. (2001) aparece como una herramienta predictiva razonable, atento a la consistencia en cuanto a la dependencia de las variables geométricas y el rango de relaciones de aspecto empleado para la obtención de datos experimentales sobre los cuales se basó la obtención de la correlación.

La posibilidad de disponer datos experimentales y correlaciones aceptables para otras geometrías de partícula y/u otros fluidos, esencialmente líquido, son obviamente muy bajas teniendo en cuenta las conclusiones que se desprenden del análisis previo para el sistema más estudiado, con partículas esféricas y aire y agua como fluidos.

II.4 MODELOS ALTERNATIVOS: MODELOS DE DOS ZONAS PARA BAJAS RELACIONES DE ASPECTO

Como se señaló previamente, el peso relativo del coeficiente de transferencia de calor en la pared, y por lo tanto la posibilidad de obtener valores experimentales confiables, se incrementa al disminuir la relación de aspecto. Teniendo en cuenta esto, Mariani y col. (2003b) llevaron a cabo experimentos con lechos de esferas a bajas ($a=8.2/4.7$) y altas ($a=17.2/34.3$) relaciones de aspecto. Los valores obtenidos a bajas relaciones de aspecto ($a=8.2/4.7$) para h_w y, hasta cierto grado también para k_{er} , se apartan significativamente de las tendencias obtenidas para altos valores de a (17.2/34.3).

Mariani y col. (2003b) determinaron que el comportamiento observado para h_w y k_{er} a bajos valores de a se debe a que el modelo bidimensional pseudohomogéneo no resulta adecuado estas condiciones. Los autores señalaron que es la hipótesis de distribución uniforme de líquido la que falla a bajas relaciones de aspecto, ya que la presencia de una capa de partículas altamente ordenada en las cercanías de la pared origina altos valores de porosidad (hasta aproximadamente un radio de partícula, Mariani y col., 2009c) y, consecuentemente, se alcanzan mayores velocidades de líquido en dicha zona que en el centro del lecho. Como resultado, cuando $a=5$ aproximadamente el 50% del líquido puede fluir por la zona de pared.

Mariani y col. (2003b) dividieron la resistencia térmica cercana a la pared en una resistencia asociada a una película de líquido en la pared ($h_{w,w}$) y una segunda resistencia (h_I) a un radio de partícula desde la pared, la cual se vincula con la fuerte restricción geométrica a la lateralización de líquido en esta región. Para la zona central (luego de un radio de partícula) el comportamiento térmico es modelado de la misma forma que en el modelo bidimensional pseudohomogéneo, considerando una conductividad térmica efectiva radial. En conjunto, estas ideas dan lugar a la formulación de un modelo de dos zonas para representar la transferencia de calor radial en RTB, como se esquematiza en la Figura II.8.

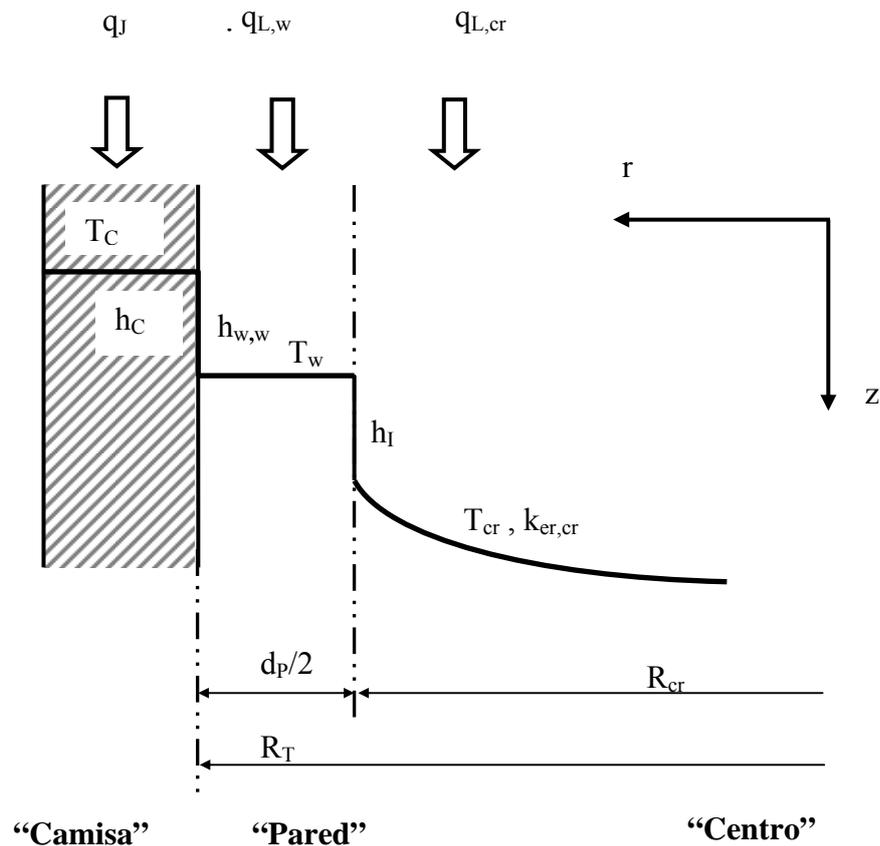


Figura II.8: Esquema representativo del modelo de dos zonas (Mariani y col., 2003)

Mariani y col. (2003) reanalizaron la información experimental ajustando h_I y k_{er} , de acuerdo con este modelo y consiguieron una adecuada interpretación de los resultados experimentales, presentando los parámetros mencionados una tendencia completamente

razonable con las condiciones operativas para el rango completo de relaciones de aspecto estudiadas.

Esta alternativa de tratamiento de la transferencia de calor en un lecho con flujo bifásico abre una perspectiva de interés para alcanzar mayor consistencia en el tratamiento del tema, pero requiere de estudios adicionales para predecir los parámetros del modelo en condiciones de trabajo diferentes de las ya empleadas por Mariani y col. (2003). Es de destacar que esta aproximación ha sido utilizada también, en forma satisfactoria, para modelar la transferencia de calor radial en lechos rellenos con una única fase fluida (Asensio y col., 2014).

II.5 CONCLUSIONES

El objetivo de este Capítulo estuvo centrado en el análisis crítico de los trabajos disponibles en la bibliografía acerca de la transferencia de calor entre un lecho relleno con flujo bifásico descendente (sistema *trickle-bed*) y un medio externo.

Dentro de las alternativas experimentales, la utilizada mayoritariamente ha sido el empleo de un tubo cilíndrico, rodeado con una camisa por la que circula un fluido refrigerante o calefaccionante o una fuente de flujo de calor constante en la pared del recipiente. Un sistema alternativo consiste en un lecho adiabático y una alimentación con fluidos a diferentes temperaturas. Este sistema permite alcanzar información sólo acerca de la transferencia de calor en el interior del lecho. Los fluidos utilizados han sido mayoritariamente agua y aire en condiciones de presión atmosférica. El empleo de líquidos orgánicos y condiciones de trabajo más cercanas a muchos procesos industriales, altas temperaturas y especialmente altas presiones, es una falencia dentro de la información experimental disponible. Por otra parte, mayoritariamente se han empleado partículas esféricas, existiendo escasa información sobre partículas cilíndricas; no se conocen estudios con partículas multilobulares, que suelen emplearse frecuentemente en RTB industriales.

A pesar de las diferentes alternativas experimentales, generalmente se ha empleado el modelo bidimensional pseudohomogéneo para la interpretación de los datos experimentales. De esta forma, surgen dos parámetros que determinan la capacidad de transferencia de calor del lecho: la conductividad térmica efectiva radial, k_{er} , y el coeficiente de transferencia de calor en la pared, h_w . El planteo básico de este modelo se basa en asumir una distribución radial y angular uniforme de ambos fluidos, gas y líquido. Mariani y col. (2003b) plantearon que a bajas relaciones de aspecto no resulta adecuado asumir una distribución radial uniforme y postularon un modelo de dos zonas, que permite una mejor interpretación de los datos experimentales a relaciones de aspecto medias y bajas. Su implementación requiere un conocimiento más detallado de la fluidodinámica del sistema, especialmente la distribución radial de líquido, pero constituye una herramienta de interés para el estudio de la transferencia de calor en estas condiciones geométricas.

Las correlaciones disponibles en la bibliografía para k_{er} y h_w se analizaron empleando tres herramientas: determinar si la predicción de la correlación analizada respecto a la modificación de una variable, especialmente geométrica u operativa, es consistente cualitativamente con la tendencia general de los datos experimentales; apelar a la similitud del sistema con lechos rellenos con flujo monofásico, donde la información acumulada es mucho mayor y, finalmente, comparar la predicción de las correlaciones con datos experimentales disponibles, para lo cual se buscó generar una base de datos,

lo más amplia posible, tratando de verificar, hasta donde la información publicada lo permite, la consistencia de los mismos. Dada la información experimental disponible esta base sólo contiene datos para partículas esféricas y empleando agua y aire como fluidos. Teniendo en cuenta la propuesta de diversos autores, la información se dividió desde el punto de vista fluidodinámico en datos correspondientes a régimen de baja interacción (RBI) y régimen de alta interacción (RAI).

Se descartaron algunas de las correlaciones disponibles al constatar que ante variaciones en las variables operativas o geométricas las mismas presentan respuestas inconsistentes o que carecen de una justificación concienzuda. Se llevó a cabo una comparación cuantitativa entre las predicciones de las correlaciones retenidas y los valores de los datos experimentales generados. Se verificó que para RBI algunas de ellas (Lamine y col., 1996; Mariani y col., 2001) presentan un aceptable ajuste, mientras que para RAI sólo la correlación de Lamine y col. (1996) presenta, en promedio, una estimación razonable de los datos experimentales.

Para h_w el número de correlaciones y datos experimentales disponibles, es mucho menor que para k_{er} . Además, al utilizar las correlaciones disponibles para una dada condición geométrica y operativa, los valores calculados de h_w presentan diferencias notables. El análisis de la influencia de las variables geométricas y operativas y la comparación con el comportamiento de un sistema con flujo monofásico permitió detectar la inconsistencia de algunas de las correlaciones propuestas. Pero la posibilidad de seleccionar alguna de las correlaciones existentes empleando la base de datos experimentales de h_w , no se pudo alcanzar, porque la propia base de datos presenta una dispersión muy grande. La única correlación que aparece con una consistencia razonable es la propuesta por Mariani y col. (2001) aunque, como se indicó no fue posible comparar sus predicciones con una base de datos experimentales amplia. Estos resultados y conclusiones para h_w están en consonancia con los alcanzados por Dixon (2012) en su trabajo de revisión para lechos rellenos con flujo monofásico, pero en este caso, adicionando la complejidad que implica la existencia de dos fases fluidas y su fluidodinámica.

La posibilidad de alcanzar herramientas de mayor confiabilidad para la predicción de la capacidad de transferencia de calor en RTB requiere esfuerzos en diferentes caminos. Por una parte, estudios experimentales adicionales, particularmente cubriendo geometrías de partículas y líquidos no estudiados. Por otro lado profundizar el empleo del modelo de dos zonas, especialmente en bajas y medias relaciones de aspecto, para lo cual el conocimiento del comportamiento fluidodinámico es de gran importancia. En este sentido, estudios recientes con partículas con geometrías diferentes a la esférica serán de utilidad. Finalmente, un camino recorrido en sistemas con flujo monofásico, que debería explorarse en sistemas con flujo bifásico, es la utilización de coeficientes globales de transferencia de calor. Si bien con los mismos no se puede alcanzar una descripción detallada del comportamiento térmico del interior del lecho, permiten englobar un conjunto de fenómenos de gran complejidad y generar un procedimiento sencillo para evaluar la capacidad global de transferencia de calor de un lecho.

Capítulo III

Labor experimental

Capítulo III. Labor experimental

En este Capítulo se realiza una descripción del equipo experimental utilizado para realizar las medidas de transferencia de calor en un lecho relleno con flujo descendente de líquido y gas, y de los diferentes componentes que forman parte del mismo. También se indica el procedimiento empleado para realizar los ensayos, destacando la importancia de la sistematicidad en la realización de los mismos.

III.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

En referencia a las alternativas de equipos experimentales empleados para estudios de transferencia de calor en lechos rellenos con flujo bifásico descendente (sección II.1), la opción implementada en el presente trabajo consiste en un lecho cilíndrico con transferencia de calor radial a través de las paredes. Se emplea un tubo cilíndrico conteniendo las pastillas de relleno y por el cual circulan los fluidos de ensayo a ser calentados. El mismo está provisto de una camisa calefactora externa por la cual circula agua caliente a elevada velocidad. La variable a medir es el perfil de temperatura dentro del lecho en una única posición axial, sobre la placa soporte del mismo. La ventaja que presenta este esquema es que gracias a un sistema de calefacción operable por “secciones” puede variarse la longitud activa del lecho (habilitada para el intercambio térmico), circunstancia que permite finalmente medir perfiles radiales de temperatura en distintas posiciones axiales, sin introducir sensores dentro del lecho a distintas alturas, que perturbarían el flujo de los fluidos. El lecho se divide en tres secciones, y la camisa calefactora puede operarse para todas las secciones en conjunto o para cada una individualmente.

Los ensayos de transferencia de calor se realizan calentando los fluidos de ensayo (aire y agua) que circulan a través del tubo interno de un lecho relleno encamisado. Las experiencias fueron concebidas considerando:

- ✓ El equipo operando en régimen de baja interacción o *trickle* (goteo) y en régimen de alta interacción, con la consecuente selección de los caudales de gas y de líquido.
- ✓ Una temperatura del fluido calefactor constante, para lo que se utiliza un circuito cerrado de calefacción que permite hacer circular un caudal suficientemente alto de agua “caliente” a través de la camisa.

La información que se desea obtener de cada ensayo de transferencia de calor es la siguiente:

- ✓ Temperatura de entrada de los fluidos de proceso a la zona de intercambio térmico.
- ✓ Temperatura de la pared a la entrada y a la salida de la zona de intercambio térmico.

- ✓ Distribución radial de temperatura para diferentes longitudes de la zona de intercambio térmico.
- ✓ Temperatura media (mezclado de taza) del líquido para diferentes longitudes de la zona de intercambio térmico.
- ✓ Medida de los caudales de gas y de líquido.
- ✓ Temperatura del fluido calefactor a la entrada y a la salida de la zona de intercambio térmico.

El equipo experimental puede considerarse dividido en tres partes, cada una de las cuales se esquematiza en la Figura III.1 y serán descritas en detalle en los siguientes apartados.

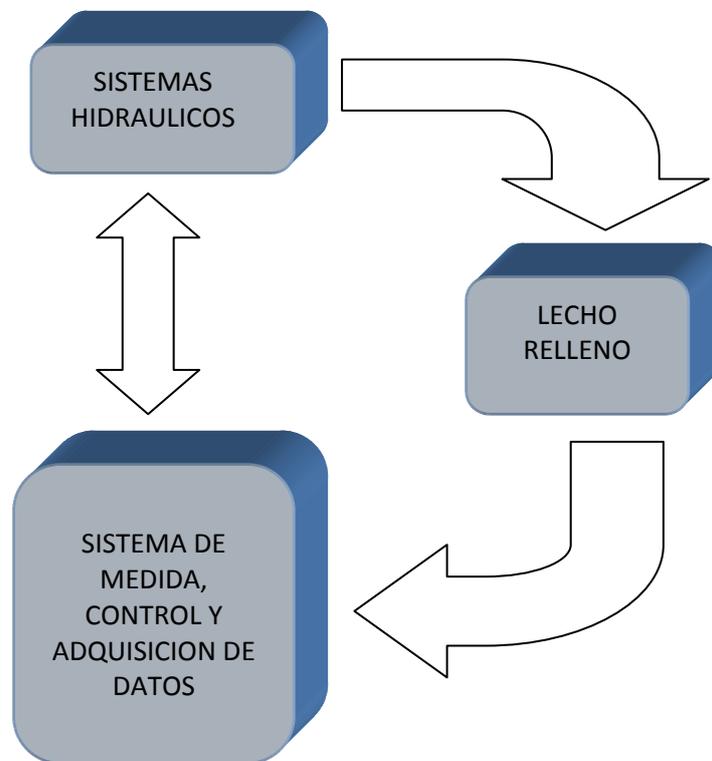


Figura III.1: Diagrama de bloques representativo del equipo experimental

III.1.1 Lecho relleno

En Mariani (2000) se determinó, a partir de un detallado diseño térmico de este sistema, el número de secciones a emplear y la longitud de las mismas, resultando un lecho dividido en tres secciones, la inferior de 30 cm, la intermedia de 20 cm y la superior de 40 cm.

Además se estimó conveniente adicionar una sección previa al ingreso de los fluidos a la zona de ensayo. Esta sección, denominada de uniformización, persigue la finalidad de eliminar una eventual diferencia de temperatura entre las fases y lograr una distribución uniforme del líquido.

Así resultó un lecho conformado por cuatro secciones de caño de bronce unidas por bridas; tres de las cuales son encamisadas con calefacción individual y una sección superior sin calefacción. La entrada de los fluidos se produce a través del cabezal superior que contiene la placa distribuidora y la salida a través del cabezal inferior que cuenta con la placa perforada que soporta el lecho. (ver Figura III.2)

En la siguiente Tabla se resumen las longitudes de las distintas secciones (véase la Figura III.2):

Cabezal de entrada	25 cm
Sección de uniformización	40 cm (sin camisa).
Sección superior	40 cm (encamisada)
Sección intermedia	20 cm (encamisada)
Sección inferior	30 cm (encamisada)
Cabezal de salida	25 cm
Total	180 cm

Diámetro nominal del lecho (tubo interno): 2"

Diámetro nominal de la camisa calefactora (tubo externo): 3"

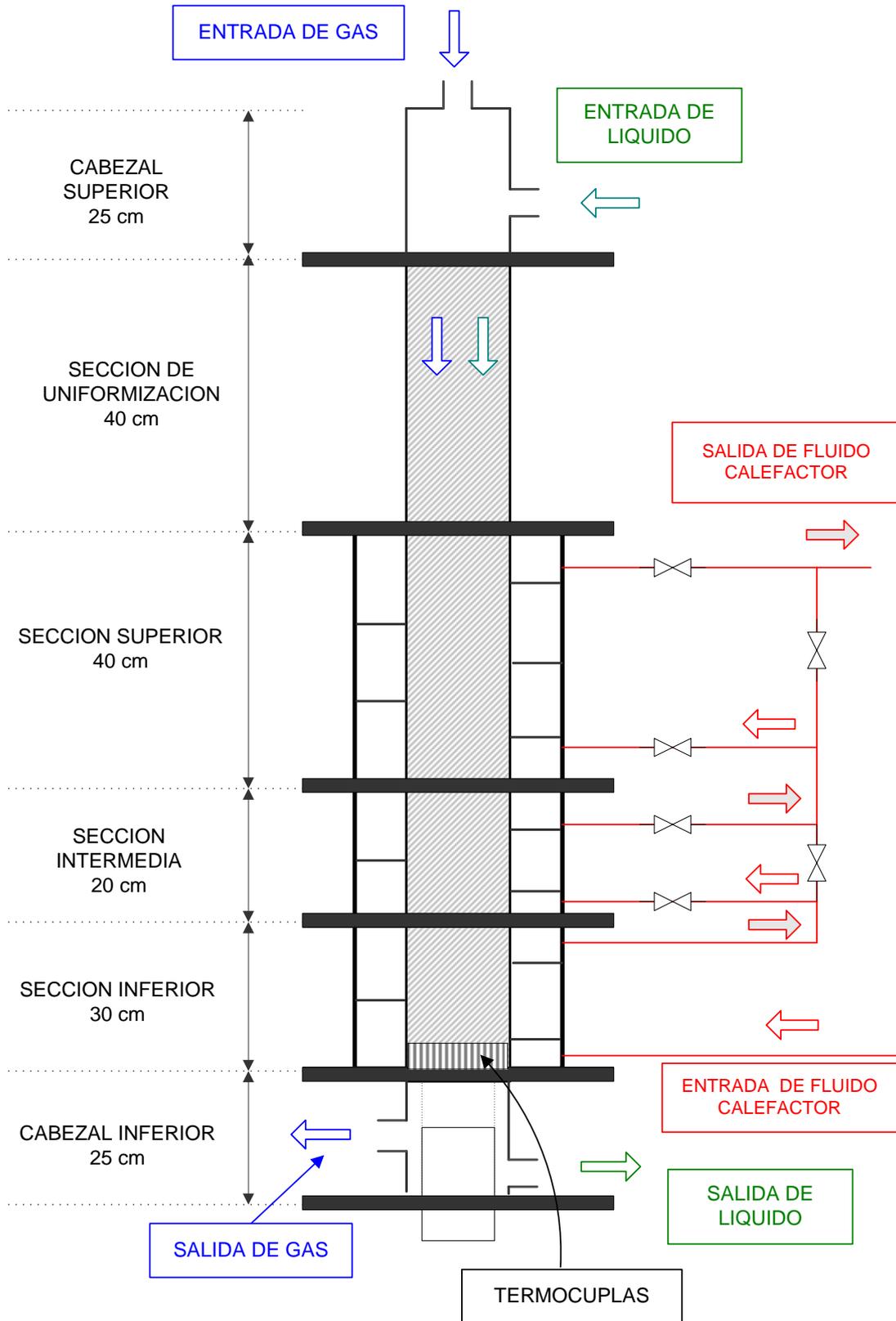


Figura III.2: Esquema representativo del lecho relleno

III.1.1.1 Cabezal de entrada

El cabezal de entrada recibe la alimentación de líquido y gas al lecho, y paralelamente permite la instalación de la placa distribuidora de líquido y gas.

Placa distribuidora

El ingreso de los fluidos al lecho se produce a través de la placa distribuidora de líquido y gas, cuya finalidad es lograr una distribución uniforme de los fluidos a través del lecho, requisito indispensable habida cuenta del modelo de flujo pistón a utilizar al momento de analizar los datos experimentales.

La placa está constituida por boquillas de entrada de líquido y tubos elevados para el ingreso de gas (véase la Figura III.3). Durante la operación el líquido desarrolla cierta altura sobre la placa que le permite vencer la pérdida de carga a través de las boquillas.

La placa distribuidora cuenta con nueve boquillas de entrada para el líquido y con ocho tubos para el ingreso del gas ubicados de acuerdo a la Figura III.3 El diámetro interno de los orificios de pasaje del líquido es de 1.5 mm. Los tubos de entrada de gas tienen un diámetro nominal de 1/4" (diámetro interno de 4mm).

Información sobre el diseño de la misma puede consultarse en Mariani (2000).

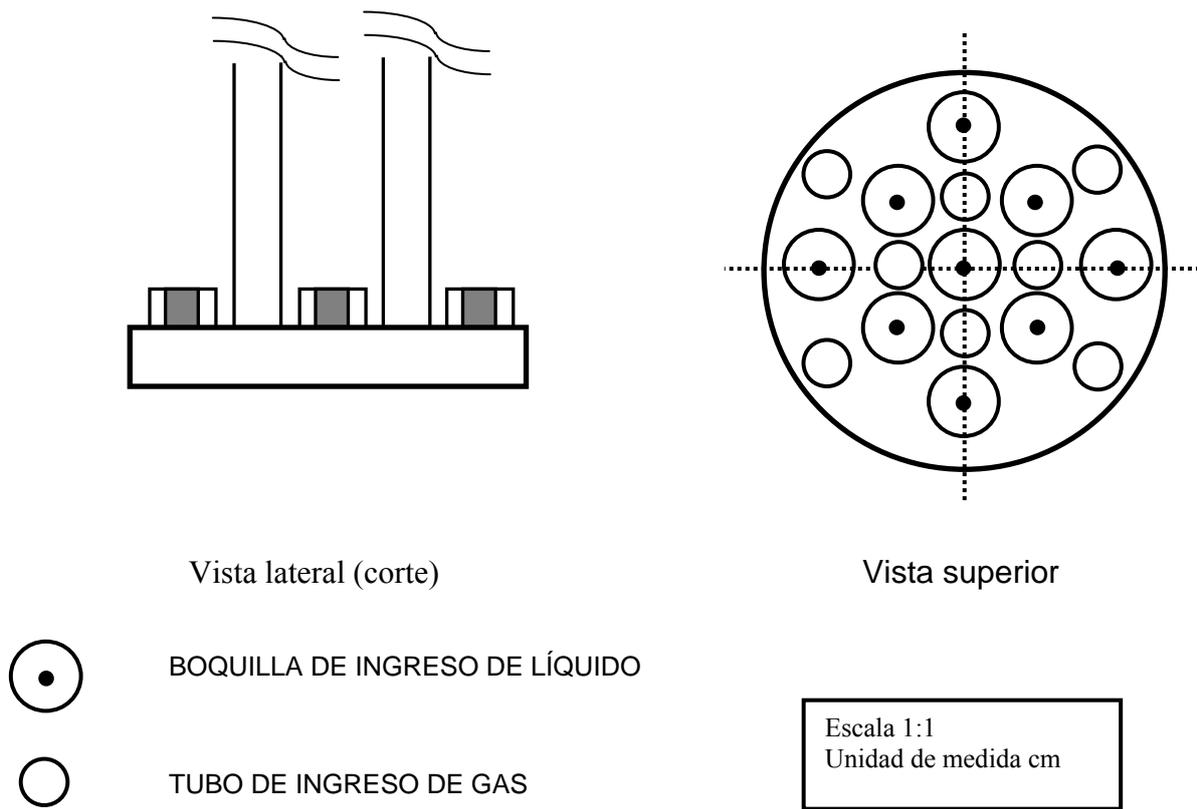


Figura III.3. Esquema de la placa distribuidora de líquido y gas

III.1.1.2 Cabezal inferior

Este cabezal posee las salidas para el gas y el líquido que fluyen a través del lecho. La salida del líquido está ubicada de forma tal de permitir la acumulación del mismo en el fondo para facilitar la medida de la temperatura de mezcla del líquido que abandona el lecho.

El cabezal inferior cuenta con un sistema de conectores con unión a través de virolas de teflón para permitir la entrada de cada termocupla al lecho sin pérdidas de fluidos. Entre el cabezal de salida y la sección inferior se ubica la placa soporte del lecho.

Placa soporte del lecho

La placa perforada soporte del lecho provee el medio físico para sostener las pastillas y a su vez permitir la salida de los fluidos de proceso. En la misma se ubican distribuidas convenientemente las vainas que alojan las termocuplas destinadas a medir el perfil radial de temperatura (véase la sección III.1.2). Cuenta además con una malla metálica de entramado muy fino construida en acero inoxidable dispuesta para evitar la eventual pérdida de pastillas de relleno (en el caso de las pastillas más pequeñas).

Las termocuplas miden temperaturas en distintas posiciones radiales. Las mismas se encuentran ubicadas en el fondo del lecho, a una altura de 3.4 cm. Esta ubicación de las termocuplas conduce a que la longitud efectiva de cada zona de intercambio se reduzca respecto de la de diseño, resultando las longitudes de 27, 47 y 87 cm (en lugar de los valores originales de 30, 50 y 90 cm).

La placa está construida en teflón, su espesor es de 20 mm y posee 100 agujeros de 3 mm de diámetro en arreglo triangular (véase la Figura III.4). El diseño de la misma puede consultarse en Mariani (2000):

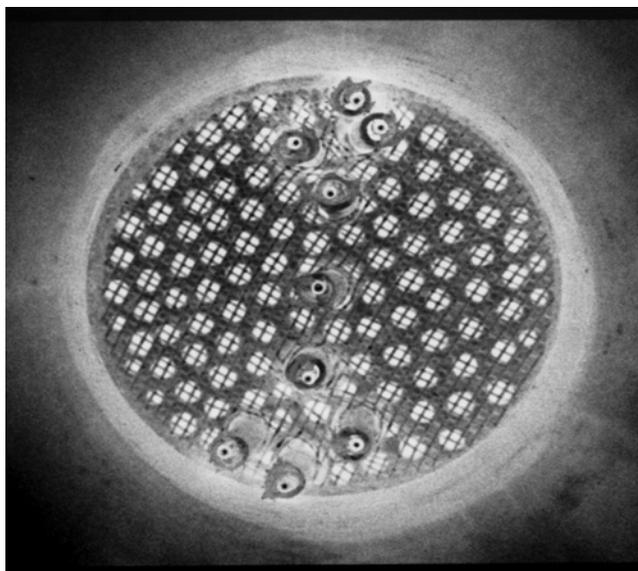


Figura III.4.: Vista superior de la placa soporte del lecho (Fotografía) donde se observan la malla metálica y las termocuplas con su correspondiente vaina.

III.1.1.3 Relleno

El lecho fijo está compuesto por partículas con diferentes formas y materiales. Se emplearon esferas de un único tamaño, cilindros de dos tamaños diferentes y un catalizador comercial trilobular (un catalizador agotado empleado en un proceso de

hidrotratamiento). Los materiales, dimensiones y relaciones de aspecto ($a=d_T/d_e$, donde $d_e=6V_p/S_p$) se resumen en la Tabla III.1. En la tabla también se incluyen otros rellenos esféricos (1.5, 3.0, 6.3 y 11.0 mm de diámetro, indicados en color azul), los cuales fueron ensayados previamente por Mariani (2000) y Mariani y col. (2001) en el mismo equipo experimental, y serán incluidos en el análisis de resultados llevado a cabo en los Capítulos IV y V.

Tabla III.1: Características geométricas de los rellenos utilizados

Relleno	Material	Dimensiones	d_e (mm)	ϕ	$a=d_T/d_e$	ϵ
Esferas	Vidrio	$d_p = 1.5$ mm	1.5	1	34.27	0.39
Esferas	Vidrio	$d_p = 3.0$ mm	3.0	1	17.13	0.40
Esferas	Vidrio	$d_p = 6.3$ mm	6.0	1	8.21	0.43
Esferas	Vidrio	$d_p = 11.0$ mm	11.0	1	4.67	0.45
Esferas	Vidrio	$d_p = 6.0$ mm	6.0	1	8.57	0.41
Cilindros	Vidrio	$d_p = 2$ mm, $L_p = 6.5$ mm	2.6	0.308	19.77	0.38
Cilindros	Vidrio	$d_p = 8.7$ mm, $L_p = 11.8$ mm	9.6	0.741	5.35	0.37
Trilobulares	α -Alúmina	$d_p = 2.6$ mm, $L_p = 6.6$ mm	2.12	0.394	24.19	0.37

Hay dos aspectos que merecen comentarios adicionales. Por un lado, el catalizador comercial trilobular no posee una distribución de longitud uniforme, por lo tanto el valor reportado en la Tabla III.1 (6.6 mm) corresponde al promedio aritmético de una muestra representativa de 200 pastillas, indicado con una línea punteada en la Figura III.5. Se puede observar en la mencionada figura que se midieron valores de entre 2.8 y 13.9 mm obteniéndose una distribución cercana a la normal con una desviación estándar de 1.8. Por otra parte, en Mariani y col. (2001) se utilizó una mezcla de esferas de diferentes tamaños (2/3 de 6 mm y 1/3 de 7 mm) con un diámetro promedio de 6.3 mm. No se encontró en la literatura un criterio universalmente aceptado acerca de la dimensión característica a utilizar para pastillas no esféricas en el análisis de la transferencia de calor. Se utilizó el diámetro equivalente (d_e) de una esfera que tiene la misma relación volumen/superficie externa que la partícula. Adicionalmente se utilizó la relación entre el diámetro y la longitud ($\phi=d_p/L_p$) para caracterizar la forma de las partículas cilíndricas y trilobulares. Cabe aclarar que, en el caso de la pastilla trilobular, el d_e se calculó teniendo en cuenta la sección transversal real de la pastilla, mientras que ϕ se calculó considerando el diámetro de envolvente de los lóbulos (d_p).

La conductividad térmica del vidrio se estimó en $1.1 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y la de la α -Alúmina en $20 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, a partir de datos bibliográficos, en función de las características del material y a una temperatura media de trabajo del lecho de 40°C .

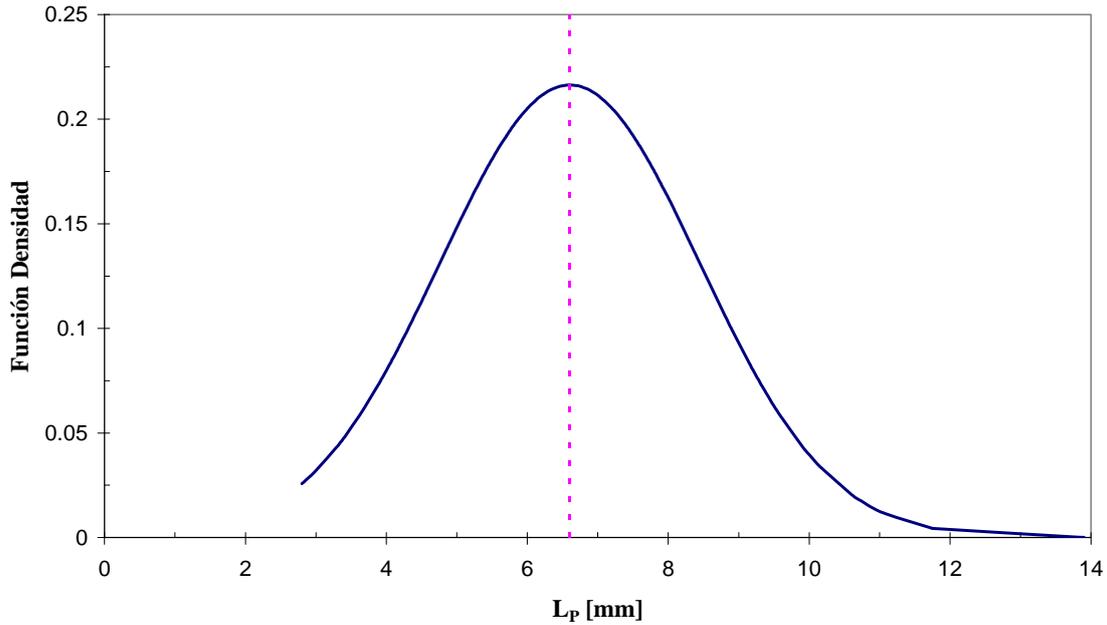


Figura III.5: Distribución de longitudes para el relleno trilobular

Medida de la porosidad del lecho

Los valores reportados en la Tabla III.1 se obtuvieron por desplazamiento volumétrico. En primer lugar se midió el volumen de agua necesario para inundar el lecho sin relleno. Luego se midió el volumen de agua necesario para inundar el lecho cargado con relleno. En todos los casos este procedimiento se repitió al menos 5 veces, resultando el valor medio informado en la Tabla, el cual presenta una baja desviación estándar.

III.1.2 Sistema de medida y adquisición de datos térmicos

Se implementó un sistema de adquisición electrónica de datos de 16 canales, de los cuales 14 son de medida y los dos restantes de referencia. Las señales a adquirir corresponden a termocuplas del tipo K. El adquirente de datos cuenta con un programa que permite:

- Visualizar los resultados de las mediciones en tiempo real.
- Modificar el tiempo de muestreo.
- Almacenar los datos en un archivo para su posterior análisis.

Resulta esencial para la obtención de resultados confiables el adecuado funcionamiento tanto del sistema de medida como de adquisición. Con esta finalidad se condujeron una serie de acciones tendientes a asegurar la calidad de la información obtenida experimentalmente. Se re-calibraron las termocuplas utilizando los puntos fijos del agua (ebullición y fusión) a presión atmosférica. Además se testeó el funcionamiento de las mismas individualmente y entre sí (diferencias relativas). El adquirente de datos cuenta con dos compensaciones de unión fría, que miden la temperatura ambiente y, por medio del programa, corrigen las medidas de temperatura. Esta forma de medir permite disminuir considerablemente el error, pudiendo obtenerse una precisión en el valor medido de 0.5 °C.

También se instaló un controlador de temperatura, al cual fue conectado una resistencia eléctrica calefactora de 6000 W y una termoresistencia de Pt para medir la temperatura del agua del circuito de calefacción. Esta medida se utiliza para monitorear la temperatura de calentamiento del agua de calefacción y mantener la misma en un valor constante durante la medición del perfil radial de temperatura en estado estacionario. Dicho sistema de control, cuenta con un display tipo Led que permite:

- Establecer la temperatura deseada para el fluido calefactor.
- Modificar los parámetros PID del controlador.

Se ajustaron los parámetros del controlador PID (proporcional – integral – derivativo) de temperatura, mediante el método de prueba y error. De esta forma, se evitaron los sobrepicos y se aseguró una velocidad de respuesta adecuada del sistema de control.

Los sensores térmicos se encuentran distribuidos en distintos puntos del equipo a fin de registrar la información requerida en cada experimento. Su ubicación es la siguiente:

- 1 termocupla se destina a medir la temperatura de mezclado del agua a la salida del equipo (temperatura media).
- 1 termocupla mide la temperatura a la entrada de la camisa de calefacción.
- 1 termocupla móvil tiene como función, medir la temperatura a la salida de las distintas secciones de la camisa de calefacción, la temperatura de la pared del lecho a distintas alturas y la temperatura del agua a la entrada del equipo.
- 1 termocupla se destina a medir la temperatura en la pared del lecho en la parte superior de la sección inferior.
- 1 termocupla mide la temperatura en la pared del lecho a la misma altura donde se mide el perfil radial.
- 9 termocuplas se destinan a medir el perfil de radial de temperatura en el interior del lecho. Se encuentran montadas sobre la placa soporte, ingresando 3.4 cm dentro del lecho. Las mismas están envainadas en un tubo de teflón de 3 mm de diámetro. (la vaina tiene como objetivo proveer el medio de fijación de las termocuplas a la placa soporte del lecho y al mismo tiempo evitar posibles movimientos de la posición establecida). El criterio seguido para ubicar las termocuplas, consiste en posicionarlas radialmente de forma tal que todas las áreas anulares demarcadas entre cada termocupla y la inmediata siguiente en dirección radial, tengan el mismo valor. Teniendo en cuenta esto se fijaron los centros de las termocuplas en las siguientes posiciones radiales, medidas desde el centro del lecho ($R_T = 25.7$ mm.):

$$r_1 = 11.55 \text{ mm.}$$

$$r_2 = 16.35 \text{ mm}$$

$$r_3 = 20.05 \text{ mm}$$

$$r_4 = 23.15 \text{ mm}$$

que conducen a una configuración como la mostrada en la Figura III.6.

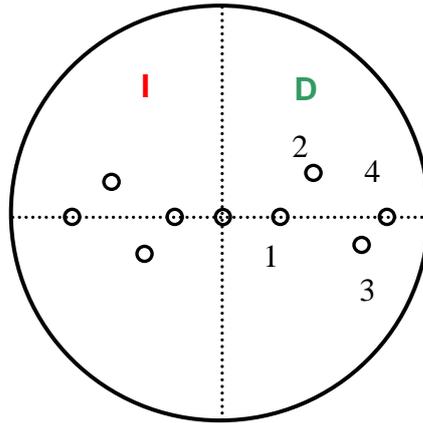


Figura III.6: Esquema representativo de la ubicación de las termocupas sobre la placa soporte del lecho (vista superior)

Esta disposición geométrica permite analizar la simetría angular del sistema. Después de cada carga de relleno, y para evitar la incertidumbre generada por un posible desplazamiento de las termocupas durante la instalación y fijación mecánica a la placa, se volvieron a medir las posiciones radiales. La posición final de las termocupas se informa en la Tabla III.2.

Tabla III.2: Posición radial definitiva de las termocupas para los ensayos

	Configuración para ensayos con esferas $d_p=6$ mm	Configuración para ensayos con cilindros $d_c= 2.6$ mm	Configuración para ensayos con cilindros $d_c= 9.6$ mm	Configuración para ensayos con trilobuares $d_c=2.12$ mm
	0.0	0.0	0.0	0.0
TQ1-D	12.8	12.6	9.9	12.4
TQ2-D	18.0	13.9	18.9	18.4
TQ3-D	21.1	21.8	19.6	21.4
TQ4-D	22.6	22.6	24.4	21.0
TQ1-I	16.3	11.6	9.4	12.2
TQ2-I	18.4	18.2	16.6	20.2
TQ3-I	19.7	17.3	18.5	19.5
TQ4-I	23.8	21.3	22.3	24.0

III.1.3 Sistemas hidráulicos

El esquema correspondiente a los circuitos hidráulicos puede visualizarse en la Figura III.7

III.1.3.1 Circuitos hidráulicos principales (fluidos de proceso)

Los denominados circuitos hidráulicos principales involucran las cañerías para transportar los fluidos de ensayo (agua y aire) y los instrumentos de medición y control del caudal de cada uno.

Como alimentación líquida se utiliza agua corriente de la red que atraviesa un lecho (no mostrado en la Figura III.7) formado por una resina de intercambio iónico (Amberlite IR-120 Plus) para retener los iones de Ca^{++} y Mg^{++} , es decir disminuir su dureza. Debido a la dureza del agua corriente y dada la gran cantidad de agua empleada en los ensayos los depósitos generados sobre las paredes del tubo interno que contiene el lecho (después de un período de utilización del equipo) resultan significativos y por ende la resistencia adicional a la transferencia de calor asociada al ensuciamiento.

Luego de atravesar la resina el agua es colectada mediante un tanque acumulador de 20 litros. A partir del mismo succiona una bomba de tipo peristáltica (MASTERFLEX, Caudal máximo 2.9 l/min) que impulsa el fluido hacia la parte superior del lecho (véase la Figura III.7). Este tipo de bombas permite regular el caudal de líquido y asegura que el mismo sea constante.

Por su parte, el aire necesario para los ensayos es provisto mediante un compresor de tipo alternativo (FRYAM, $P_{\text{MAX}}(\text{salida}) = 10 \text{ atm}$). A la salida del mismo se ubica un filtro para retener sólidos y aceite. La presión adecuada para hacer circular el caudal de gas establecido se fija a través de un regulador de presión de línea (CONCOA, $P_{\text{MAX}}(\text{salida}) = 4 \text{ atm}$). El valor de caudal se ajusta con un controlador de flujo másico (OMEGA, Caudal máximo 50 SLM). Para caudales superiores a los 50 SLM (Standard l/min) se utilizó para ajustar el caudal una válvula aguja (HOOKE) y para la medida del mismo se empleó un medidor de gas a diafragma (NOUVO PIGNONE), que mide el volumen total que circula (totalizador) en cierto tiempo con una capacidad mínima de 0.66 l/min y una capacidad máxima de 90 l/min. La presión máxima de operación es de 2 bar y el error máximo del medidor utilizado es del 2% para todo el rango de caudales. Se contrastaron los valores medidos en el rango de bajos caudales con el controlador de flujo másico, encontrándose una concordancia muy aceptable.

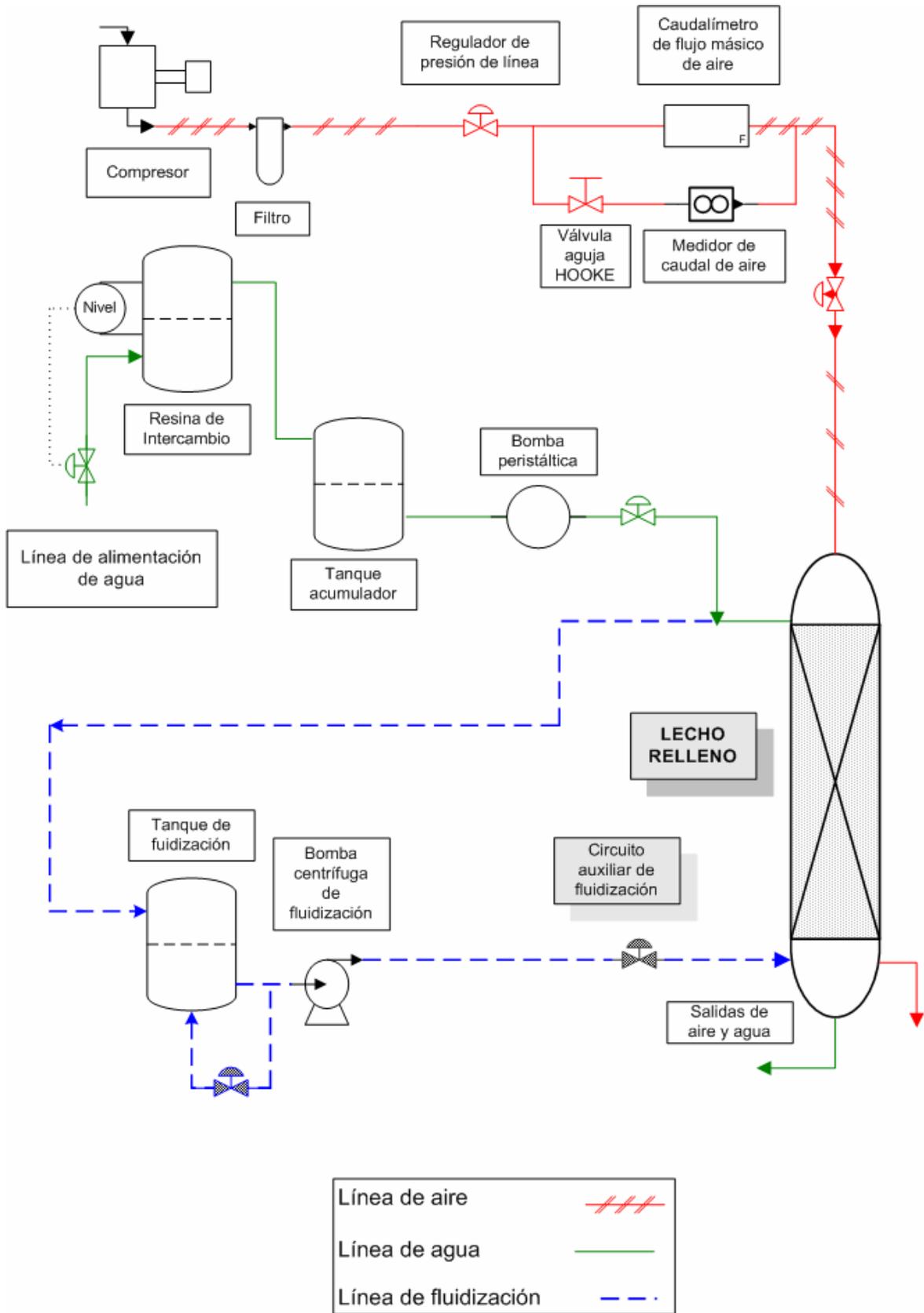


Figura III.7: Esquema de los circuitos hidráulicos principales

III.1.3.2 Circuito hidráulico auxiliar (fluidización)

De acuerdo a lo analizado por Mariani (2000) resulta indispensable realizar una fluidización previa del lecho al comenzar cada ensayo para generar un ordenamiento aleatorio de las pastillas del mismo. Debido a esto, cada ensayo implica una fluidización previa del lecho.

El circuito cerrado de fluidización puede observarse esquemáticamente en la Figura III.7. El agua se impulsa por medio de una bomba centrífuga (GAMMA, 1HP), la cual toma el agua desde un tanque acumulador de 20 litros y, luego de atravesar el lecho, retorna el agua al mismo tanque.

El caudal de líquido impulsado por esta bomba es el necesario para alcanzar la velocidad de mínima fluidización para todas las pastillas utilizadas.

III.1.3.3 Circuito hidráulico secundario (fluido de calefacción)

Como fluido calefaccionante se utiliza agua destilada que circula a través de la camisa a una temperatura preestablecida para la realización de los ensayos. Adicionalmente, se le incorporó a la misma un aditivo para evitar la corrosión y los depósitos sobre las cañerías.

El circuito cerrado de calefacción puede observarse esquemáticamente en la Figura III.8. El agua se impulsa mediante dos bombas centrífugas (ROWA 1/8 HP) en paralelo. Las mismas están especialmente indicadas para sistemas de calefacción, no tienen sellos, ni prensaestopas, y además son capaces de entregar un caudal lo suficientemente alto como para que en las experiencias la temperatura en el seno de la camisa calefactora permanezca aproximadamente constante en todos los puntos. Las bombas succionan el agua de un tanque compensador con venteo a la atmósfera, el cual asegura una altura suficiente de agua a la aspiración para evitar la cavitación de las mismas. El caudal de agua que circula a través del circuito no se regula, si no que se trabaja con el máximo posible de acuerdo a la capacidad de las bombas.

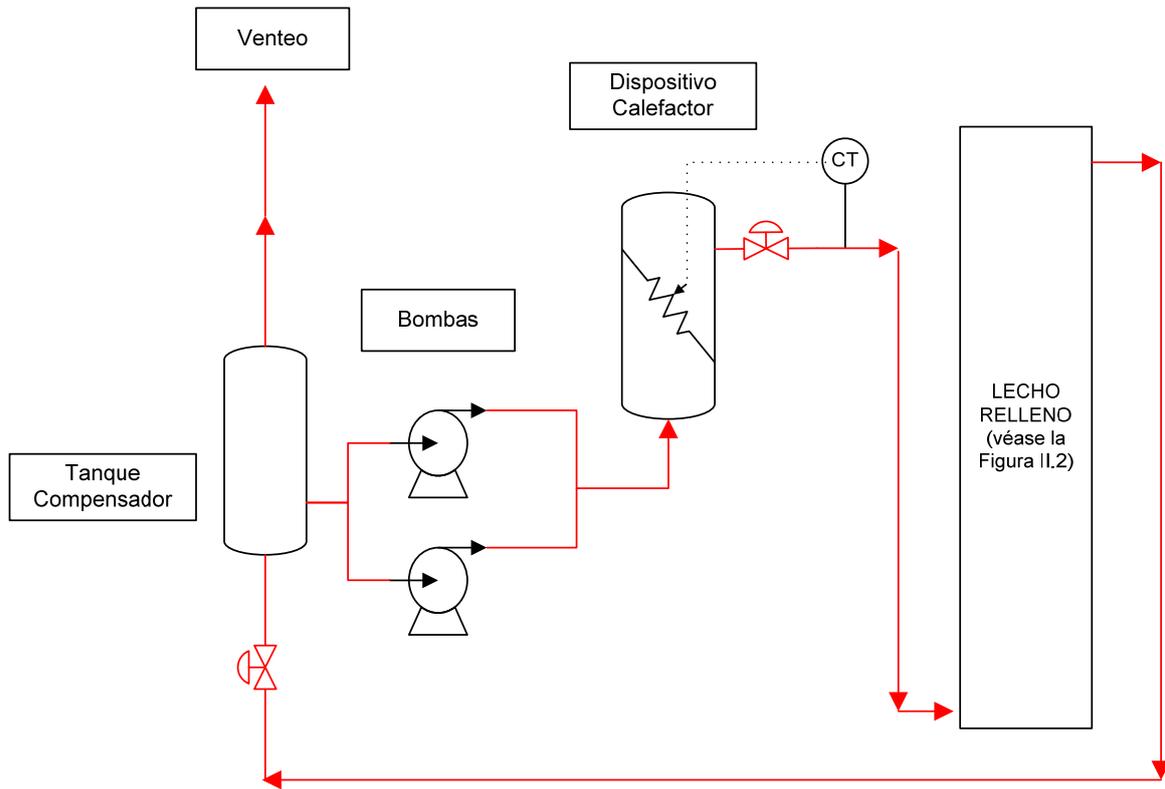


Figura III.8: Esquema del circuito calefactor

Camisa calefactora

La camisa calefactora consta de tres secciones para el calentamiento capaces de ser operadas conjunta o individualmente correspondiendo cada una a una sección del lecho (véase la Figura III.2). El fluido calefactor ingresa a la camisa en contra-corriente con los fluidos de ensayo en la misma zona que se habilita para medir, para poder tener en cuenta cualquier variación en la temperatura del mismo (diferencia generada en la transferencia de calor cuando se utiliza una, dos o las tres secciones). Los tres tramos de camisas están equipados con baffles simples segmentados que generan turbulencia y aseguran una distribución uniforme del flujo en la camisa (sin zonas muertas).

Dispositivo calefactor

El calor es proporcionado al agua por tres resistencias de 2000 W de potencia cada una, alojadas en un dispositivo calefactor consistente en un tubo de bronce de 2" y 70 cm de largo con tapas de entrada y salida a rosca para facilitar la limpieza o alguna eventual reparación (véase la Figura III.8).

Las tres resistencias pueden ser activadas en forma independiente mediante un esquema en el cual una de ellas esta fija, otra conectada a un reóstato y una última operada a través del controlador de temperatura. Esta modalidad permite ajustar el mecanismo de control y evita la necesidad de que el controlador maneje toda la potencia (6000 W) en cada acción de control.

Características de las resistencias

- 3 elementos de 2000 Watts de potencia cada uno, envainados en acero inoxidable (diámetro 9 mm) con terminales individuales.
- Largo 56.5 cm
- Zona muerta (libre de calentamiento) 6 mm.

Coefficiente de transferencia de calor en la camisa

En Mariani (2000) se determinó el valor del coeficiente transferencia en la camisa resultando $10630 \text{ W m}^{-2} \text{ C}^{-1}$.

III.1.4 Aislación térmica

La aislación térmica persigue dos objetivos. Por un lado, se busca minimizar la transferencia de calor desde las superficies exteriores del equipo hacia el medio ambiente. Por otro lado, se propone evitar la transferencia de calor entre las secciones que conforman el lecho. En este sentido es indispensable lograr una buena aislación entre las mismas para eliminar el precalentamiento de los fluidos durante el pasaje a través de la sección previa a la habilitada para la transferencia.

En todas las uniones entre las bridas que conectan las secciones calefaccionadas se emplearon juntas de corcho, que además de evitar pérdidas de fluido disminuyen la transferencia de calor en sentido axial por conducción a través del metal. Asimismo, se implementó un sistema de arandelas de teflón y vainas para evitar la transferencia a través de los bulones de acero que unen las bridas.

Las superficies externas del lecho relleno y todos los elementos del circuito de calefacción se aislaron con lana de vidrio. Se utilizó un espesor de aislación de 2". El área del mismo expuesta al ambiente se cubrió con láminas de poliuretano expandido para evitar el deterioro del aislante y la consiguiente pérdida de las propiedades.

III.2 OPERACIÓN DEL EQUIPO

Es ampliamente reconocido el fenómeno de histéresis fluidodinámica (Saroha y Nandi, 2008; Maiti y col., 2006; Sundaresan, 1994; Chu y Ng, 1989) que representan los lechos rellenos operando como *trickle-bed*. Esto implica que los resultados obtenidos en los ensayos de transferencia de calor podrían estar influenciados por la manera en la que se alcanza el estado estacionario para la circulación de los fluidos de trabajo. Resultó indispensable, entonces, establecer una mecánica de iniciación de las experiencias. Se adoptaron, de esta forma, una serie de pasos a efectuar en cada uno de los ensayos, con el fin de asegurar la repetibilidad de los mismos.

III.2.1 Procedimiento de puesta en marcha de los ensayos

En primer lugar se realiza una fluidización del lecho empleando agua, con la finalidad de generar un ordenamiento aleatorio de las pastillas del mismo.

A partir de finalizado este primer paso, se procede a la inundación el lecho. Simultáneamente con el drenado del mismo se habilita el circuito de alimentación de líquido previamente ajustado, y seguidamente se hace circular el aire. Una vez establecido el flujo de ambos fluidos se procede a la fijación definitiva del caudal de gas correspondiente a la condición ensayada. Como siguiente paso, se pone en funcionamiento el circuito de calefacción, a través de la circulación del fluido calefactor

previa apertura y cierre de válvulas para habilitar la longitud de lecho inicial (siempre se comienza con la sección inferior solamente, 27 cm, y luego, durante el ensayo, se habilitan la zona intermedia y eventualmente la superior). Desde el equipo electrónico de adquisición y control se establece la velocidad de calentamiento y el valor final de la consigna.

III.2.2 Procedimiento durante el ensayo

Una vez que la temperatura del fluido calefaccionante alcanza el valor deseado (80 °C) se deja transcurrir un tiempo suficiente, aproximadamente 15 minutos, para que el sistema alcance el estado estacionario en la faz térmica. A partir de este momento, se comienzan a almacenar los datos experimentales. Se adquieren y registran datos térmicos (perfiles radiales de temperatura dentro del lecho y en los distintos puntos del equipo mediante las termocuplas móviles- véase la sección III.1.2), cada 6 segundos durante aproximadamente 60 minutos. Consecuentemente, resultan 600 perfiles, cada uno constituido por 9 valores de temperatura. Estos datos son promediados para generar un único perfil representativo del ensayo. Adicionalmente, durante el ensayo se verifica el caudal de líquido en forma periódica.

Este procedimiento es análogo, independientemente de la longitud de lecho ensayada.

III.3 CONCLUSIONES

En este Capítulo se describieron las distintas etapas seguidas hasta la puesta en funcionamiento del equipo empleado para obtener las medidas de transferencia de calor. Debe destacarse la característica distintiva de este equipo, que permite variar la longitud de intercambio de calor mediante un sistema de calefacción por secciones, sin necesidad de colocar sensores térmicos en el interior del lecho a distintas alturas.

Seguidamente, se expuso la información derivada de la especificación del esquema experimental, incluyendo el relleno, el sistema de medida y adquisición de datos térmicos, y el de medida y control de los fluidos involucrados en los ensayos. Respecto al relleno, se menciona que en esta tesis se utilizó un tamaño de esferas, dos de cilindros y un catalizador comercial trilobular. Es importante destacar que, al menos en nuestro conocimiento, es la primera vez que se utiliza en experiencias de transferencia de calor en RTB una pastilla trilobular comercial. Adicionalmente se incluyó la información referida a rellenos utilizados previamente con este mismo equipo experimental correspondiente a 4 tamaños de esferas, ya que los resultados obtenidos con los mismos serán utilizados posteriormente en los Capítulos IV y V, conjuntamente con los obtenidos en esta tesis. Considerando los 9 tamaños de relleno resulta un rango de relaciones de aspecto ($a=d_T/d_e$, donde $d_e=6V_p/S_p$) de 4.7 a 34.3.

Finalmente se discutió la importancia de disponer de un procedimiento especificado para la realización de los ensayos y se describió el mismo.

Capítulo IV

*Análisis de resultados - Modelo
unidimensional pseudohomogéneo*

Capítulo IV. Análisis de resultados - Modelo unidimensional pseudohomogéneo

En este Capítulo se reportan en primer lugar las condiciones de trabajo analizadas en el estudio experimental.

Concluida la etapa de obtención de datos por la vía experimental es de fundamental importancia realizar un relevamiento y una sistematización de la información obtenida. Esta tarea incluye un primer análisis de los datos, de tipo cualitativo, para detectar aquellos ensayos que presenten anomalías.

En una segunda instancia, y ya contando con la información depurada, se plantea el procedimiento de ajuste de los datos experimentales para lo cual se postula en este Capítulo un modelo de tipo unidimensional pseudohomogéneo, reconociéndose las particularidades y limitaciones del mismo. En este contexto, se analiza la dependencia del único parámetro de transferencia de calor de este modelo (coeficiente global de transferencia de calor), con las variables operativas (caudal de gas y líquido) y geométricas (diámetro de pastilla y relación de aspecto).

Por último, se presenta una correlación para estimar este parámetro (expresado como número de Nusselt) para régimen de baja interacción, que presenta una muy buena *performance* predictiva evaluada frente a los datos experimentales.

IV.1 CONDICIONES DE TRABAJO

IV.1.1 Condiciones operativas

Se estableció como premisa en el estudio experimental llevado a cabo, cubrir principalmente las condiciones operativas correspondientes al flujo en régimen *trickle*. No obstante también se alcanzaron condiciones correspondientes al régimen de alta interacción. Por esta razón, y teniendo en cuenta la información bibliográfica y los fluidos empleados, se seleccionaron los caudales de gas y líquido para operar tanto en la zona de baja interacción como en la de alta. El límite entre ambos regímenes fue delimitado empleando la correlación de Larachi y col. (1999, 1993), la cual fue corroborada experimentalmente por Mariani (2000), como se indica en la Figura IV.1. Por otra parte, en la Figura IV.1 se presentan las condiciones utilizadas en los ensayos de transferencia de calor analizados en esta Tesis, así como los presentados por Mariani y col. (2001). Se observa que estos últimos corresponden exclusivamente al régimen de baja interacción, a diferencia de las condiciones estudiadas en esta Tesis donde se extendió el rango de caudales empleados hasta alcanzar el régimen de alta interacción.

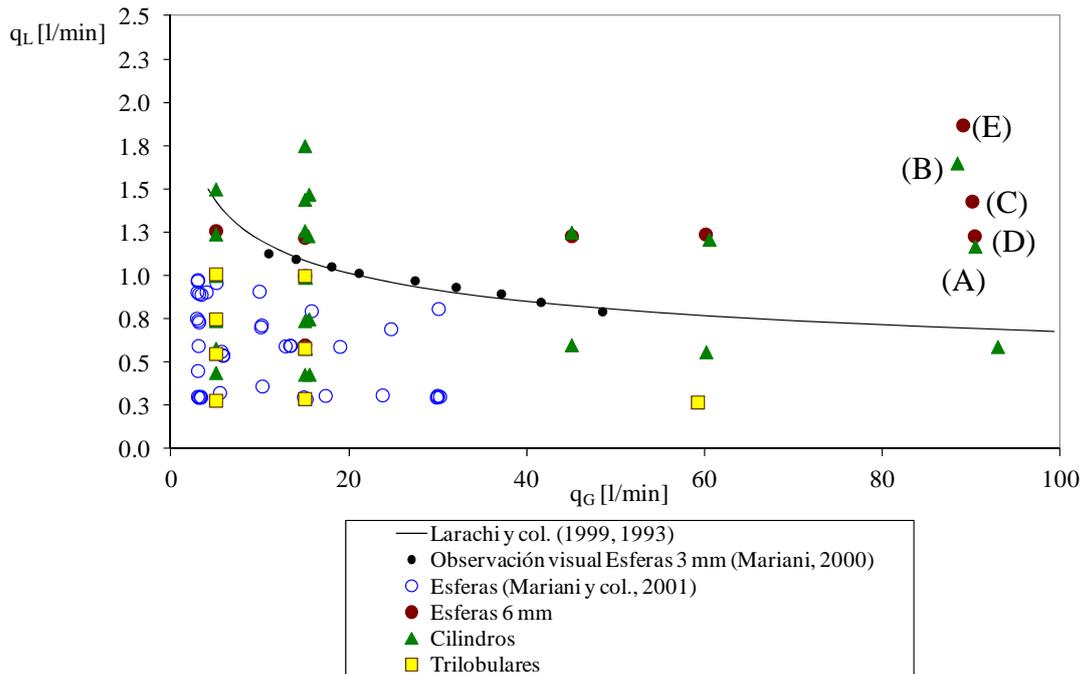


Figura IV.1: Mapa de flujo incluyendo las condiciones operativas ensayadas en los estudios de transferencia de calor

En la Tabla IV.1 se presenta un resumen de las condiciones operativas ensayadas en esta Tesis las cuales corresponden a tres tipos de pastilla y distintos tamaños (esferas de 6 mm, cilindros de 2.6 y 9.6 mm y trilobulares de 2.12 mm), indicándose los caudales de gas y líquido empleados para cada una. Asimismo se señala para qué longitudes de lecho se realizaron ensayos. En términos generales se observó que los perfiles radiales de temperatura para bajos caudales de líquido alcanzan prácticamente la temperatura del fluido calefaccionante para una zona de intercambio térmico de 87 cm, y por esta razón no resulta de interés llevar a cabo ensayos en dicha condición.

Cabe recordar que al momento de analizar los resultados (Capítulo V y sección IV.3 de este Capítulo) también se incluyeron los ensayos realizados por Mariani (2000) y Mariani y col. (2001) con el mismo equipo experimental.

Tabla IV.1.: Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de transferencia de calor

Esferas de vidrio $d_p=6.0$ mm			
Serie de condiciones operativas	q_L [l/min]	q_G [l/min]	L [cm] empleadas
G3	0.6	15	27/47
G7	1	15	27/47
G8	1.26	5	27/47
G9	1.23	45	27/47
G10	1.24	60.1	27/47
G11	1.23	90.3	27/47
G12	1.22	15	27/47
G13	1.87	89	27
G14	1.43	90	27/47

Cilindros de vidrio $d_e=2.6$ mm			
Serie de condiciones operativas	q_L [l/min]	q_G [l/min]	L [cm] empleadas
J1	0.58	15.1	27/47/87
J2	0.99	15.1	27/47/87
J3	0.29	15	27/47/87
J4	0.43	15.5	27/47/87
J5	0.75	15.5	27/47/87
J6	1.23	15.4	27/47/87
J7	1.47	15.5	27/47/87
J8	1.75	15	27/47/87
J9	0.6	45	27/47/87
J10	0.59	92.9	27/47/87
J11	1.17	90.4	27/47/87
J12	1.25	45	27/47/87
J13	1.21	60.5	27/47/87
J14	1.65	88.4	27/47/87

Cilindros de vidrio $d_e=9.6$ mm			
Serie de condiciones operativas	q_L [l/min]	q_G [l/min]	L [cm] empleadas
K1	0.56	60.1	27/47
K2	0.59	15	27/47
K3	0.58	5	27/47
K4	0.74	15	27/47
K5	0.74	5	27/47
K6	1	5	27/47
K7	0.99	15	27/47
K8	0.44	5	27/47
K9	0.43	15	27/47
K10	1.44	15	27/47
K11	1.26	15	27/47
K12	1.24	5	27/47
K13	1.5	5	27/47

Trilobulares de alúmina $d_e=2.12$ mm			
Serie de condiciones operativas	q_L [l/min]	q_G [l/min]	L [cm] empleadas
L1	0.55	5	27/47/87
L2	0.58	15	27/47/87
L3	0.75	5	27/47/87
L4	1	15	27/47/87
L5	1.01	5	27/47/87
L6	0.28	5	27/47/87
L7	0.29	15	27/47/87
L8	0.27	59.2	27/47/87

IV.1.2 Repetición de los ensayos

La denominación “ensayo” se emplea para aludir al perfil radial de temperatura dentro del lecho resultante de promediar 600 perfiles térmicos registrados en 60 minutos (véase el apartado III.2.2) y al resto de las variables necesarias para el análisis de la transferencia de calor. Paralelamente, la palabra repetición identifica al número de ensayos realizados para una dada condición operativa, determinada por el caudal de líquido, el caudal de gas, el tamaño y forma de pastilla y la longitud de lecho empleada. El fenómeno de dispersión en los valores del perfil de temperatura detectado a través de la repetición de las medidas ha sido referido, e incluso estudiado para lechos rellenos con flujo de una única fase (Borkink y col., 1992; Wijngaarden y Westerterp, 1992a y b) y puede afirmarse que esta dispersión en las medidas del perfil de temperatura se traslada al ajuste de los parámetros de transferencia correspondientes.

Para sistemas con flujo bifásico ha sido estudiado por Mariani (2000), encontrando que existe una influencia de la estructura del relleno sobre los parámetros de transferencia de calor, lo cual motivó a la adopción un procedimiento de iniciación de cada ensayo que incluye una fluidización previa del lecho con agua para generar un ordenamiento aleatorio de las pastillas en el mismo. Mariani (2000) también determinó que el mínimo número de repeticiones que aseguran una estimación no sesgada de los parámetros de transferencia es de 5.

En función de lo discutido previamente se definió realizar un mínimo de 6 repeticiones con fluidización previa del lecho para cada condición. En total se dispone de la información correspondiente a 618 ensayos experimentales, de los cuales 96 corresponden a esferas de 6 mm de diámetro, 246 a cilindros de 2.6 mm, 132 a cilindros de 9.6 mm y 144 a pastillas trilobulares de 2.12 mm. Estas condiciones incluyen las tres longitudes de lecho ensayadas (27, 47 y 87 cm). En la Figura IV.2 se muestra un perfil de temperatura experimental típico para pastillas cilíndricas de 2.6 mm de diámetro equivalente con $q_L=0.75$ l/min y $q_G=15.5$ l/min (condición operativa J5 de la Tabla IV.1), para una longitud activa de 47 cm. Se indica también, en línea de puntos, el valor promedio de las temperaturas de mezcla en taza de las 6 repeticiones.

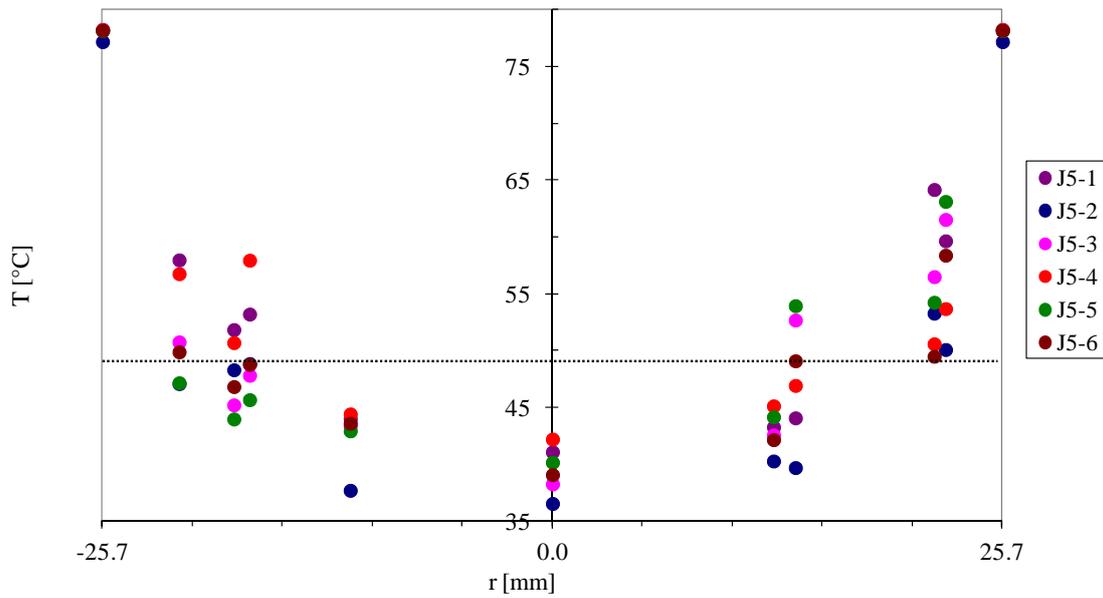


Figura IV.2: Perfiles radiales de temperatura correspondientes a 6 repeticiones con fluidización previa del lecho (cilindros, d_e 2.6 mm, $q_L=0.75$ l/min y $q_G=15.5$ l/min, $L=47$ cm).

IV.2 MODELO UNIDIMENSIONAL PSEUDOHOMOGÉNEO

Como se mencionara previamente en este Capítulo, para el ajuste de los datos experimentales se empleó el modelo unidimensional pseudohomogéneo, cuya forma integrada se presentó en el Capítulo II (ecuaciones II.3 y II.5, respetando la numeración de las ecuaciones de dicho Captítulo):

$$\frac{1}{h_T} = \frac{1}{U^F} - \frac{1}{h_C} \quad (\text{II.3})$$

$$U^F = \frac{(G_L C_{PL} + G_G C_{PG}^*) R_T}{2L} \ln \left(\frac{T_C - \bar{T}_0}{T_C - \bar{T}_{Salida}} \right) \quad (\text{II.5})$$

Utilizando valores medidos de \bar{T}_0 , \bar{T}_{Salida} y T_C , el coeficiente de transferencia de calor U^F puede ser fácilmente despejado de la ecuación (II.5). Luego, utilizando la ecuación (II.3) puede evaluarse h_T , conociendo h_C . Este valor Mariani (2000) lo obtuvo experimentalmente, $h_C=10630 \text{ W m}^{-2} \text{ C}^{-1}$, para lo cual es suficiente un número acotado de medidas experimentales (ver sección III.1.3.3).

En este punto resulta importante aclarar dos aspectos que tienen que ver con las medidas experimentales.

Por un lado, el uso de distintas longitudes activas para la transferencia de calor (hasta tres secciones de la camisa calefactora), permite confirmar que los efectos de entrada no son despreciables. Debido a esto, la información experimental obtenida con la menor longitud no fue empleada en el análisis. Además, al emplear la longitud más larga, para

ciertas condiciones (caudales relativamente bajos), se alcanzaron temperaturas medias de salida cercanas a la temperatura de la camisa haciendo que la diferencia $\bar{T}_{Salida} - T_C$ en la ecuación (II.5) no pueda evaluarse con suficiente precisión. Por lo tanto, solamente se consideró la información obtenida empleando dos secciones calefaccionadas (47 cm de longitud activa).

Por otro lado, se dispone de dos alternativas para evaluar la temperatura a la salida del lecho (\bar{T}_{Salida}): la temperatura de mezcla en taza de la corriente de salida de líquido y la temperatura promedio del perfil radial medido, obtenida asumiendo una distribución uniforme del flujo en la sección transversal (flujo pistón). Se observó una diferencia notoria y sistemática, siendo la temperatura de mezcla en taza mayor que el promedio del perfil radial, principalmente para las partículas de mayor tamaño. Como se observa en la Figura IV.3 para las partículas cilíndricas de mayor tamaño ($d_c=9.6$ mm), esta diferencia aumenta con el caudal de líquido (condiciones operativas K de la Tabla IV.1). Este comportamiento puede explicarse por efecto del incremento del flujo de líquido en la zona cercana a la pared y el hecho de que en esta región la temperatura es mayor que en el centro del lecho. Como fue comprobado por Mariani (2000) este efecto es más importante en lechos con baja relación de aspecto, a . Por ejemplo, considerando el lecho dividido en dos zonas: una zona central y una zona de pared que se extiende hasta un radio de partícula (ver sección II.4), para $a=5$ la zona de la pared corresponde al 36% de la sección transversal del tubo, mientras que sólo corresponde a un 6.6% para $a=30$.

Teniendo en cuenta este efecto se decidió utilizar la temperatura de mezcla en taza para evaluar el coeficiente de transferencia de calor.

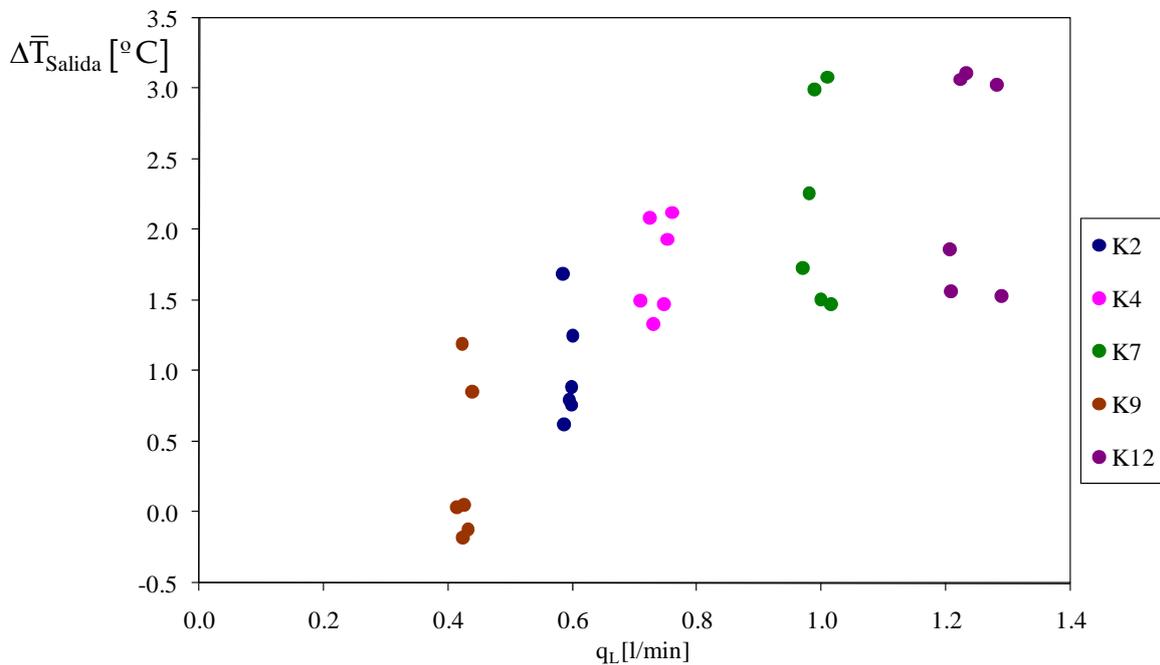


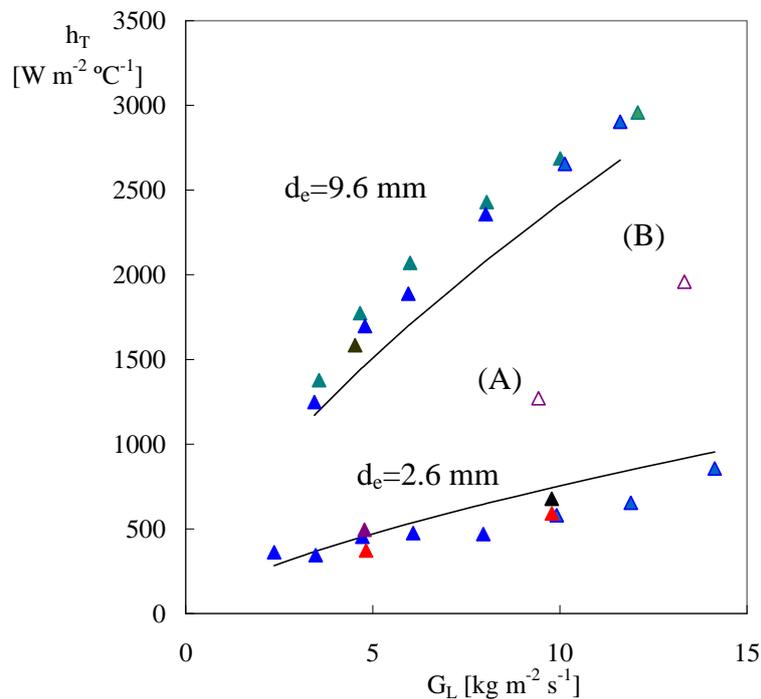
Figura IV.3: Diferencia entre la temperatura de mezcla en taza y la temperatura promedio del perfil radial de temperatura, en función de q_L (cilindros, d_c 9.6 mm).

IV.3 RESULTADOS OBTENIDOS

IV.3.1 Influencia de las condiciones operativas

En esta sección se analiza el efecto de los caudales de gas y líquido sobre el coeficiente global de transferencia de calor.

Se observó que, para todas las condiciones estudiadas, h_T aumenta siempre al aumentar el caudal de líquido, independientemente del régimen de flujo y del nivel de caudal de gas. Esto puede observarse en la Figura IV.4, por ejemplo, para los dos tamaños de cilindros. Este comportamiento es completamente análogo al observado en lechos rellenos con flujo monofásico (Dixon, 1988b; Lemcoff y col., 1990).



$q_G=5$ l/min ▲ , $q_G=15$ l/min ▲ , $q_G=45$ l/min ▲ , $q_G=60$ l/min ▲ , $q_G=90$ l/min ▲

Figura IV.4: h_T vs. q_L para partículas cilíndricas (los puntos llenos corresponden a régimen de baja interacción y los vacíos a régimen de alta interacción).

El efecto del caudal de gas se presenta como menos definido. Para poder llevar a cabo un análisis del mismo, se necesita distinguir el régimen de flujo y la forma de la partícula. Se utilizarán también los resultados obtenidos para ambos tamaños de cilindros mostrados en la Figura IV.4, en los cuales se han identificado los distintos niveles de caudal de gas y si la condición analizada corresponde a régimen de alta o baja interacción. Las líneas continuas se obtuvieron con la expresión (IV.4b) que se propone y analiza en la sección IV.3.3. En la Figura IV.4, las condiciones de régimen de alta interacción (símbolos vacíos) pueden separarse en dos grupos. Los puntos (A) y (B) para $d_e=2.6$ mm (también identificados en la Figura IV.1) corresponden a los mayores valores de caudales de gas y líquido, para los cuales se espera una muy alta interacción entre las fases fluidas. El comportamiento de los restantes puntos en el régimen de alta interacción no se aparta significativamente del conjunto de puntos que corresponde al

régimen de baja interacción, y todos ellos son descritos correctamente por las mismas curvas de correlación. Se observa claramente que los valores de h_T para los puntos (A) y (B) escapan a esta tendencia, lo cual puede explicarse probablemente por un efecto fluidodinámico cualitativamente diferente, que requiere de información experimental adicional para su cuantificación.

Para las partículas esféricas se observó un comportamiento de h_T con el caudal de gas similar al descrito para los cilindros. Sin embargo, no se alcanzaron condiciones de alta interacción lo suficientemente alejadas de la zona de transición como para que se manifieste una interacción entre las fases. Cabe recordar que a altos valores de caudales de gas y líquido los resultados experimentales de h_T resultaron más dispersos.

En la Figura IV.5 se muestran los valores de h_T obtenidos para las pastillas trilobulares. En este caso todos los puntos experimentales corresponden a régimen de baja interacción (Figura IV.1) y puede observarse que, a diferencia del comportamiento observado para los cilindros, mayores caudales de gas conducen a mayores valores de h_T , en la mayoría de los casos. Las curvas continuas en la Figura IV.5 fueron obtenidas a partir de la correlación (IV.4a) discutida en la sección IV.3.3, que incluye el efecto del caudal de gas. A pesar de esta observación, es importante tener en cuenta que el efecto del caudal de gas es mucho menos importante que el del caudal de líquido. Si bien no se ha encontrado una explicación definitiva para el efecto del aumento de h_T cuando se incrementa q_G para las pastillas trilobulares, existen dos aspectos a considerar. Uno de ellos es que estas pastillas son de cerámica porosa (son catalizadores comerciales), a diferencia de las restantes partículas que son de vidrio, por lo cual pueden ser más propensas a retener líquido. El otro es que la unión entre los lóbulos también puede ocasionar un aumento en la retención de líquido. En consecuencia, el incremento de q_G puede generar un arrastre de parte del líquido retenido en las partículas y favorecer así el transporte de calor.

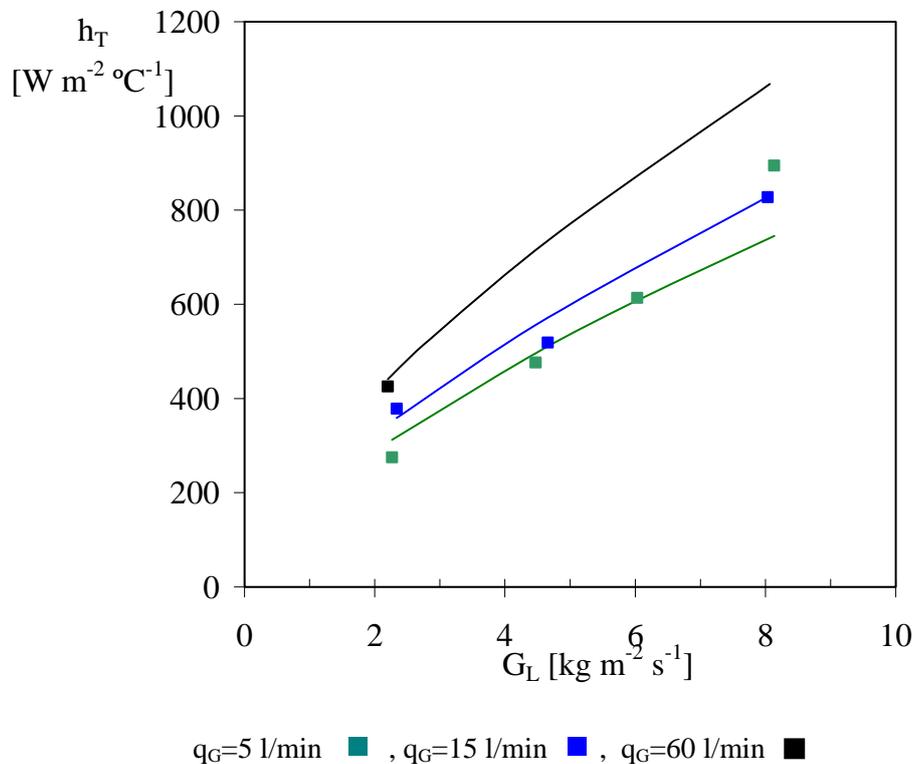


Figura IV.5: h_T vs. q_L para partículas trilobulares.

IV.3.2 Influencia de la forma y tamaño de las partículas

Para cada forma de partícula estudiada el coeficiente global de transferencia de calor (h_T) aumenta al aumentar el diámetro equivalente de las partículas (d_e). Esto puede visualizarse en la Figura IV.6 para las esferas de 1.5 y 11.0 mm (las esferas de menor y mayor tamaño analizadas). Los símbolos corresponden a la información experimental, mientras que las líneas continuas se obtienen a partir de las ecuaciones IV.4a y b presentadas en la sección IV.3.3. Los restantes rellenos esféricos siguen la misma tendencia, incluyendo la muestra de tamaño mixto (esferas de 6.3 mm). Por otra parte, ambos rellenos cilíndricos presentan el mismo comportamiento, como surge de la Figura IV.4 mostrada previamente.

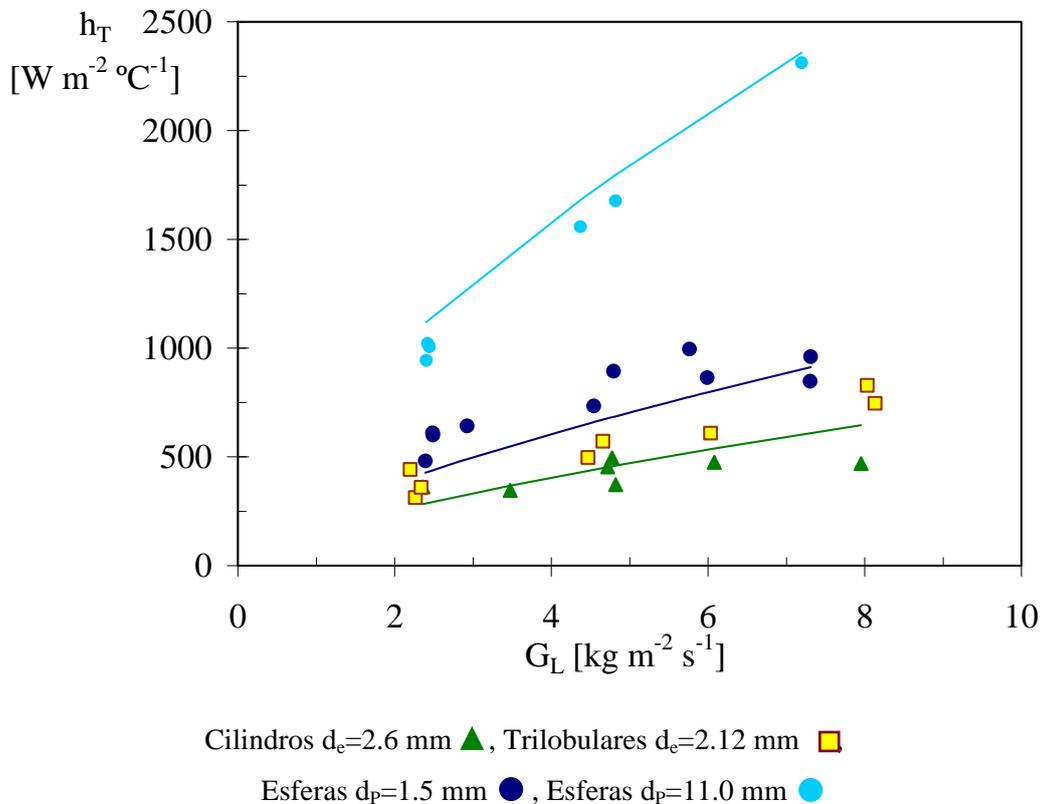


Figura IV.6: h_T vs. q_L para diferentes formas de partícula.

La Figura IV.6 también incluye la información experimental para las partículas cilíndricas de $d_e=2.6$ mm y las trilobulares. Puede apreciarse que h_T es significativamente menor para los cilindros ($d_e=2.6$ mm) que para las esferas de 1.5 mm, para el mismo caudal de líquido (cabe recordar que el caudal de gas no tiene un efecto apreciable en el caso de los rellenos cilíndricos y esféricos). Por el contrario, los valores de h_T para los cilindros de $d_e=9.6$ mm (no mostrados en la Figura IV.6) son levemente inferiores respecto a los de las esferas de 11.0 mm. Por lo tanto, esto muestra que el efecto del tamaño de la partícula no es suficiente para explicar el comportamiento de h_T , y debe introducirse también algún factor para tener en cuenta el efecto de la forma de la partícula. Con este fin se empleó la relación $\phi=d_p/L_p$ (para esferas $\phi=1$). Para los cilindros de $d_e=2.6$ mm el valor de ϕ es mucho menor que para una esfera, mientras que para los cilindros de $d_e=9.6$ mm es sólo levemente menor, ya que los

primeros son relativamente más largos que los segundos (ver Tabla III.1). En conclusión, los resultados mostrados en el Figura IV.4 sugieren que h_T debe aumentar con ϕ .

IV.3.3 Correlación propuesta para estimar el coeficiente global de transferencia de calor

En función del comportamiento analizado en las secciones previas, una correlación para h_T debe incluir los efectos del caudal de líquido, tamaño de partícula (diámetro equivalente) y forma (relación de aspecto de la partícula). Para el caso específico de las pastillas trilobulares, también debe tenerse en cuenta el efecto del caudal de gas.

Debe señalarse también que es probable que el número de Prandtl del líquido tenga algún efecto sobre h_T . Sin embargo, no se ha incluido en la correlación propuesta ya que en el programa experimental se ha utilizado un único líquido (agua).

Se propuso la siguiente expresión para realizar un análisis de regresión de los valores experimentales:

$$Nu_T = \frac{h_T d_e}{k_L} = b \left[1 - \exp(-f \phi^n / a) \right] Re_L^e (1 + h Re_G^g) \quad (IV.1)$$

donde b , f , n , e , h y g son parámetros a ajustar, y Re_L y Re_G se calculan usando el d_e como longitud característica.

La ecuación (IV.1) establece que h_T es dominado por la convección del líquido, ya que predice un valor de $h_T=0$ cuando $q_L=0$. En la práctica, para muy bajos valores de q_L , normalmente existe un coeficiente h_{T0} que tiene en cuenta los mecanismos de conducción térmica. Sin embargo, su inclusión no condujo a mejoras significativas en el ajuste de los datos experimentales. En consecuencia, este término no fue retenido en la correlación propuesta. En general, como se demostró para el caso de la conductividad efectiva en la sección II.3.2.2, la contribución conductiva resulta de escasa significación frente a la contribución convectiva.

IV.3.4 Ajuste de los parámetros de la ecuación (IV.1)

Las propiedades físicas y los parámetros de transporte de los fluidos, necesarios para la correlación de h_T , se toman a 40°C. Este valor es representativo de los promedios entre entrada y salida del lecho para el conjunto de ensayos.

El ajuste de la correlación para Nu_T se realizó a través de la minimización de la suma de cuadrados:

$$E_{Nu_T} = \frac{\sum_{i=1}^N \left[(Nu_{T,i}^{pred} - Nu_{T,i}^{exp}) / Nu_{T,i}^{exp} \right]^2}{N} \quad (IV.2)$$

donde,

$Nu_{T,i}^{exp}$, valores experimentales del coeficiente global de transferencia de calor para la condición operativa i (obtenidos utilizando la ecuación (II.2) y (II.4), y expresados en la forma del número de Nusselt)

$Nu_{T,i}^{pred}$, valores predichos por la correlación (obtenidos utilizando la ecuación IV.1)

N , número de condiciones experimentales incluidas en el ajuste (=69, correspondiente a la información experimental para régimen de baja interacción).

La minimización comienza a partir de valores iniciales de los parámetros que fueron convenientemente asignados, como así también su intervalo de variación permitido. El cálculo se detiene cuando se alcanza la precisión deseada o se sobrepasa el número máximo de iteraciones. Ambos valores fueron adecuadamente establecidos (precisión absoluta: $1 \cdot 10^{-4}$, número máximo de iteraciones: 1000).

Como resultado del ajuste de los valores experimentales de Nu_T , por medio de la ecuación (IV.1), se obtuvieron los siguientes parámetros óptimos:

$$b = 2.51 \qquad f = 4.71 \qquad (IV.3a, b)$$

$$n = 0.7 \qquad e = 0.68 \qquad (IV.3c, d)$$

$$h = \begin{cases} 0.05 & \text{(trilobulares)} \\ 0 & \text{(esferas, cilindros)} \end{cases} \qquad g=0.6 \qquad (IV.3e, f)$$

Es importante mencionar que, de acuerdo con el análisis realizado en la sección IV.3.1 y a los fines de realizar la regresión, se fijó $h=0$ en el caso de las esferas y cilindros.

Reemplazando los valores de los parámetros (ecuaciones IV.3) en la ecuación (IV.1) resultan finalmente las siguientes expresiones para estimar el coeficiente global de transferencia de calor para las pastillas trilobulares (ecuación IV.4a) y las esferas y cilindros (ecuación IV.4b):

$$Nu_T = \frac{h_T d_e}{k_L} = 2.51 \left[1 - \exp \left(-4.71 \phi^{0.7} / a \right) \right] Re_L^{0.68} \left(1 + 0.05 Re_G^{0.6} \right) \qquad (IV.4a)$$

$$Nu_T = \frac{h_T d_e}{k_L} = 2.51 \left[1 - \exp \left(-4.71 \phi^{0.7} / a \right) \right] Re_L^{0.68} \qquad (IV.4b)$$

Adicionalmente se estimó la desviación relativa promedio de las ecuaciones (IV.4), calculada como:

$$\varepsilon_{Nu_T} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Nu_T^{pred} - Nu_T^{exp}|}{Nu_T^{exp}} \qquad (IV.5)$$

Las desviación media alcanzada resulta completamente aceptable (10.9 %), así como la desviación máxima de 28 %; y simultáneamente, la distribución global de errores se muestra balanceada (33 errores con desviaciones negativas y 36 con desviaciones positivas). Las Figuras IV.4, 5 y 6 permiten apreciar la bondad del ajuste para los diferentes tamaños y formas de partículas. Adicionalmente en la Figura IV.7 se presenta un gráfico de comparación entre el Nu_T experimental y el predicho, para todas las partículas incluidas en el ajuste, observándose que prácticamente la totalidad de valores comparados presenta desviaciones inferiores al 25%.

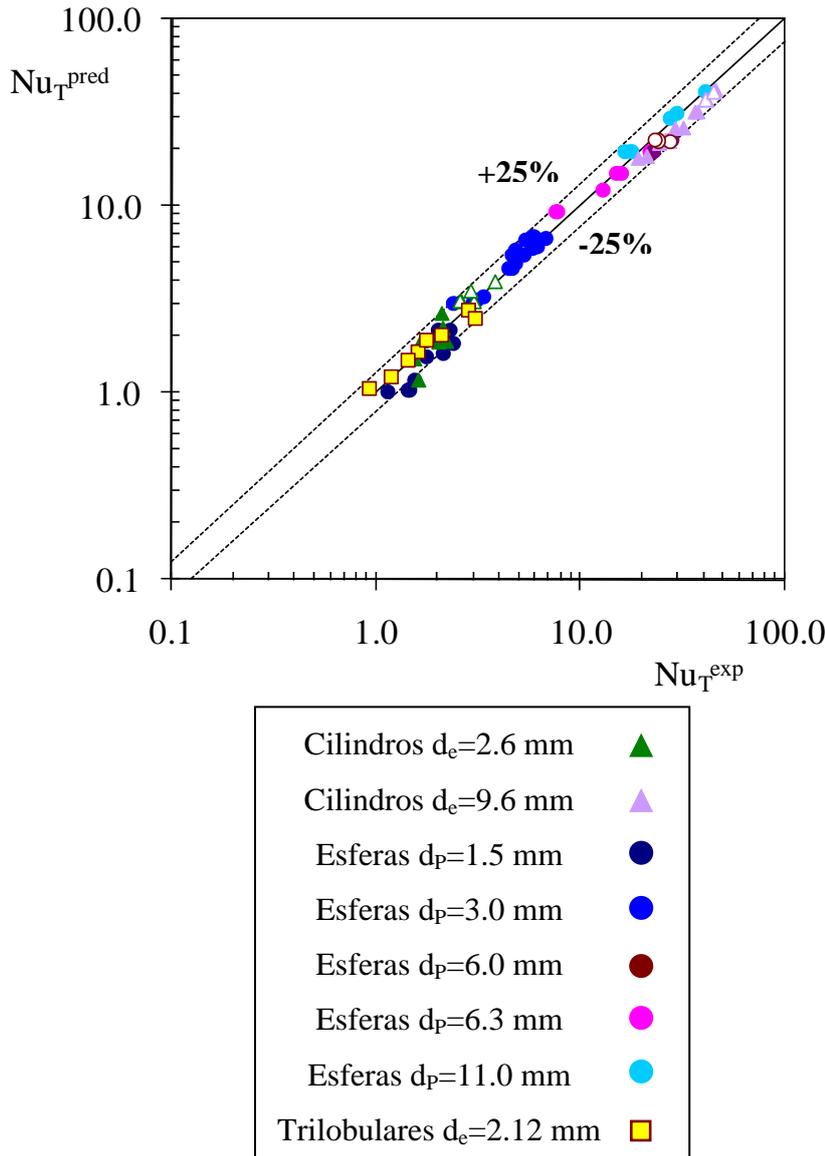


Figura IV.7: Comparación de los valores de Número de Nusselt experimentales y los calculados con las ecuaciones (IV.4) (los puntos llenos corresponden a régimen de baja interacción y los vacíos a régimen de alta interacción).

La información experimental utilizada para ajustar la ecuación (IV.1) fue la correspondiente al régimen de baja interacción (Figura IV.1). Los rangos cubiertos en esta investigación son $a > 4.7$ y $5.4 < Re_L < 170$.

Es interesante explorar la capacidad predictiva de la ecuación (IV.4) para condiciones en régimen de alta interacción, ya que como se mostró en la Figura IV.3, los valores de h_T correspondientes al régimen de alta interacción cercanos a la zona de transición mostraban prácticamente la misma tendencia con q_L que los datos correspondientes al régimen de baja interacción (puntos llenos en la Figura IV.3). En la Figura IV.5 se incluyó la información correspondiente al régimen de alta interacción, excepto los puntos indicados como A, B, C, D y E en la Figura IV.2, los cuales se apartan fuertemente de la línea de transición. Puede apreciarse que la calidad de la predicción es completamente razonable para los puntos remanentes del régimen de alta interacción, y

por lo tanto, puede concluirse que la ecuación (IV.4) puede utilizarse también, siempre y cuando las condiciones no se encuentren demasiado alejadas de la zona de transición.

IV.4 CONCLUSIONES

El conjunto de condiciones operativas ensayadas experimentalmente cubren un rango de caudales de líquido y gas correspondientes a los regímenes de baja y alta interacción. Los datos obtenidos en este contexto, totalizan 618 perfiles radiales de temperatura, de los cuales 96 corresponden a esferas de 6 mm de diámetro, 246 a cilindros de 2.6 mm, 132 a cilindros de 9.6 mm y 144 a trilobulares de 2.12 mm; utilizándose tres longitudes de lecho (27, 47 y 87 cm). También se incluyeron datos obtenidos previamente con el mismo equipo experimental para 4 tamaños distintos de esferas (1.5, 3.0, 6.3, 11.0 mm). Se realizaron en promedio cinco repeticiones para cada condición operativa con el objetivo de obtener parámetros no sesgados. Además, cada ensayo se comenzó con una fluidización previa del lecho, para recomodarlo y de este modo promediar la influencia de su estructura sobre las medidas.

Para el ajuste de los datos se utilizó un modelo unidimensional pseudohomogéneo, el cual cuenta con un único parámetro de ajuste: el coeficiente global de transferencia de calor (h_T). El conocimiento de este parámetro es suficiente para estimar la velocidad de transferencia de calor en procesos de intercambio térmico sin reacción química o con efectos moderados de calor en la reacción. También es necesario conocerlo para obtener una primera aproximación en sistemas o aplicaciones con reacción química en los que el efecto térmico es relevante.

Se analizaron los valores obtenidos de dicho parámetro respecto de las principales variables fluidodinámicas del sistema (caudales de gas y líquido) y geométricas (tamaño y forma del relleno). Se observó que h_T aumenta con el caudal de líquido, independientemente del régimen de flujo y la forma de la partícula. Adicionalmente se comprobó que, manteniendo todas las demás variables constantes, se obtuvieron los mayores valores de h_T para la menor relación de aspecto. Por el contrario, el efecto del caudal de gas no resulta tan claro como el del caudal de líquido. Mientras que para las esferas y cilindros en régimen de baja interacción q_G no tiene un efecto significativo, se observó un impacto definido, aunque moderado, en los trilobulares: mayores valores de h_T a mayores valores de q_G , para q_L constante. Finalmente, el efecto del tamaño de partícula fue correctamente cuantificado por el diámetro equivalente definido como el diámetro de la esfera con igual relación volumen/superficie externa que la partícula, d_e , y el efecto de la forma pudo ser adecuadamente tenido en cuenta a través de la utilización de la relación de aspecto para la partícula, $\phi=d_p/L_p$.

Las conclusiones elaboradas permitieron postular una expresión de ajuste para h_T . En una segunda instancia, se ajustaron los parámetros asociados a esta ecuación. La correlación generada para estimar h_T , para todos los tipos de partículas, presenta una muy buena *performance* predictiva y se considera completamente adecuada para ser empleada en el rango de condiciones operativas analizado. La desviación promedio entre los valores medidos y predichos de h_T , resultó de 10.9%.

Capítulo V

*Análisis de resultados - Modelo
bidimensional pseudohomogéneo*

Capítulo V. Análisis de resultados - Modelo bidimensional pseudohomogéneo

En este Capítulo se implementa un modelo de tipo bidimensional pseudohomogéneo para el ajuste de los datos experimentales de transferencia de calor en RTB.

Teniendo en cuenta que en el Capítulo II se discutieron extensamente diferentes alternativas para el planteo de este modelo, aquí solo se presentan, como un recordatorio, las ecuaciones integradas que se emplearon en el proceso de regresión de los parámetros térmicos característicos de este modelo, conductividad térmica efectiva radial, k_{er} y coeficiente de transferencia de calor en la pared, h_w .

Se dispone de dos conjuntos de datos experimentales de estos parámetros. Los propios del grupo de trabajo, obtenidos en esta Tesis y en la Tesis Doctoral de Mariani (2000), que comprenden datos de k_{er} y h_w , y un conjunto de datos experimentales colectados de bibliografía, como se discutió en la sección II.3.2.2.d, solo para k_{er} . Ambos conjuntos son empleados en la búsqueda de correlaciones generales, para partículas esféricas y no esféricas para ambos parámetros. Finalmente, empleando la información experimental disponible y las correlaciones alcanzadas, se analiza el impacto de las variables geométricas y operativas sobre cada parámetro.

V.1 MODELO BIDIMENSIONAL PSEUDOHOMOGÉNEO

En este Capítulo se empleará el modelo bidimensional pseudohomogéneo para el ajuste de los datos experimentales. En la sección II.2.2 se discutieron en extenso distintos aspectos que hacen a la utilización del mismo en estudios de transferencia de calor en RTB. En consecuencia, aquí solo se reproduce la formulación integrada, respetando la numeración de las ecuaciones correspondientes al Capítulo II:

$$\frac{T_C - T}{T_C - T_0(r=0)} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} C_n \frac{J_0(b_n r / R_T) \left[\exp(-b_n^2 z^*) \right]}{\left[1 + (b_n / Bi^F)^2 \right] J_1^2(b_n)} \quad (II.18)$$

$$C_n = \frac{1}{R_T^2} \int_0^{R_T} \left[\frac{T_C - T_0(r)}{T_C - T_0(r=0)} \right] J_0(b_n r / R_T) r dr \quad (II.19)$$

$$C_n = C_1 \frac{J_1(b_n) b_1}{J_1(b_1) b_n} \quad (II.20)$$

donde: $z^* = \frac{\pi k_{er}}{(G_L C_{pL} + G_G C_{pG}) A_T} z$

$$Bi^F (\text{número de Biot modificado}) = (h^F R_T) / k_{er}$$

$$\frac{1}{h^F} = \frac{1}{h_w} + \frac{1}{h_c} \quad (\text{II.14})$$

En principio, la regresión se debe realizar sobre dos parámetros, k_{er} y h^F . Luego, utilizando la ecuación (II.14) puede evaluarse h_w , conociendo h_c . Este valor Mariani (2000) lo obtuvo experimentalmente, $h_c=10630 \text{ W m}^{-2} \text{ C}^{-1}$, para lo cual es suficiente un número acotado de medidas experimentales (véase la sección III.1.3.3).

Adicionalmente, y como fuera desarrollado en la sección II.2.2.a2, se incluyó como condición a la entrada al lecho la que propone existencia de un perfil de temperatura radial de temperatura al ingreso al lecho de tipo genérico y desconocido “a priori”. En estas condiciones aparece un parámetro adicional para ajustar, el valor de C_1 (constante que acompaña al primer y más importante término de la serie solución del modelo -i.e. ecuación. II.18- el cual surge de integrar el perfil de entrada de acuerdo a la ecuación II.19, adoptándose para $T_0(r)$ una función parabólica). Como el resto de los C_n (con $n>1$), correspondientes a los términos de orden superior de la serie en la ecuación (II.18), son sustancialmente menores a C_1 , para fijar sus valores numéricos se los vinculó a C_1 suponiendo que se mantiene entre ellos la misma relación que se presentaría si el perfil de temperatura a la entrada fuese plano:

$$C_n = C_1 \frac{J_1(b_n) b_1}{J_1(b_1) b_n} \quad (\text{II.20})$$

De esta forma, conociendo el valor de C_1 se obtienen de manera inmediata los valores de C_n ($n \neq 1$). El número n de términos de la serie utilizados está determinado por la precisión pretendida en el cálculo del valor de la misma y, en definitiva, en el ajuste del perfil de temperaturas. Se propuso como criterio que la diferencia relativa porcentual, ε , sea inferior al 0.1%, siendo:

$$\varepsilon (\%) = \left[\frac{\text{Serie}_{(n-1)} - \text{Serie}_n}{\text{Serie}_{(n-1)}} \right] 100 \quad (\text{V.1})$$

En resumen, aunque el modelo presenta dos parámetros térmicos, la conductividad térmica efectiva, k_{er} , y el coeficiente de transferencia en la pared, h_w , en la práctica se deberán ajustar tres parámetros.

V.2 AJUSTE DE PARÁMETROS

Para el ajuste de los datos experimentales correspondientes a los perfiles radiales de temperatura se empleó una rutina de estimación de parámetros. El programa realiza la estimación de los parámetros correspondientes a un modelo matemático definido por el usuario y utiliza información experimental de una o más variables dependientes (respuestas). La dependencia de los parámetros puede ser lineal o no lineal, siendo la función objetivo a minimizar la siguiente:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{N_{\text{obs}}} \left[T^{\text{EXP}}(r_i) - T^{\text{MODELO}}(r_i, \theta) \right]^2 \quad (\text{V.2})$$

siendo:

$T^{\text{EXP}}(r_i)$, valores experimentales de temperatura en la posición radial r_i

$T^{\text{MODELO}}(r_i, \theta)$, valores de temperatura predichos por el modelo

θ , parámetros a ajustar

N_{obs} , número de valores de temperatura que corresponden a los perfiles obtenidos para todas las condiciones operativas para cada tamaño de relleno

La minimización comienza a partir de valores iniciales de los parámetros que fueron convenientemente asignados, como así también su intervalo de variación permitido. $S(\theta)$ es aproximada por una función cuadrática en la región de búsqueda correspondiente, mientras que el mínimo es obtenido por programación cuadrática en dicha región. El programa se detiene cuando se alcanza la precisión deseada o se sobrepasa el número máximo de iteraciones. Para la precisión se estableció que el residuo de la suma de cuadrados debe ser inferior a $1 \cdot 10^{-8}$ y el número máximo de iteraciones se fijó en 100. Ambos valores corresponde a la opción “por defecto” del programa.

V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dada la naturaleza de la información experimental (perfiles radiales de temperatura a distintas posiciones axiales), existe la posibilidad de efectuar un análisis del comportamiento del sistema con un modelo suficientemente detallado como para considerar simultáneamente las variaciones axiales y radiales de temperatura dentro del lecho. En el ajuste de los parámetros se emplean simultáneamente los perfiles radiales experimentales relevados en las tres posiciones axiales $L=27, 47$ y 87 cm (esta última cuando corresponde, véase la sección IV.2), correspondientes a todas las repeticiones efectuadas para cada condición operativa y para cada tamaño y forma de relleno. En consecuencia, cada condición operativa tiene asociada una conductividad efectiva, un coeficiente de transferencia en la pared y un valor de C_1 .

Las propiedades físicas y los parámetros de transporte de los fluidos, necesarios para la obtención de k_{er} y h_w , se toman a 40 °C. Este valor es representativo de los promedios entre la entrada y la salida del lecho para el conjunto de ensayos.

De esta forma pudieron ajustarse los dos parámetros correspondientes al modelo bidimensional pseudohomogéneo para el conjunto de condiciones experimentales y para tres de los rellenos analizados (cilindros $d_e=2.6$ mm /9.6 mm y trilobulares $d_e=2.12$ mm, el diámetro equivalente, d_e , se define como el diámetro de la esfera que presenta la misma relación volumen/superficie externa que la partícula). No se realizó el ajuste de las esferas ($d_p=6$ mm), ya que presentan una relación de aspecto inferior a 15 ($a=8.57$) y, de acuerdo a Mariani y col. (2003), deberían ajustarse con el modelo de dos zonas (ver sección II.4). Si bien los cilindros de mayor tamaño ($d_e=9.6$ mm) también presentan un $a<15$ ($a=5.35$), se decidió ajustarlos para verificar si presentan el mismo comportamiento que las esferas.

Los resultados alcanzados en la regresión pueden observarse en la Tabla V.1.

Tabla V.1: Bandas de incertidumbre relativas promedio de los parámetros ajustados empleando el modelo bidimensional pseudohomógeno para cilindros ($d_e=2.6$ mm/9.6 mm) y partículas trilobulares $d_e=2.12$ mm.

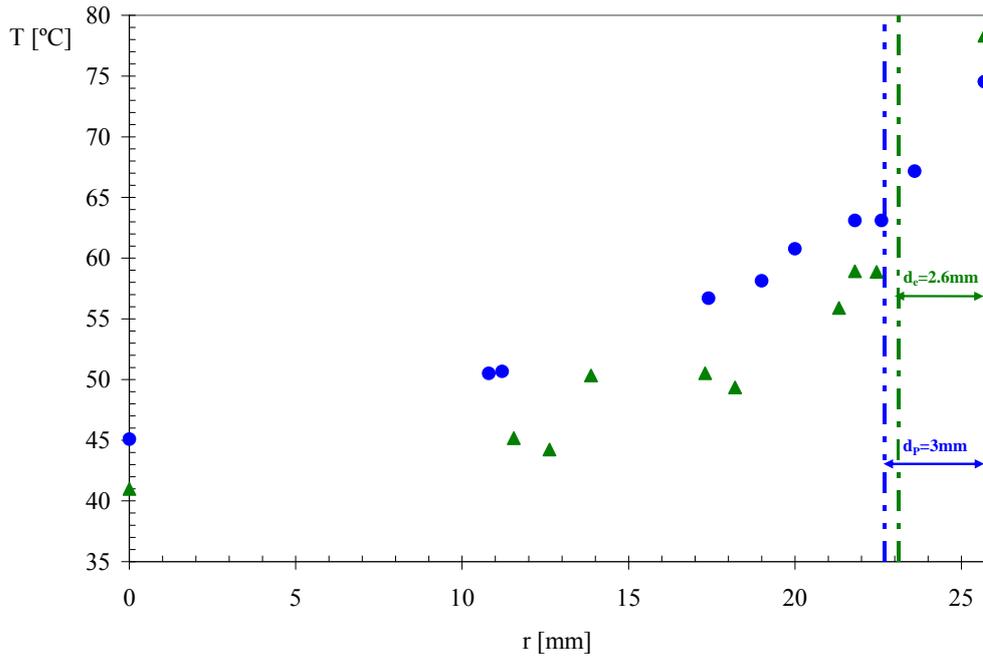
d_e [mm]	k_{er}	h_w
2.12	12.8%	9.5%
2.6	13.5%	8.1%
9.6	32.9%	10.7%

Las bandas de incertidumbre obtenidas para los parámetros en el caso de los cilindros pequeños ($d_e=2.6$ mm) y las partículas trilobulares son estrechas y, en consecuencia, claramente satisfactorias; mientras que para los cilindros grandes ($d_e=9.6$ mm) resultan mayores, especialmente, para la conductividad efectiva.

Los resultados del ajuste muestran una mayor incertidumbre, en promedio, para los valores obtenidos de la conductividad térmica efectiva radial, puesta de manifiesto en un intervalo de confianza (relativo) mayor para este parámetro, comparado con el correspondiente valor del coeficiente de transferencia en la pared. Mariani (2000) observó una situación inversa para relleno esférico.

En la Figura V.1 se presentan dos perfiles térmicos radiales típicos en un lecho relleno con flujo bifásico descendente. Uno de ellos corresponde al relleno cilíndrico pequeño ($d_e=2.6$ mm) y el otro a las esferas de 3 mm, para las mismas condiciones experimentales. Se observa una caída más pronunciada en la zona de la pared para los cilindros que para las esferas. El salto térmico producido en un diámetro equivalente de pastilla desde la pared para los cilindros es del 15.3 °C y representa el 41.1% del salto térmico entre la pared y el centro del lecho (37.3 °C), mientras que para las esferas es del 11.5 °C y representa el 39% del salto térmico entre la pared y el centro del lecho (29.5 °C).

En general, en una estrecha zona cercana a la pared se produce un importante salto de temperaturas y no es físicamente posible, al menos con el tipo de dispositivo experimental utilizado, ubicar más cantidad de sensores térmicos en esta zona para aumentar la calidad de la información obtenida.



Cilindros $d_c=2.6$ mm ▲, Esferas $d_p=3$ mm ●

Figura V.1: Perfil radial de temperaturas promedio (incluye todas las repeticiones). Sistema aire-agua, $d_T=51.4$ mm, $L=27$ cm.

V.3.1 Análisis cualitativo de los resultados experimentales. Rango de aplicación del modelo bidimensional pseudohomogéneo

Aunque el modelo bidimensional pseudohomogéneo, con dos parámetros, ha sido el mayoritariamente empleado para la regresión de datos experimentales de transferencia de calor en RTB, en la sección II.4 se señalaron las limitaciones del mismo a partir de las observaciones de Mariani y col. (2003b), quienes reportaron que para partículas esféricas la aplicación de este modelo es cuestionable para relaciones de aspecto bajas (inferiores a ≈ 15). Como se desprende de la Tabla III.1, las relaciones de aspecto de los cilindros más pequeños y de las partículas trilobulares son mayores a 15, pero las de los cilindros de mayor tamaño no lo son. En consecuencia, la primera etapa de este análisis estará centrada en la comparación de los parámetros de transferencia de calor para los tres rellenos con el objetivo de definir si en todos los casos es posible aplicar el modelo bidimensional pseudohomogéneo o si existe un límite a partir del cual no resulta adecuado su empleo en el caso de partículas no esféricas, en forma análoga a lo indicado por Mariani y col. (2003b) para esferas.

En la Figura V.2 se presenta la variación del coeficiente de transferencia de calor en la pared en función del caudal de líquido para los tres rellenos mencionados previamente. Aunque los puntos experimentales corresponden a distintos caudales de gas para cada tipo y tamaño de partícula, se ha representado en conjunto todos los datos, atento al bajo impacto global del caudal de gas. Las curvas continuas son líneas de tendencia, incluidas para facilitar la visualización. Al comparar los resultados de los cilindros de menor tamaño y el relleno trilobular se aprecia que no difieren demasiado, y que la

tendencia general es que, para un mismo caudal de líquido, h_w es mayor para el relleno trilobular, que tiene un diámetro equivalente algo menor (véase la Tabla III.1). Este comportamiento encuentra correspondencia, al menos cualitativamente, con la correlación de Mariani y col. (2001) para un RTB relleno con esferas y con la mayor parte de las correlaciones disponibles para sistemas con flujo de una única fase (Dixon, 2012). Al comparar los cilindros entre sí se aprecia que h_w es mucho mayor para los cilindros de mayor tamaño.

Por una parte, este comportamiento no se compadece con el predicho por las correlaciones mencionadas previamente y, además, la diferencia es de tal magnitud que difícilmente estos resultados experimentales puedan ser reproducidos empleando una única correlación. Dado que los cilindros de mayor tamaño corresponden a una relación de aspecto de 5.35, se puede concluir que también existe un límite inferior (para la relación de aspecto) de aplicabilidad del modelo bidimensional pseudohomogéneo cuando se tratan partículas no esféricas. En una primera instancia, y a los fines de contar con un valor numérico, se puede adoptar el límite sugerido por Mariani y col. (2003b) para esferas. Para estar en condiciones de disponer de un valor más preciso resulta necesaria información experimental adicional que incluya otras relaciones de aspecto. Por lo tanto, los resultados obtenidos con los cilindros de mayor tamaño no serán retenidos para obtener una correlación, y deberán ser reanalizados empleando un modelo de dos zonas (Mariani y col., 2003b).

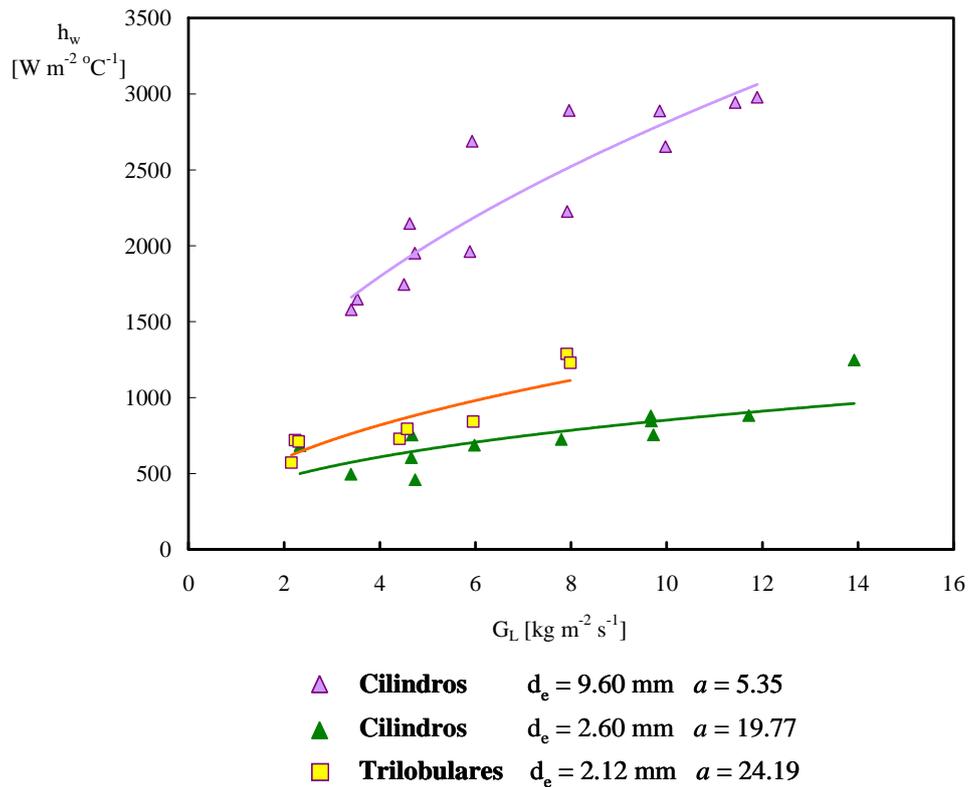


Figura V.2: Influencia de la relación de aspecto en la evaluación del coeficiente de transferencia de calor en la pared

Teniendo en cuenta que cuatro de los rellenos, dos tamaños de esferas, uno de cilindros y las partículas trilobulares, han sido estudiados en nuestro grupo de trabajo en el mismo equipo experimental y empleando las mismas técnicas de regresión, resulta de interés llevar a cabo una primera comparación cualitativa entre los mismos. En las

Figuras V.3 y V.4 se presentan los resultados obtenidos para k_{er} y h_w , respectivamente, para los cuatro rellenos. En la Figura V.3 no se aprecia una diferencia significativa en los valores de k_{er} , aunque “a priori” no puede afirmarse que todos los datos puedan ajustarse con una única correlación. En cambio, los valores experimentales de h_w incluidos en la Figura V.4 muestran diferencias muy notables y, claramente, vinculadas a la geometría del relleno. Los valores de los coeficientes en la pared para las partículas esféricas son marcadamente mayores que los de los cilindros y los de las partículas trilobulares. Cuando se analiza el tamaño de la partícula, se verifica que, como se señalara previamente, el coeficiente aumenta al disminuir el tamaño de partícula, lo cual se verifica al comparar los resultados para las esferas de 1.5 y 3 mm. Si la única característica que afectase a h_w fuese el tamaño, los coeficientes de cilindros ($d_e=2.6$ mm) y trilobulares ($d_e=2.12$ mm) deberían ubicarse entre los que corresponden a ambos tamaños de esferas, sin embargo, son mucho menores, evidenciando una influencia de la forma de la partícula.

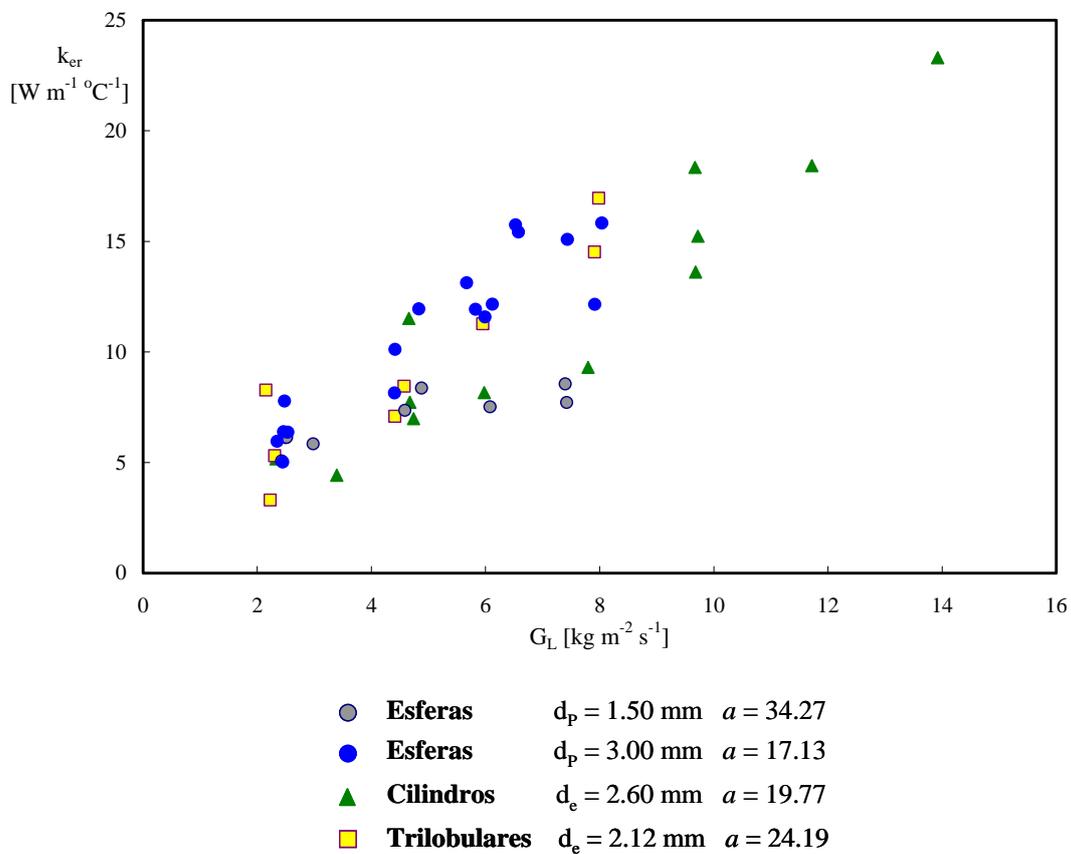


Figura V.3: Conductividad térmica efectiva radial en función del caudal de líquido para diversas geometrías de partícula

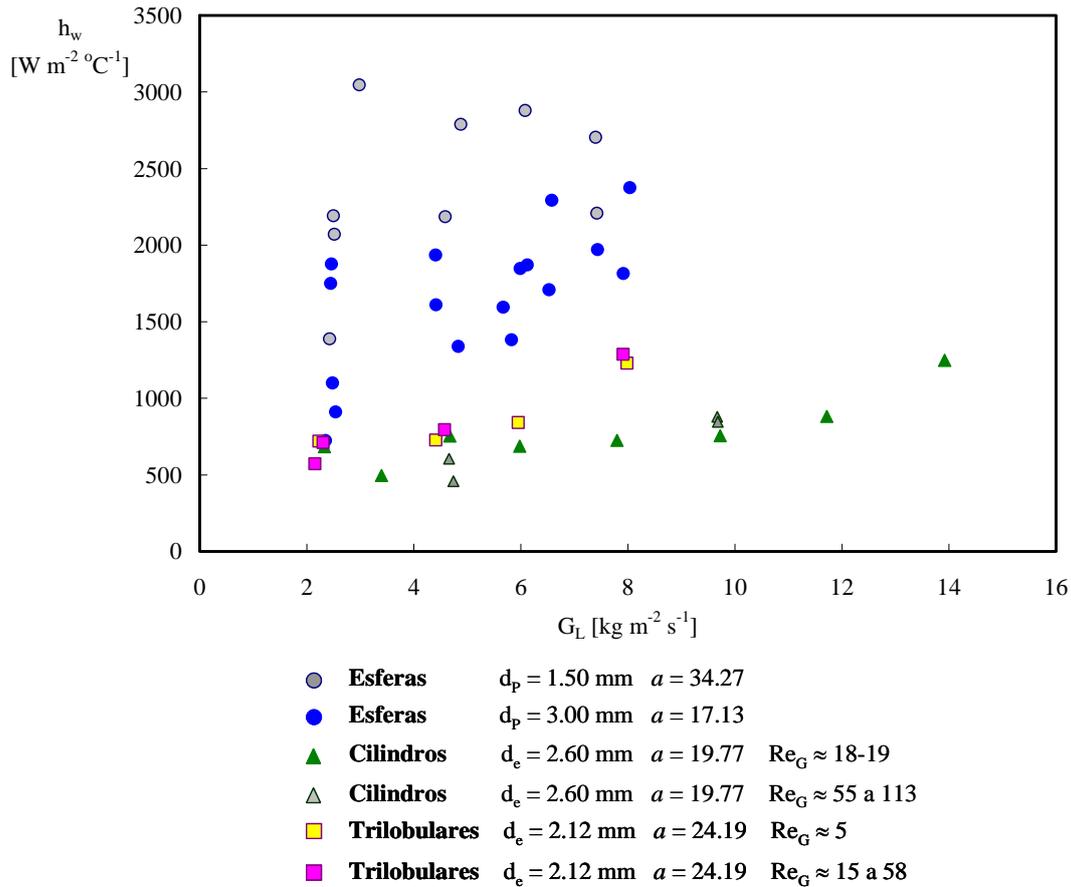


Figura V.4: Coeficiente de transferencia de calor en la pared en función del caudal de líquido para diversas geometrías de partícula

En la Figura V.5 se presenta el valor de la resistencia relativa en la pared ($\mathcal{R}_w/\mathcal{R}_T = h_T/h_w$) en función del Re_L para los cuatro rellenos de la Figura V.4. Para el cálculo de h_T se han utilizado los valores experimentales de h_w y k_{er} y la expresión propuesta por Bruno y col. (1988) (ecuación II.29c). En general, se acepta que la resistencia relativa en la pared debe aumentar al aumentar el tamaño de partícula. Esto se cumple al comparar las esferas entre si, pero no al comparar las esferas de mayor tamaño ($d_p=3$ mm) con las partículas de otra geometría ($d_e=2.12$ para las pastillas trilobulares y $d_e=2.6$ para los cilindros), y tampoco se cumple, aunque la diferencia no resulta tan significativa, al comparar las partículas cilíndricas y las trilobulares. Es evidente, a partir de este análisis, que en la búsqueda de una expresión que permita correlacionar los datos experimentales deberá incorporarse algún parámetro que caracterice la geometría de la partícula.

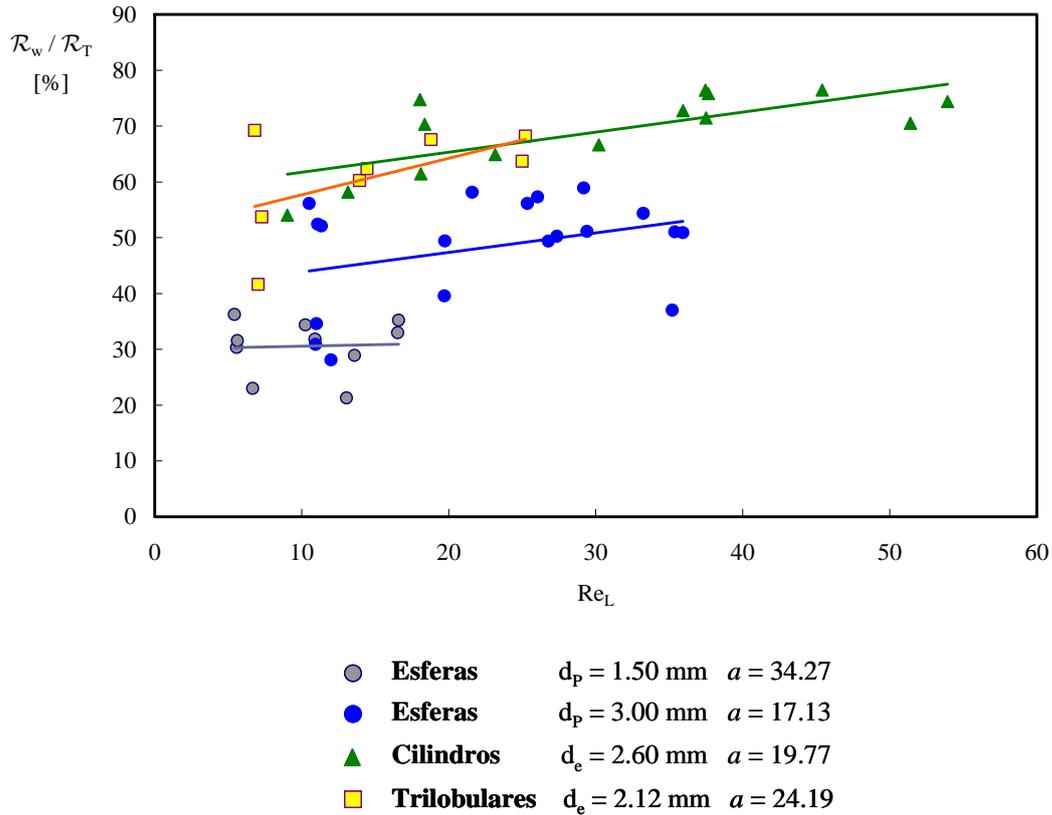


Figura V.5: Resistencia relativa en la pared a la transferencia de calor ($\mathcal{R}_w/\mathcal{R}_T = h_T/h_w$) en función del Re_L

V.3.2 Análisis cuantitativo de los resultados experimentales: desarrollo de correlaciones

En este punto se llevará a cabo la búsqueda de correlaciones, tanto para el coeficiente de transferencia de calor en la pared como para la conductividad térmica efectiva radial. Teniendo en cuenta el análisis del Capítulo II y los resultados experimentales derivados de esta Tesis, las bases de datos empleadas para el ajuste de cada parámetro serán diferentes, aspecto que se desatacará al abordar el análisis correspondiente.

El desarrollo de las correlaciones conduce a la generación de parámetros que deberán ser ajustados empleando los datos experimentales disponibles. Los criterios y procedimientos empleados en los ajustes son análogos a los indicados en sección IV.2.4.

V.3.2.1 Coeficiente de transferencia de calor en la pared

La búsqueda de una correlación para el coeficiente de transferencia de calor en la pared se realizó a partir de un conjunto de datos experimentales propios, que incluyen los reportados en la Tesis Doctoral de Mariani (2000) y los obtenidos en esta Tesis, que comprenden dos tamaños de partículas esféricas, partículas cilíndricas y trilobulares. El

conjunto de condiciones experimentales estudiadas se presentó en la sección IV.1.1. Si bien para el estudio de los RTB, en general, y de la transferencia de calor en los mismos en particular, resulta necesario definir el régimen de flujo para evaluar apropiadamente los parámetros fluidodinámicos y de transporte, en el Capítulo IV se verificó que es factible extender las condiciones operativas y tratar en conjunto los datos de baja interacción con los de alta interacción no muy alejados del límite entre ambos regímenes. Esta idea se continuará empleando en este análisis y, por lo que se mantiene el conjunto de datos experimentales retenidos en dicho Capítulo.

Atendiendo al origen de los datos experimentales utilizados, parece razonable adoptar como punto de partida para la búsqueda de una correlación general, la expresión propuesta por Mariani y col. (2001) presentada en la sección II.3.3.1 (ecuación II.44). En dicha correlación se incluye el efecto del caudal de líquido, el cual es evidente a partir de la Figura V.4, que afectará en forma similar a esferas, cilindros y partículas trilobulares. En adición incluye el diámetro de la esfera, que se ha tomado como longitud característica. Cuando se trate de partículas no esféricas se empleará el diámetro equivalente, definido como el de una esfera con la misma relación volumen/superficie externa que la partícula en cuestión. Por otra parte, no aparece ninguna influencia del caudal gaseoso. Los resultados experimentales con partículas no esféricas tampoco evidencian, dentro del rango de caudales estudiados, una influencia clara y significativa del caudal de gas. En la Figura V.4 los datos de h_w correspondientes a cilindros y partículas trilobulares se han diferenciado en dos grupos. En el caso de los cilindros los rombos rellenos corresponden a un $Re_G \approx 19$, mientras que los rombos vacíos corresponden a Re_G entre 55 y 114. Es evidente que, a pesar del cambio significativo en Re_G , h_w no presenta una modificación apreciable. Una conclusión similar se obtiene para las partículas trilobulares, para las cuales los triángulos rellenos corresponden a $Re_G \approx 5$, mientras que los triángulos vacíos cubren un rango de Re_G entre 15 y 59. Por lo antes expuesto se propone una expresión del tipo:

$$Nu_w = Nu_{w0} + a_w Re_L^{b_w} Pr_L^{1/3} \quad (V.3)$$

Se ajustaron los parámetros a_w y b_w para cada tipo de relleno, mientras que se usó la ecuación II.45 para estimar Nu_{w0} , con d_e en lugar de d_p para calcular la relación de aspecto. Cabe aclarar que la contribución del término estanco Nu_{w0} en (V.3) resulta, en general, de segundo orden de importancia para las velocidades típicas de los fluidos (en particular, del líquido) en los RTB.

Los resultados del ajuste individual para cada tipo de relleno muestran que el valor de b_w no difiere apreciablemente entre las diferentes partículas, pero sí se observa una fuerte diferencia en el valor de a_w (para esferas resultó 0.34, mientras que, para las pastillas trilobulares se obtuvo 0.14, presentando los cilindros un valor intermedio, 0.22). En consecuencia, se decidió incluir la relación de aspecto de la partícula, ϕ (definida en la sección III.1.1.3 como el cociente entre la longitud y el diámetro -en el caso de la partícula trilobular, el diámetro se refiere al diámetro de la envoltura de los lóbulos-), a los fines de tener en cuenta el efecto de la forma de las mismas. De este modo, se propuso la siguiente expresión para el ajuste:

$$Nu_w = Nu_{w0} + a_{wf} \phi^{fw} Re_L^{b_w} Pr_L^{1/3} \quad (V.4a)$$

Adicionalmente, para el cálculo del Re_L debe emplearse el d_e que corresponde al diámetro de una esfera con la misma relación volumen/superficie externa que la partícula.

La regresión se realizó empleando 46 datos experimentales, resultando los siguientes valores para los tres parámetros ajustados:

$$a_{wf} = 0.408 \quad ; \quad f_w = 1.31 \quad ; \quad b_w = 0.705 \quad (\text{V.4b, c, d})$$

Esta correlación es válida para (fluidos agua y aire):

$$1.5 \leq d_e \text{ [mm]} \leq 3$$

$$17.1 \leq a \leq 34.3$$

$$5.4 \leq Re_L \leq 53.9$$

$$0.0029 \leq u_L \text{ [m/s]} \leq 0.014$$

$$0.308 \leq \phi \leq 1$$

$$2 \leq Re_G \leq 113$$

$$0.023 \leq u_G \text{ [m/s]} \leq 0.74$$

El error promedio definido como:

$$\epsilon_{Nu_w} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Nu_{w,i}^{pred} - Nu_{w,i}^{exp}|}{Nu_{w,i}^{exp}} \quad (\text{V.5})$$

(siendo N el número de datos)

resultó del 15.2 % con veintisiete errores negativos y diecinueve positivos. En la Figura V.6 se presentan los resultados experimentales como puntos y las curvas predichas por la correlación (V.4) para cada una de partículas consideradas. Se aprecia que el ajuste es altamente satisfactorio para los cilindros y las partículas trilobulares. Por otra parte, ambos tamaños de esfera presentan una dispersión propia de los puntos experimentales, la cual impide alcanzar una correlación más precisa. Presumiblemente esta diferencia en la dispersión de los datos experimentales, considerando que el equipo y procedimiento de regresión son idénticos, pueda atribuirse al impacto del coeficiente de pared en la transferencia de calor global. Teniendo en cuenta las resistencias relativas mostradas en la Figura V.5, se desprende que en el caso de los cilindros y partículas trilobulares el coeficiente de transferencia en la pared es determinante del proceso global de transferencia de calor, en consecuencia, la posibilidad de lograr un ajuste satisfactorio de este parámetro es muy alta. En cambio, para las esferas esta resistencia es mucho menos determinante del proceso (representando solo alrededor del 30 % de la resistencia global para las esferas de 1.5 mm), por lo que la posibilidad de determinar este parámetro con precisión disminuye apreciablemente. Este análisis revela una situación de compromiso respecto al empleo del modelo bidimensional pseudohomogéneo tradicional. La única manera de lograr que la resistencia en la zona de la pared adquiera más relevancia, y por lo tanto, permita una mejor estimación del coeficiente de pared, es disminuyendo la relación de aspecto. Pero, como ya se ha señalado al disminuir la relación de aspecto se pueden alcanzar condiciones en las

cuales el modelo bidimensional pseudohomogéneo tradicional deja de ser válido y debe recurrirse al empleo de un modelo de dos zonas (Mariani y col., 2003).

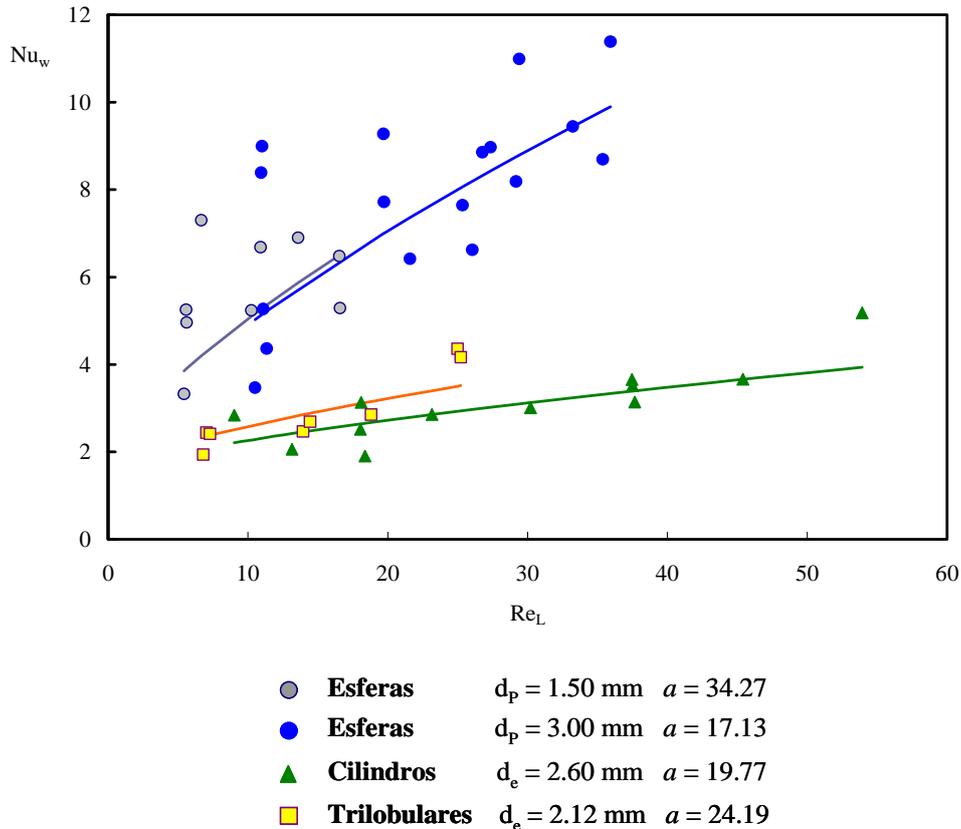


Figura V.6: Comparación entre valores experimentales (puntos) y predichos por la ec. (V.4a) con los parámetros (V.4b, c, d) (líneas continuas)

Los resultados alcanzados muestran que las esferas presentan una mayor capacidad de transferencia de calor en la zona de la pared (mayores valores de Nu_w) que los cilindros y las partículas trilobulares. Esta situación puede encontrar una justificación en el hecho de que en la región cercana a la pared del recipiente el ordenamiento de las partículas es claramente diferente. Las esferas alcanzan un grado de ordenamiento mayor, el que hace que se favorezca más la circulación del fluido en forma lateral (radial, en este caso) con el consiguiente transporte de energía. En el caso de los cilindros, mediante una observación en un recipiente cilíndrico transparente, de diámetro similar al equipo experimental, se apreció que parece prevalecer, en la zona cercana a la pared, una disposición en la cual el eje de los mismos no se encuentra, "aproximadamente", perpendicular a la pared del recipiente y varios de ellos aparecen prácticamente "unidos" lateralmente. Esta disposición suma una dificultad para que el fluido pueda moverse en la dirección lateral. En relación al acomodamiento de los cilindros, en coincidencia con lo aquí postulado, Achenbach y Müller (1986), observaron en sus estudios que el 60% de las partículas cilíndricas que se encontraban contra la pared presentaban sus ejes paralelos al eje del lecho, y el 40% restante se ubicaba perpendicular a la pared.

Para las partículas trilobulares resulta aplicable el comentario anterior, pero teniendo en cuenta que las mismas presentan una distribución de longitudes con una desviación relativamente importante (véase la sección III.1.1.3) y, por ende, es esperable que pueda generarse un mejor acomodamiento.

En este contexto, el parámetro ϕ permite capturar razonablemente bien el distinto comportamiento térmico en la zona de la pared de las partículas cilíndrica y trilobular frente a las esferas.

En la Figura V.7 se reproducen los resultados de la Figura V.6, pero incorporando adicionalmente los valores de Nu_w^{exp} obtenidos para los cilindros de mayor tamaño ($d_e=9.6$ mm; $a=5.35$) y la predicción de la correlación (V.4). Asimismo, se representan datos experimentales de Nu_w^{exp} correspondientes a esferas de $d_p=11$ mm ($a=4.67$) obtenidos por Mariani (2000) y la predicción para sus condiciones de trabajo dada por las ecuaciones (V.4). La mera observación de Figura V.7 permite reafirmar que no puede tratarse con el modelo bidimensional pseudohomogéneo tradicional la información experimental correspondiente a relaciones de aspecto bajas o medias, para las cuales se deberá recurrir a un modelo de dos zonas como el empleado por Mariani y col. (2003b).

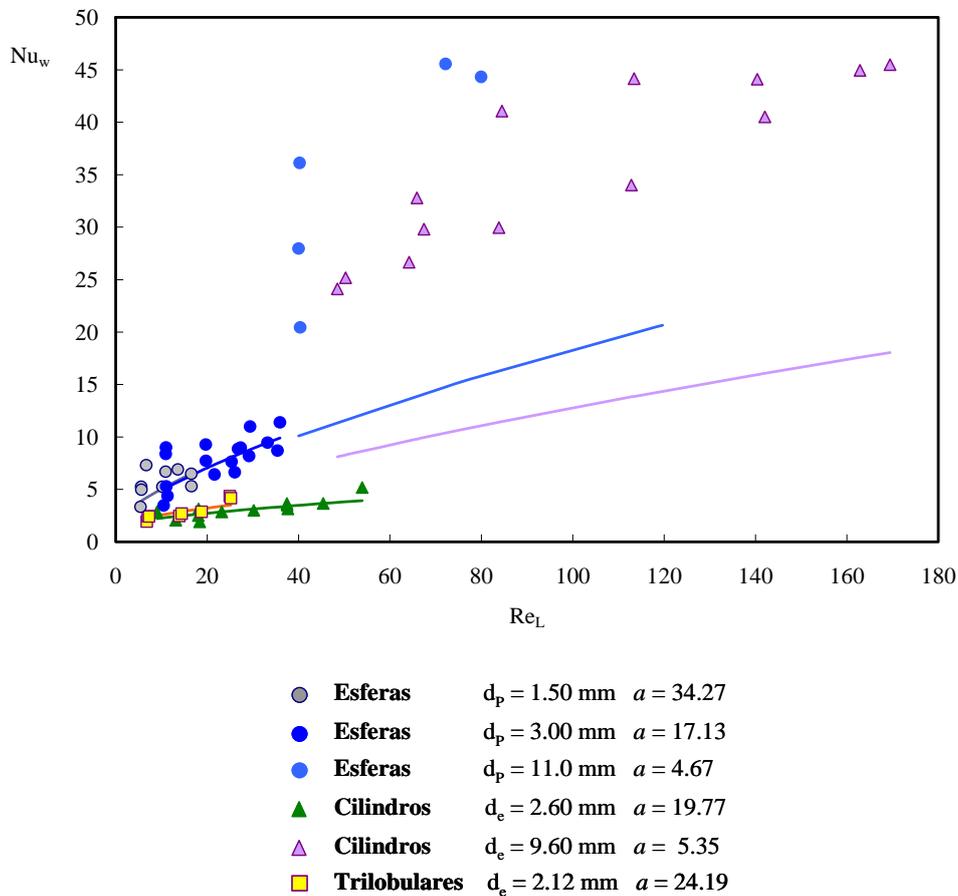


Figura V.7: Influencia de la relación de aspecto en la evaluación del coeficiente de transferencia de calor en la pared. Comparación de valores experimentales (puntos) y predichos por la ec. (V.4a) con los parámetros (V.4b, c, d) (líneas continuas)

V.3.2.2 Conductividad térmica efectiva radial

La revisión de la bibliografía realizada en el Capítulo II permitió generar una importante base de datos, que se empleó para analizar la consistencia de las diversas correlaciones presentadas en la literatura para evaluar la conductividad térmica efectiva radial. Por

otra parte, esa base de datos puede incorporarse a fin de obtener correlaciones que sean aplicables en un rango de variables, geométricas y operativas, mucho mayor que las estudiadas dentro del grupo de trabajo. Sin embargo, corresponde realizar una serie de consideraciones en forma previa al análisis cuantitativo.

De las conclusiones alcanzadas en el Capítulo II se desprende que la mayor parte de los datos experimentales disponibles corresponden al empleo de agua como líquido y aire (eventualmente N_2) como gas. En consecuencia, para realizar un análisis cuantitativo que permita alcanzar correlaciones para la conductividad térmica efectiva radial, sólo se retendrán aquellos datos experimentales que utilicen agua y aire (o N_2).

La segunda consideración está referida al régimen de flujo. Se ha visto (Capítulo II) que muchos autores diferencian claramente entre regímenes de alta y baja interacción para el desarrollo de las correlaciones. Por otra parte, en el Capítulo IV se demostró que el coeficiente global, obtenido con datos del grupo de trabajo, es aplicable en el régimen de baja interacción, pero extendiendo su alcance a zonas de alta interacción no muy alejadas a la zona de transición. En consecuencia, tanto de la base de datos experimentales de otros autores, como los propios generados en esta Tesis, se retendrán para el análisis los datos de baja interacción y los cercanos a la zona de transición, denominándose al conjunto RBI+.

Finalmente, el tercer aspecto a considerar se refiere a la geometría de la partícula. En la base de datos generada, los únicos datos de la bibliografía que se retuvieron para partículas no esféricas son los de Borremans y col. (2003). A los mismos, se les suman los datos para cilindros y partículas trilobulares obtenidos en esta Tesis. El resto de los datos experimentales disponibles corresponden a esferas. De esta forma, se verifica que se dispone de un conjunto limitado de datos para geometrías no esféricas y un conjunto mucho mayor para esferas. Esta situación, puede llevar a enmascarar algún efecto de la geometría de la partícula (el cual, como se desprende de la Figura V.3, no resulta tan marcado como para el coeficiente de transferencia en la pared) si se analizan en una primera instancia todos los datos en conjunto. Por esta razón se comenzará abordando un análisis diferenciado, para esferas por un lado y partículas no esféricas por el otro.

Como se desprende de la revisión realizada en el Capítulo II, para un dado par de fluidos (aire y agua en este caso) la conductividad efectiva térmica radial puede verse afectada por la velocidad del líquido, la velocidad del gas, el tamaño de partícula, la relación de aspecto, la geometría de la partícula y el material de la partícula. La posibilidad de alcanzar una descripción cualitativa del efecto de cada una de las variables y parámetros es muy baja, dado que se requeriría un enorme volumen de información, colectando datos experimentales en los cuales sólo se modifique una variable a la vez dejando el resto fijas. No obstante, el efecto de la modificación de algunas variables y parámetros resulta evidente, por ejemplo, el aumento en la conductividad del material de las partículas o en el caudal de líquido conduce inexorablemente a un aumento de la conductividad térmica efectiva radial. No así para el impacto de otras, como el caudal de gas o la geometría de la partícula, el cual resulta menos claro, como se desprende de la Figura V.3. Posteriormente, a partir de las correlaciones obtenidas se discutirán nuevamente estos aspectos.

V.3.2.2.a Partículas esféricas en régimen de baja interacción extendido (RBI+)

Como se indicó en la sección II.3.2.2.d, las correlaciones propuestas por Lamine y col. (1996) y Mariani y col. (2001) son las que presentan el menor error en RBI al comparar su predicción con los datos experimentales. En ambos casos se incluye la influencia del

caudal de gas, modificando el impacto de la fase líquida (véase el parámetro b en la Tabla II.3). La dependencia de la conductividad efectiva con el caudal de líquido es menor a uno (véase el parámetro e en la Tabla II.3), lo que está considerado en las correlaciones de Lamine y col. (1996) o Mariani y col (2001) presentando las correlaciones que tienen una dependencia lineal con el caudal de líquido una menor capacidad para representar los datos experimentales. Este aspecto resulta distintivo respecto de la mayor parte de las correlaciones propuestas para flujo monofásico, las cuales contemplan una funcionalidad lineal entre la conductividad y el caudal de líquido. En el caso del flujo de dos fases, cobra sentido que no se presente tal funcionalidad al tener en cuenta que un incremento en el caudal de líquido inducirá un aumento de la velocidad intersticial, pero también en la saturación de líquido y, por lo tanto, un aumento en el área de flujo del líquido para la dispersión radial, lo que provoca finalmente que el impacto del incremento del caudal de líquido sea menor. Puesto que el caudal de gas afecta la retención resulta razonable la incorporación del mismo como aparece en las correlaciones de Lamine y col. (1996) o Mariani y col (2001), para las cuales el efecto del gas no aparece a través de una contribución independiente, sino afectando a la correspondiente al líquido, como se señaló previamente.

Dado que en los datos a tratar el líquido es siempre agua, el exponente del Pr_L se fijó como $f=1$, en acuerdo a las propuestas de Lamine y col. (1996) y Mariani y col. (2001). Teniendo en cuenta el análisis precedente para RBI+ una primera propuesta de correlación es:

$$k_{er} = k_{e0} + a_{ko} Re_L^{b_{ko}} \beta_T^{c_{ko}} Pr_L k_L \quad (V.6)$$

El término k_{e0} se calcula empleando las expresiones (II.37a-c). Para la evaluación de la saturación del líquido se propuso la correlación de Larachi y col. (1991), ecuaciones I.17a y b. El ajuste de los datos experimentales condujo a valores de $c_{ko} \approx -1$ y de $b_{ko} \approx 1$. Adoptando directamente estos valores, o sea $c_{ko} = -1$ y $b_{ko} = 1$, se puede interpretar en la correlación propuesta que la conductividad térmica radial efectiva depende estrictamente de la velocidad intersticial del líquido en el lecho. El efecto del caudal de gas se manifiesta a través de su influencia en la saturación de líquido. Al adoptar estos valores para los parámetros, la expresión se asemeja claramente a la empleada en sistemas con flujo monofásico. En las mismas el término a_{ko} suele depender de la relación de aspecto, tendiendo a un valor asintótico cuando la misma es muy grande. De esta forma, fijando $c_{ko} = -1$ y $b_{ko} = 1$, e incorporando el tipo de dependencia de a_{ko} con la relación de aspecto (sección I.4.2.3) propuesta por Fahien y Smith (1955), la ecuación (V.6) se puede reescribir como:

$$k_{er} = k_{e0} + a_{ko} \frac{Re_L}{\beta_T} Pr_L k_L \quad (V.7a)$$

siendo

$$\frac{1}{a_{ko}} = \omega_\infty^e + \omega_a^e \cdot \left(\frac{1}{a} \right)^{\omega_e} \quad (V.7b)$$

En una primera etapa del ajuste de los tres parámetros que aparecen en la ecuación (V.7b), se verificó que ω_e tomaba valores muy cercanos a 2, que es el valor empleado por Fahien y Smith (1955), en consecuencia, se adoptó dicho valor. Se reajustaron los

dos parámetros restantes (ω_{∞}^e , ω_a^e) empleando 130 datos experimentales, para esferas y con agua y aire como fluidos, alcanzándose los siguientes valores:

$$\omega_{\infty}^e = 9.45 \quad ; \quad \omega_a^e = 574.0 \quad (\text{V.8a, b})$$

El error relativo promedio (expresado de acuerdo a la ecuaciones II-38) fue del 16.8 %, con 77 desviaciones positivas y 53 negativas.

V.3.2.2.b Partículas no esféricas en régimen de baja interacción extendido (RBI+)

En este caso la información disponible es mucho menor y consiste en tres conjuntos de datos para agua y aire como fluidos. Uno de ellos extraído de la bibliografía, los datos de Borremans y col. (2003), para cilindros extrudados de 1.5 mm de diámetro y 3.5 mm de largo. Los otros datos corresponden a los obtenidos en esta Tesis para partículas cilíndricas y trilobulares. El total de datos experimentales es de 41, cubriéndose un rango relativamente amplio de caudales de líquido y algo mas estrecho de caudales de gas.

Se continuó empleando la expresión propuesta (V.7a) pero con la siguiente definición para a_{ko} :

$$\frac{1}{a_{ko}} = \omega_{\infty}^{ne} + \omega_a^{ne} \cdot \left(\frac{1}{a}\right)^{\omega_e} \quad (\text{V.9})$$

fijando $\omega_e = 2$ y ajustando los dos parámetros restantes de a_{ko} , identificados en este caso como ω_{∞}^{ne} y ω_a^{ne} . Como longitud característica se adoptó el diámetro equivalente de una esfera con la misma relación volumen / superficie externa que la partícula no esférica. Se continuó empleando las expresiones (II.37a-c) para calcular k_{e0} y la correlación de Larachi y col. (1991) - ecuaciones I.17a y b- para la evaluación de la saturación del líquido, utilizando en la misma el diámetro equivalente mencionado. Respecto a las expresiones empleadas para evaluar k_{e0} y β_T se debe realizar un comentario. Se puede pensar que para la evaluación de k_{e0} se debería hacer uso de correlaciones específicas para cada geometría de relleno. Sin embargo, habida cuenta del escaso peso que presenta este término y con el objetivo elaborar una correlación de aplicación general, se mantuvo la utilización de las expresiones (II.37a-c). Por otra parte, se debe señalar, como se indicó en el Capítulo I, que la correlación para β_T -ecuaciones I.17a y b- (Larachi y col., 1991) presumiblemente requiera del ajuste de alguno de sus parámetros para partículas no esféricas y tamaños de partícula alejados de los empleados en el desarrollo de la misma. Sin embargo, ante la falta de una correlación completamente confiable para cualquier tipo de partícula se decidió retener la misma para todos los datos analizados. En principio, es esperable que los parámetros del a_{ko} puedan absorber pequeñas desviaciones en la evaluación de la saturación de líquido entre las diferentes partículas consideradas.

Los valores óptimos de los parámetros fueron:

$$\omega_{\infty}^{ne} = 6.42 \quad ; \quad \omega_a^{ne} = 3882.0 \quad (\text{V.10a, b})$$

El error relativo promedio (de acuerdo a la ecuaciones II-38) resultante fue del 10.8 %, con 23 desviaciones positivas y 18 negativas.

V.3.2.2.c *Partículas esféricas y no esféricas en régimen de baja interacción extendido (RBI+)*

Los resultados alcanzados para partículas esféricas y no esféricas permiten extraer algunas conclusiones para la continuidad del estudio. Por una parte, se pudo emplear satisfactoriamente la misma expresión para correlacionar los datos correspondientes a los distintos rellenos, difiriendo las mismas en los valores de dos de los parámetros. Los valores $\omega_{\infty}^e = 9.45$ y $\omega_{\infty}^{ne} = 6.42$ son comparables a los valores reportados para lechos rellenos con flujo monofásico. Dixon (2012) informa valores de ω_{∞}^e entre 8 y 12 para esferas, y valores ligeramente inferiores para ω_{∞}^{ne} (6 para anillos y 7 para cilindros), indicando que la forma de la partícula tiene marcada incidencia en este parámetro. Por su parte, Smirnov y col. (2004) reportan valores entre 4.35 y 7.14 para un conjunto de partículas de distinta forma (partículas cilíndricas sólidas y agujereadas, típicamente utilizadas en procesos de reformado de gas natural). En cambio, los valores de $\omega_a^e = 574$ y $\omega_a^{ne} = 3882$ difieren marcadamente entre sí y de los valores comúnmente reportados para lechos rellenos con flujo monofásico (para Fahien y Smith, 1955, $\omega_a^e = 19.4$). A partir de estos resultados, pareciera que el efecto de la pared del recipiente, expresado a través de la relación de aspecto, impacta la conductividad efectiva, en una forma mucho más fuerte en sistemas con flujo bifásico que monofásico. Este comportamiento podría tener vinculación con los resultados que se obtuvieron para las partículas de mayor tamaño, y por lo tanto menor relación de aspecto. Para RTB se ha concluido que para relaciones de aspecto relativamente bajas (menores a quince, aproximadamente) el modelo bidimensional pseudohomogéneo ya no es aplicable y debe recurrirse al modelo de dos zonas (Mariani y col., 2003b). Este límite, aunque razonable en virtud a los resultados alcanzados, es arbitrario y sería lógico considerar que el efecto de la pared del recipiente tenga influencia incluso a relaciones de aspecto algo mayores, aún cuando el modelo bidimensional pseudohomogéneo resulte aplicable. En cambio, en el caso de flujo monofásico, para relaciones de aspecto cercanas a quince, e incluso bastante menores, los modelos bidimensionales son aún aplicables. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y el análisis precedente, se planteó la posibilidad de alcanzar una única correlación de la conductividad térmica efectiva radial para todas las partículas (esféricas y no esféricas). Dado que ω_{∞}^e y ω_{∞}^{ne} no son coincidentes, y tampoco lo son ω_a^e y ω_a^{ne} , ya que todos dependen de la geometría de la partícula, se consideró afectarlos por el parámetro ϕ (relación de aspecto de la partícula, *i.e.*, cociente entre el diámetro y la longitud de la misma). La expresión propuesta nuevamente es la (V.7), pero con la siguiente definición para a_{ko} :

$$\frac{1}{a_{ko}} = \phi^{mf} \omega_{\infty} + \phi^{nf} \omega_a \cdot \left(\frac{1}{a}\right)^2 \quad (V.11)$$

Se continuó empleando la misma definición para el d_e , las expresiones (II.37a-c) para calcular k_{e0} y las ecuaciones (I.17a y b) para la evaluación de la saturación del líquido. De esta forma, deben ser ajustados cuatro parámetros, ω_∞ , ω_a , mf y nf . Se empleó un conjunto de 171 datos experimentales para partículas esféricas y no esféricas. Los parámetros resultantes del ajuste fueron:

$$\omega_\infty = 9.1 \quad ; \quad \omega_a = 950 \quad ; \quad mf = 0.36 \quad ; \quad nf = -1.38 \quad (\text{V.12a, b, c, d})$$

Con estos parámetros el error relativo promedio del conjunto de datos experimentales fue del 15.6 %, con 70 errores negativos y 101 positivos. Tomados por grupos, las esferas presentan un error promedio del 17 % y las partículas no esféricas del 10.9%, valores muy cercanos a los obtenidos en los ajustes individuales. El valor obtenido para ω_∞ corresponde al límite para $a \rightarrow \infty$ de una esfera ($\phi = 1$) y se encuentra dentro de los valores típicos reportados para lechos rellenos con flujo monofásico. La Figura V.8 muestra un gráfico de paridad para el conjunto de datos empleados en la regresión. Se aprecia una cierta dispersión intrínseca de los puntos experimentales, en especial de las partículas esféricas, presumiblemente debido a las diferencias entre métodos experimentales y de regresión empleados en las diferentes fuentes de información. No obstante esta situación, se priorizó el contar con una base de datos relativamente amplia y así cubrir un rango mayor de variables geométricas y operativas. La correlación es válida para las siguientes condiciones (fluidos agua y aire):

$$1.5 \leq d_e \text{ [mm]} \leq 6$$

$$15.4 \leq a \leq 54$$

$$2.4 \leq Re_L \leq 200$$

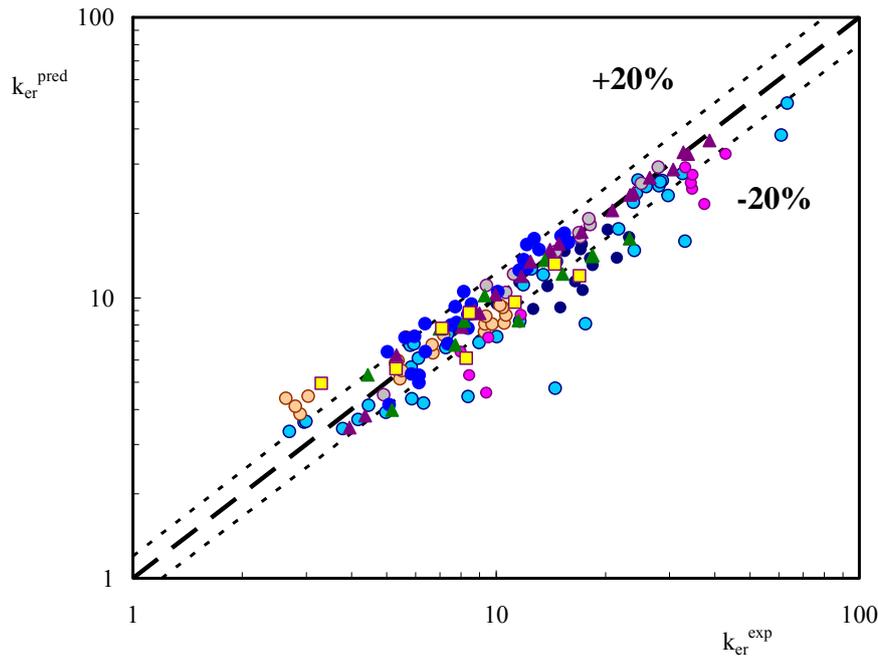
$$0.00059 \leq u_L \text{ [m/s]} \leq 0.024$$

$$0.31 \leq \phi \leq 1$$

$$0.028 \leq Re_G \leq 300$$

$$0.00012 \leq u_G \text{ [m/s]} \leq 1.06$$

Se debe destacar que la correlación para la conductividad térmica efectiva radial (ecuaciones V.7a y V.11, con parámetros V12a, b, c, d) tiene límites de aplicación diferentes a los de la correlación para el coeficiente de transferencia de calor en la pared (ecuación V.4a, con parámetros V.4b, c, d) en virtud a las diferentes bases de datos empleadas en cada regresión.



Esferas		
● Hashimoto y col. (1976)	● Matsuura y col. (1979)	● Crine (1982)
● Lamine y col. (1996)	● Mariani y col. (2001)	● Borremans y col. (2003)
Cilindros		
▲ Borremans y col. (2003)	▲ Taulamet (2015)	
Trilobulares		
■ Taulamet (2015)		

Figura V.8: Comparación de los valores de conductividad térmica efectiva radial experimentales y calculados con ecs. (V.7a, V.11) con los parámetros (V.12a, b, c, d).

Resulta de interés analizar la respuesta de la correlación obtenida frente a la modificación en las variables principales (geométricas y operativas).

En la Figura V.9 se representa la conductividad térmica efectiva radial en función del caudal de líquido para tres tamaños de partículas esféricas. Los caudales de gas son similares en los tres grupos de datos. Las partículas de menor tamaño (1.5 mm y 3 mm, relaciones de aspecto de 34.3 y 17.1 respectivamente) son datos experimentales de Mariani (2000), mientras que la de mayor tamaño (4.3 mm, con una relación de aspecto de 17.7) corresponden a datos de Matsuura y col. (1979). Se visualiza claramente que k_{er} aumenta al aumentar el tamaño de partícula, ya sea para un mismo valor de la relación de aspecto (las partículas de 3 mm y 4.3 mm tienen relaciones de aspecto similares, $a \approx 17$ en ambos casos) o incluso aunque disminuya la relación de aspecto, como se desprende de la comparación entre los resultados de las partículas de 1.5 mm y 3 mm. Todos estos aspectos son perfectamente representados por la correlación propuesta, como se aprecia al comparar los valores experimentales con los predichos.

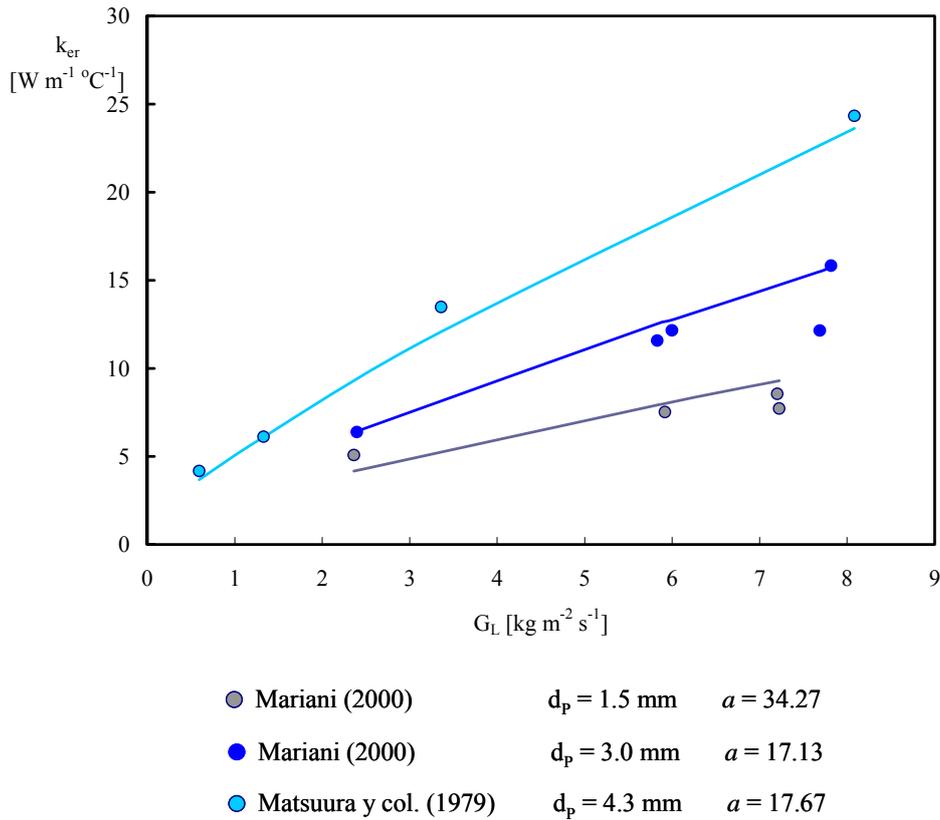


Figura V.9: Influencia del diámetro de partícula sobre la conductividad térmica efectiva radial. Valores experimentales (puntos) y predichos con ecs. (V.7a, V.11) con los parámetros (V.12a, b, c, d) (líneas continuas)

En la Figura V.10 se representa la conductividad térmica efectiva radial en función del número de Reynolds del gas para diferentes niveles de caudal de líquido. Todos los datos experimentales son de Matsuura y col. (1979) y corresponden a un único tamaño de partícula (esferas de 4.3 mm). Tanto los datos experimentales como la correlación muestran un incremento, aunque no muy importante, de la conductividad al aumentar el caudal de gas y, como se indicó previamente, con el caudal de líquido. La influencia del caudal de líquido nuevamente está muy bien incorporada en la correlación, mientras que para este conjunto de datos experimentales la influencia del caudal de gas está bien representada para valores bajos e intermedios del mismo, pero se aprecian algunas diferencias entre los valores predichos y los experimentales a altos valores del caudal de gas. En la Figura V.11 se presentan datos experimentales reportados por Borremans y col. (2003) y predichos de la conductividad en función del número de Reynolds de líquido, para partículas cilíndricas y dos niveles de caudal de gas. Nuevamente se aprecia que la conductividad aumenta al aumentar el caudal de gas, aunque su impacto no es muy fuerte, ya que la variación en k_{er} es entre 5 y 20 % pero para un incremento de cinco veces en el caudal de gas. En este caso la correlación representa con notable exactitud los resultados experimentales.

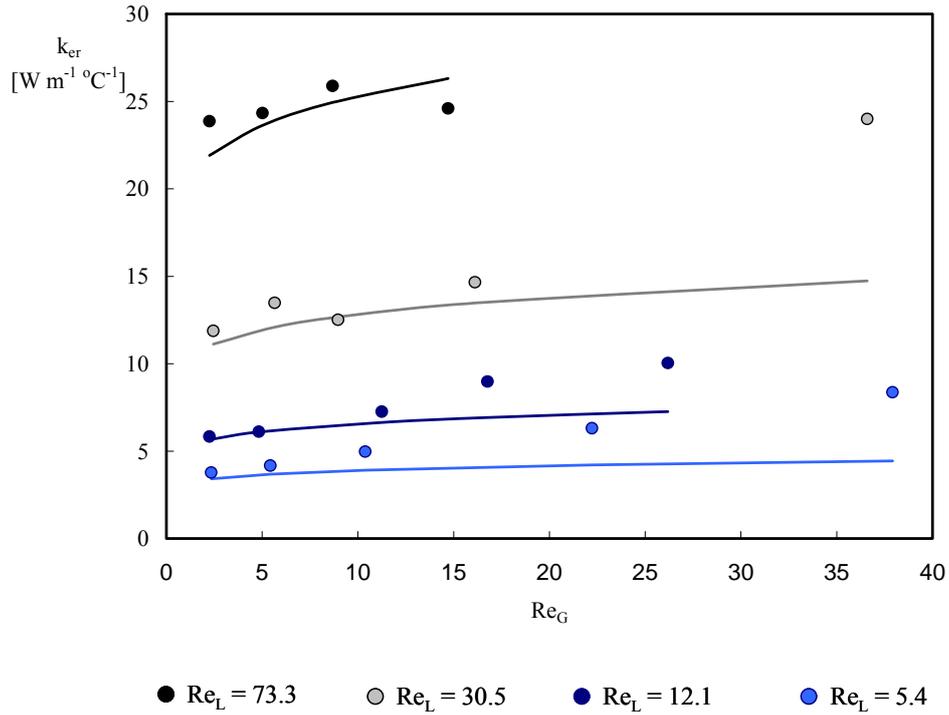


Figura V.10: Influencia del caudal de gas sobre la conductividad térmica efectiva radial. Partículas esféricas. Valores experimentales (puntos) de Matsuura y col. (1979) y predichos con ecs. (V.7a, V.11) con los parámetros (V.12a, b, c, d) (líneas continuas)

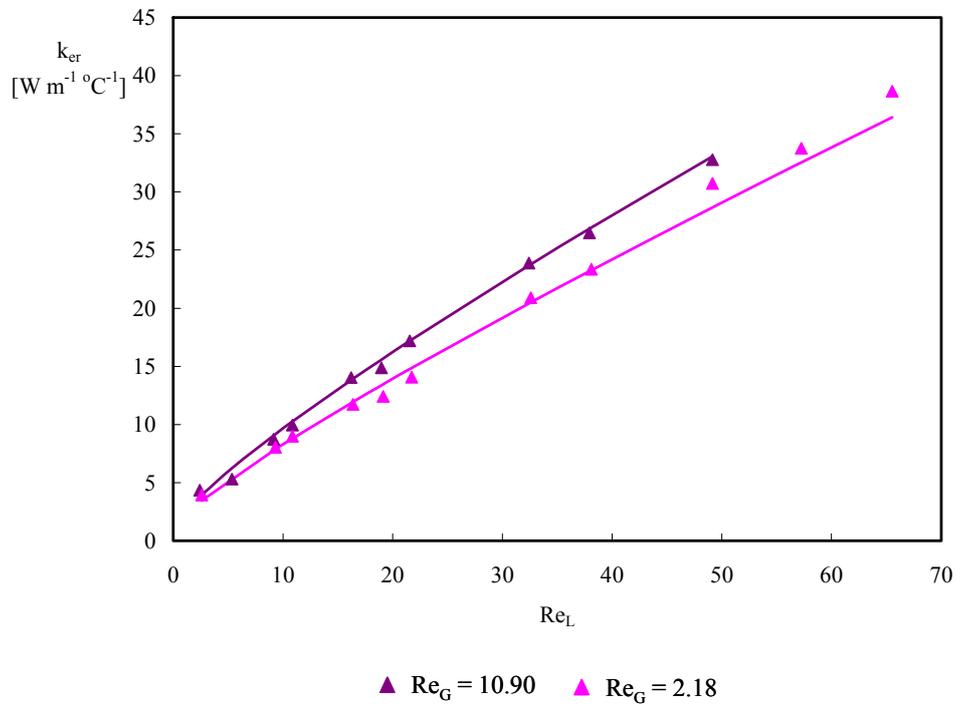
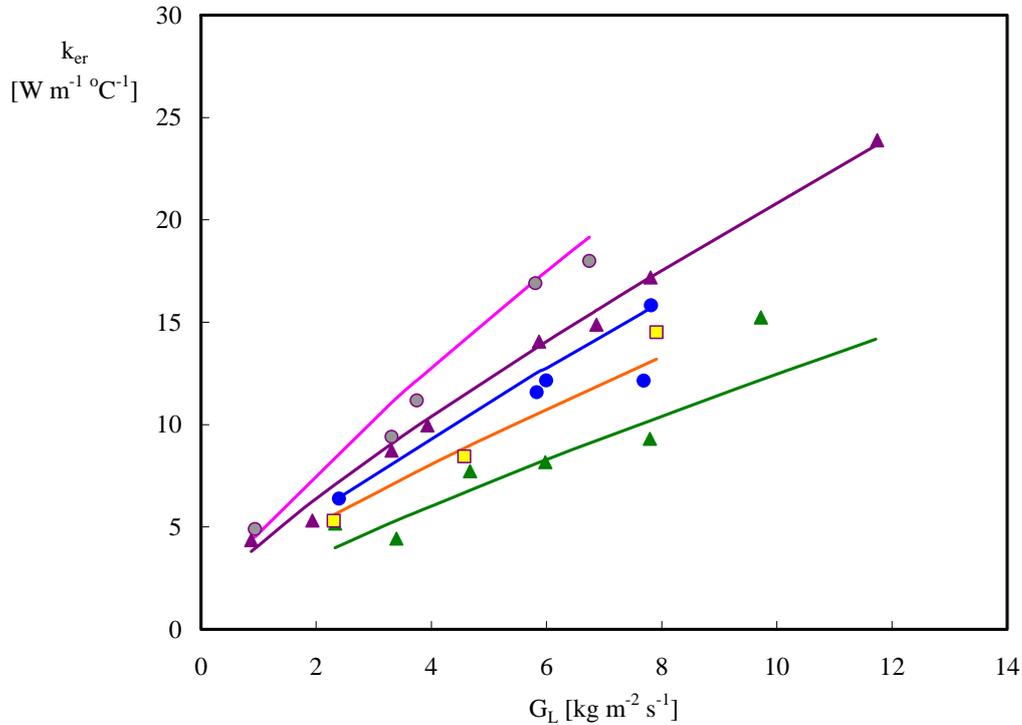


Figura V.11 : Influencia del caudal de gas sobre la conductividad térmica efectiva radial. Partículas cilíndricas. Valores experimentales (puntos) de Borremans y col. (2003) y predichos con ecs. (V.7a, V.11) con los parámetros (V.12a, b, c, d) (líneas continuas)

En la Figura V.12 se incluyen las predicciones de la correlación y datos experimentales de distintas fuentes para cilindros y esferas. En el caso de las partículas esféricas de 3 mm de diámetro se dispone de dos conjuntos de datos, pudiendo atribuirse la diferencia en los valores experimentales de k_{er} a que los datos de Borremans y col. (2003) se obtuvieron a mayores caudales de gas y con una relación de aspecto mayor que los de Mariani (2000).



Esferas

● Mariani y col. (2001) - $d_p=3$ mm

● Borremans y col. (2003) - $d_p=3$ mm

Cilindros

▲ Borremans y col. (2003) ; $d_e=1.85$ mm ; $\phi=0.43$

▲ Taulamet (2015) ; $d_e=2.60$ mm ; $\phi=0.308$

Trilobulares

■ Taulamet (2015) ; $d_e=2.60$ mm ; $\phi=0.394$

Figura V.12: Variación de la conductividad térmica efectiva radial con el caudal de líquido para diversas geometrías de partícula. Valores experimentales (puntos) y predichos con ecs. (V.7a, V.11) con los parámetros (V.12a, b, c, d) (líneas continuas)

El efecto de la forma y el tamaño de la partícula se incluye a través de tres magnitudes: el diámetro de la partícula, la relación de aspecto de la propia partícula, ϕ , y la relación de aspecto del lecho, a . La correlación obtenida parece conjugar adecuadamente la influencia de cada uno de estos parámetros, pero está basada en un conjunto, en cierta

medida, limitado de datos de partículas no esféricas, ya que no tiene incorporados valores experimentales en el rango $0.5 < \phi < 1$. Se aclara que aunque se estudió experimentalmente un cilindro con $\phi = 0.741$, se recuerda que dada la relación de aspecto, $a = 5.35$, no se retuvieron los resultados para ser tratados con el modelo bidimensional pseudohomogéneo (ver sección V.3.1).

V.4 CONCLUSIONES

En este Capítulo se empleó el modelo bidimensional pseudohomogéneo para el análisis de datos experimentales de transferencia de calor en RTB y la búsqueda de correlaciones para los dos parámetros térmicos del mismo, conductividad térmica efectiva radial, k_{er} y coeficiente de transferencia de calor en la pared, h_w .

En primer lugar se verificó, para partículas no esféricas, que el empleo de este modelo en RTB es aplicable para valores de la relación de aspecto relativamente altas, aproximadamente superiores a quince, ya que los valores de h_w obtenidos para cilindros grandes (relación de aspecto 5.35) son mucho mayores (sin ninguna explicación física razonable) que los obtenidos para cilindros más pequeños (relación de aspecto 19.8). La sugerencia, en consonancia con las conclusiones de Mariani y col. (2003b) es que para bajas relaciones de aspecto debe emplearse un modelo más elaborado, denominado modelo de dos zonas.

Utilizando datos experimentales propios, obtenidos en esta Tesis, para partículas no esféricas, y los de Mariani (2000), para partículas esféricas, se alcanzó una correlación única para el coeficiente de transferencia de calor en la pared. El mismo resulta independiente del caudal de gas y aumenta con el caudal de líquido a una potencia de 0.7. Por otra parte, se incorporó la relación de aspecto de la partícula, ϕ (definida como el cociente entre el diámetro y la longitud de la misma) para el caso de cilindros y partículas trilobulares, que tiene un impacto significativo en h_w . Al disminuir ϕ disminuye apreciablemente h_w , lo que conduce a que la resistencia a la transferencia de calor se concentre en la zona cercana a la pared del lecho. La desviación promedio entre los valores medidos y predichos de h_w , resultó de 15.2 %.

Para el análisis y búsqueda de una correlación general para la conductividad térmica efectiva radial se emplearon datos propios y de una base de datos, presentada en el Capítulo II a partir de información de la literatura. En la misma, se incorpora la dependencia de la conductividad térmica efectiva radial con la velocidad del líquido, la velocidad del gas, el tamaño de partícula, la relación de aspecto, la geometría de la partícula y el material de la partícula. Aunque para la evaluación de la conductividad obviamente se deben conocer las propiedades de los fluidos, su impacto no fue estudiado directamente ya que toda la base de datos empleada corresponde a agua y aire.

La correlación alcanzada presenta una forma análoga a la empleada extensamente para predecir la conductividad efectiva de lechos rellenos con flujo monofásico, pero utilizando la velocidad intersticial del líquido en lugar de la velocidad del único fluido del caso monofásico. De esta forma, surge una dependencia lineal de la conductividad con la velocidad intersticial de líquido. La influencia del caudal de gas se introduce a través de la saturación del líquido, la cual se emplea en la definición de la velocidad intersticial. Por otra parte, el efecto de la relación de aspecto del lecho así como de la influencia de la geometría de la partícula fueron adecuadamente incorporados en la

correlación propuesta. A este respecto debe notarse que la incidencia de geometría de la partícula resulta mucho menos significativa que la observada para el coeficiente de transferencia de calor en la pared.

La correlación alcanzada representa satisfactoriamente un conjunto amplio de datos experimentales obtenidos de diversas fuentes, incorporando correctamente la influencia de las variables geométricas y operativas observada experimentalmente. La desviación promedio entre los valores medidos y predichos para k_{er} , resultó de 15.6%.

Nomenclatura

Parte 1

Nomenclatura – Parte 1

a	relación de aspecto, d_T/d_e , [-]
A_T	área de la sección transversal, πR_T^2 , [m ²]
a_v	área específica, $\frac{S_p}{V_p}(1-\bar{\epsilon})$, [m ⁻¹]
Bi	número de Biot, $R_T h_w / k_{er}$, [-]
b_n	enésima raíz de la ecuación (II.12), [-]
C_{pG}^*	capacidad calorífica ficticia de la mezcla saturada aire-vapor de agua, $C_{pG}^* = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\hat{H}_{Salida} - \hat{H}_0}{\bar{T}_{Salida} - \bar{T}_0}$, [J kg ⁻¹ °C ⁻¹]
$\left. \begin{array}{l} h_{w0}, h_{wS}, h_{wT,L} \\ h_{wT,G}, h_w^* \end{array} \right\}$	contribuciones a h_w en la ec. (II.40), [W m ² °C ⁻¹]
C_{pL}, C_{pG}	capacidad calorífica promedio del líquido y del gas respectivamente, [J kg ⁻¹ °C ⁻¹]
d_e	diámetro equivalente de partícula, diámetro de una esfera cuya relación volumen/superficie externa coincida con la de la partícula, $6V_p/S_p$, [m].
d_e	diámetro equivalente de partícula (ecuación II.40), diámetro de una esfera cuya superficie externa coincida con la de la partícula, $(S_p/\pi)^{1/2}$, [m].
d_e	diámetro equivalente de partícula (ecuaciones I.6, I.7, I.19, I.24 y en la Tabla II.3: Correlación de Pinto Moreira, 2004), diámetro de una esfera cuyo volumen coincida con el de la partícula, $(6V_p/\pi)^{1/3}$, [m].
d_e	diámetro equivalente de partícula (Tabla II.3, Correlación de Hashimoto y col., 1976), $\frac{2\bar{\epsilon}}{3(1-\bar{\epsilon})} d_p$, [m]
d_h	diámetro hidráulico, $\sqrt[3]{\frac{16\bar{\epsilon}^3}{9\pi(1-\bar{\epsilon})^2}} d_p$, [m]
d_p	diámetro de partícula, [m]
d_T	diámetro del tubo, [m]
$Eö$	número de Eötvös, $\rho_L g \ell^2 / \sigma_L$, [-]

f_{LGG}	factor de fricción gas-líquido inherente a la fase gaseosa, [-]
g	aceleración de la gravedad, [$m\ s^{-2}$]
G	flujo másico superficial, [$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$]
Ga	número de Galileo, $\frac{\rho_L^2 g d_e^3}{\mu_L^2}$, [-]
h_0	coeficiente de transferencia para el seno del lecho en el modelo de 2 zonas, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
h_C	coeficiente de transferencia de calor en la camisa, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
\hat{H}	entalpía específica de la mezcla saturada aire-vapor de agua por unidad de masa de aire seco, [$J\ kg^{-1}$]
h^F	coeficiente de transferencia de calor “ficticio” definido en la ecuación (II.14), [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
\hat{h}_D	retención líquida externa dinámica, [-]
\hat{h}_i	retención líquida interna, [-]
h_I	coeficiente global de transferencia de calor asociado a la zona central del modelo de 2 zonas, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
\hat{h}_S	retención líquida externa estática, [-]
\hat{h}_T	retención líquida total, [-]
h_T	coeficiente global de transferencia de calor, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
h_w	coeficiente de transferencia de calor en la pared, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
h_{w0}	coeficiente de transferencia de calor estanco en la pared, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
h_{wF}	coeficiente de transferencia de calor en la pared asociado a la fase fluida, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
h_{wS}	coeficiente de transferencia de calor en la pared asociado a la fase sólida, [$W\ m^{-2}\ ^\circ C^{-1}$]
J_0	función de Bessel de primera clase y orden 0, [-]
J_1	función de Bessel de primera clase y orden 1, [-]
k_{e0}	conductividad térmica efectiva estanca, [$W\ m^{-1}\ ^\circ C^{-1}$]
k_{eS}	conductividad térmica efectiva de la fase sólida, [$W\ m^{-1}\ ^\circ C^{-1}$]
k_{eF}	conductividad térmica efectiva radial de la fase fluida, [$W\ m^{-1}\ ^\circ C^{-1}$]
k_{eG}, k_{eL}	aportes de la fase gas y de la fase líquida a k_{er} (ecuación II.31),
k_{er}	conductividad térmica efectiva en dirección radial, [$W\ m^{-1}\ ^\circ C^{-1}$]

k_G, k_L, k_S	conductividad térmica del gas, del líquido y del sólido, [$W m^{-1} °C^{-1}$]
L	longitud del lecho, [m]
L_P	longitud de partícula, [m]
ℓ	longitud característica de la partícula, [m]
Nu_w	número de Nusselt de pared, $h_w d_e / k_L$, [-]
Nu_T	número de Nusselt global, $h_T d_e / k_L$, [-]
Pe_e^∞	número de Peclet efectivo, $G d_e C_p / k_{eF}$, [-]
Pr	número de Prandtl, $C_p \mu / k$, [-]
q_c	flujo de calor, [$W m^{-2}$]
q_G, q_L	caudales volumétricos de líquido y gas, [l/min]
r	coordenada radial, [m]
r'	distancia adimensional medida desde la pared del lecho, $(R_T - r) / d_p$ [-]
r^*	distancia adimensional medida desde la pared del lecho, $(R_T - r) / d_e$ [-]
Re	número de Reynolds, $G d_e / \mu$, [-]
R_T	radio del tubo, [m]
S	función objetivo para la regresión de la información experimental (ecuación V.2), [-]
S_p	superficie externa de la partícula, [m^2]
\bar{T}	temperatura media, [$°C$]
T	temperatura, [$°C$]
u	velocidad superficial, G / ρ , [$m s^{-1}$]
U^F	coeficiente global de transferencia de calor “ficticio” definido en la ecuación (II.3), [$W m^{-2} °C^{-1}$]
V_p	volumen de la partícula, [m^3]
W	cantidad total de calor intercambiada por grado de temperatura, $W = (G_L C_{pL} + G_G C_{pG}^*) A_T$, [$W C^{-1}$]
We_L	número de Weber, $G_L^2 d_e / (\rho_L \sigma_L)$, [-]
x	coordenada transversal, [m]
X	parámetro de Lockhart-Martinelli, $X = \sqrt{\frac{(\Delta P / \Delta z)_L}{(\Delta P / \Delta z)_G}}$, [-]

X_G	parámetro de Lockhart-Martinelli modificado, $\frac{G_G}{G_L} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}}$, [-]
z^*	parámetro incluido en las ecuaciones (II.11), (II.18), (II.25), (II.27) y (II.28), $\frac{\pi k_{er}}{W} z$, [-]
y	coordenada transversal, [m]
z	coordenada axial, [m]

LETRAS GRIEGAS

ϕ	esfericidad, $6 V_p / (d_e S_p)$, [-] (Tabla II.3, Correlación de Pinto Moreira, 2004 y ecuación I.24)
ϕ	relación de aspecto de partícula, d_p/L_p , [-]
μ	viscosidad, [Pa s]
μ_0	viscosidad del líquido a 15°C, [Pa s]
β_D	saturación líquida dinámica, [-]
β_S	saturación líquida estática, [-]
β_T	saturación líquida total, [-]
dp/dz	gradiente de presión estática, $-\frac{\Delta P}{\Delta z} + [\rho_L \beta_T + \rho_G (1 - \beta_T)]g$, [Pa m ⁻¹]
$\Delta P/\Delta z$	pérdida de carga, [Pa m ⁻¹]
ε	porosidad del lecho, [-]
$\bar{\varepsilon}$	porosidad media del lecho, [-]
ε_k	error relativo porcentual en la evaluación de k_{er} (ecuación II.38), [%]
ε_{Nu_w}	error relativo porcentual en la evaluación de Nu_w (ecuación V.5), [%]
ε_{Nu_T}	error relativo porcentual en la evaluación de Nu_T (ecuación IV.5), [%]
ρ	densidad, [kg m ⁻³]
σ	tensión superficial, [N m ⁻¹]

SUBÍNDICES

0	valor en $z=0$ (entrada al lecho)
C	camisa
F	fase fluida genérica

G	gas seco
L	líquido
S	sólido
Salida	salida del lecho
w	pared

SUPRAÍNDICES

pred	predicho
exp	experimental

Parte 2

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

Capítulo I

Antecedentes en el tema

Capítulo I. Antecedentes en el tema

En el presente Capítulo se resumen 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. Luego, se analiza el comportamiento de la misma en condiciones de bajas y altas velocidades de reacción.

I.1 INTRODUCCIÓN

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 (aún 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 múltiples reacciones, 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 . Por ende, para estimar el factor de efectividad (η) para una pastilla real cualquiera puede asumirse que resultará suficiente con adoptar una geometría conveniente (del tipo 1D: cilindro, esfera, placa plana) tal que el valor de ℓ coincida con el de la pastilla real.

Para valorar el error en el que se incurre al utilizar tal procedimiento en la Tabla I.1 se muestran las desviaciones (ε^{\max}) que se presentan en la estimación de la velocidad efectiva de reacción entre una pastilla cilíndrica catalítica comercial de relación altura/radio externo=1.7 (Figura I.1) y una placa plana, ambas con el mismo valor de ℓ , para diferentes expresiones cinéticas. Las desviaciones Δ se definen por:

$$\varepsilon^{\max} = \max_{\phi} \left\{ \frac{|\eta_{\text{placa plana}} - \eta_{2D}|}{\eta_{2D}} \right\}$$

donde η_{2D} y $\eta_{\text{placa plana}}$ corresponden a los factores de efectividad de la pastilla catalítica cilíndrica y la placa plana, respectivamente.

Las expresiones cinéticas se expresan en función de la concentración del reactivo clave, C. Como se puede observar de la Tabla I.1 las desviaciones (ϵ^{\max}) resultan importantes, y además, crecen para expresiones cinéticas no lineales, por lo cual justifican un esfuerzo tendiente a elaborar modelos 1D que permitan mejorar la precisión, los cuales serán presentados en el próximo Capítulo.

Tabla I.1: Máximas diferencias relativas (ϵ^{\max}) entre un cilindro sólido circular de relación altura/radio=1.7 y una placa plana.

r(C)	C ²	C	C ^{1/2}	1 (si C>0)	36C/(1+5C) ²
ϵ^{\max} (%)	18	19	22	34	38

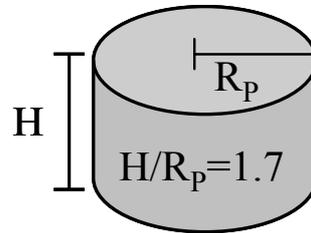


Figura I.1: Pastilla catalítica cilíndrica de relación altura/radio externo=1.7.

I.2 PLANTEO DEL PROBLEMA DE DIFUSIÓN - REACCIÓN

Se formulará el problema de difusión-reacción en una pastilla catalítica porosa de forma arbitraria en tres dimensiones (3D) que se esquematiza en la Figura I.2.

Se trabaja con una única reacción, para la cual debe cumplirse el balance estequiométrico:

$$\sum_{i=1}^n v_i A_i = 0 \quad (\text{I.1})$$

donde n es el número de especies presentes en el sistema y v_i los coeficientes estequiométricos.

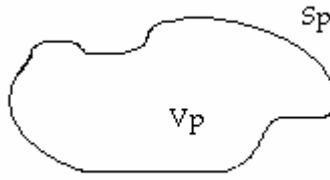


Figura I.2: Esquema de una pastilla 3D hipotética

Para el planteo que sigue se supone actividad catalítica uniforme ($a=1$). No obstante un planteo general considerando que la actividad catalítica a es una función del vector de coordenadas espaciales \underline{x} , puede consultarse en Mocciaro (2010) y Mocciaro y col. (2011)

Las ecuaciones de balance de masa en la pastilla para las n especies presentes son descritas por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$(\nabla \cdot \underline{N}_i) = v_i \pi(\underline{C}, T) \quad i=1, 2, \dots, n \quad (I.2a)$$

mientras que la ecuación de balance de energía está dada por:

$$(\nabla \cdot \underline{q}) = (-\Delta H) \pi(\underline{C}, T) \quad (I.2b)$$

donde \underline{x} es el vector posición, $\underline{x}=(x_1, x_2, x_3)$, \underline{C} es el vector de las concentraciones de las n especies, es decir: $\underline{C}=(C_1, C_2, \dots, C_n)$, N_i son los flujos molares, q es el flujo de calor, $(-\Delta H)$ es el calor de reacción, y π es la velocidad de reacción.

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:

$$\underline{N}_i = \sum_{k=1}^n \zeta_{ik}(\underline{C}, \underline{x}) \nabla C_k \quad i=1, 2, \dots, n \quad (I.3a)$$

$$\underline{q} = \kappa(T, \underline{x}) \nabla T \quad (I.3b)$$

donde se ha asumido que el medio es isotrópico, por ende los coeficientes de transporte de materia, ζ , y la conductividad, κ , se expresan como escalares.

El sistema de ecuaciones resultante, ecuaciones (I.2a y I.2b) juntamente con las ecuaciones (I.3a y I.3b), 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 siguientes relaciones algebraicas entre los flujos de masa individuales, y entre el flujo de masa y de calor, para las distintas especies:

$$\frac{N_i}{v_i} = \frac{N_j}{v_j} \quad (I.4a)$$

$$\frac{q}{(-\Delta H)} = \frac{N_i}{v_i} \quad (I.4b)$$

En la bibliografía se demuestra (Burghardt, 1986; Stewart 1978) que las relaciones dadas por las ecuaciones (I.4) 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) intrínsecamente independientes de la posición dentro del catalizador, e isotrópicas como se mencionó anteriormente.

$$\zeta_{ik} = f(C) \quad y \quad \kappa = f(T)$$

En estas condiciones las relaciones estequiométricas de los flujos en el interior del catalizador, ecuaciones (I.4), se mantienen independientes de la geometría del mismo, y del modelo de transporte empleado.

A partir de las ecuaciones (I.4) los flujos de todas las especies involucradas pueden ser expresados en términos de una especie clave A (por ej.: el reactivo limitante):

$$N_j = \frac{v_j}{v_A} N_A \quad j=1, 2, \dots, n-1 \quad (I.5a)$$

$$q = (-\Delta H/v_A) N_A \quad (I.5b)$$

Definido el modelo de transporte para expresar los flujos molares y de calor (ecuaciones (I.3a) y (I.3b)), 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 . Adicionalmente, la concentración de equilibrio de A dentro del catalizador, $C_{A,e}$, puede ser evaluada.

El procedimiento descrito 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 velocidad de consumo de A (π_A) puede también expresarse solamente en función de C_A . En condiciones de equilibrio químico $\pi_A(C_{A,e})=0$.

En resumen, al integrar las expresiones (I.5) empleando las definiciones de N_i y q (ecuaciones (I.4)), se puede escribir:

$$N_A = -D(C_A) \nabla C_A \quad (I.6)$$

donde D depende únicamente de C_A . La ecuación (I.6) 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, $\underline{C}_S=(C_{1,S}, C_{2,S}, \dots, C_{n,S})$ y T_S , y de los coeficientes de transporte determinados en las ecuaciones constitutivas.

Efectuando la siguiente adimensionalización de la variable de estado C_A :

$$Y = \frac{1}{\mathcal{J}_A} \int_{C_{A,e}}^{C_A} D(C_A) dC_A \quad (I.7a)$$

donde :

$$\mathcal{J}_A = \int_{C_{A,e}}^{C_{A,S}} D(C_A) dC_A \quad (I.7b)$$

se expresa el flujo molar de la especie A como:

$$N_A = -\mathcal{J}_A \nabla Y \quad (I.8)$$

Consecuentemente $\pi_A = \pi_A(Y)$. Se define $r=r(Y) = \pi_A(Y)/\pi_{A,S}$, donde $\pi_{A,S}$ 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:

$$N_i = -D_i \nabla C_i; \quad q = k_{ef} \nabla T; \quad \text{con } D_i \text{ y } k_{ef} \text{ constantes.}$$

A partir de integrar las ecuaciones (I.5a) y (I.5b), empleando las definiciones de N_i y q , se obtiene:

$$C_j - C_{j,S} = \frac{D_A}{D_i} \frac{v_j}{v_A} (C_A - C_{A,S}); \quad (I.9a) \quad T - T_S = \frac{D_A}{k_{ef}} \frac{(-\Delta H)}{v_A} (C_A - C_{A,S}) \quad (I.9b)$$

$$\text{donde: } \mathcal{J}_A = D_A (C_{A,S} - C_{A,e}); \quad Y = \frac{(C_A - C_{A,e})}{(C_{A,S} - C_{A,e})} = \frac{(C_j - C_{j,e})}{(C_{j,S} - C_{j,e})}$$

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 (I.8) en el balance de conservación para dicha especie, ecuación (I.2a), y haciendo uso de la adimensionalización propuesta, ecuaciones (I.7a) y (I.7b), el balance de conservación para la especie A puede ser formulado como:

$$\nabla^2(Y) = \frac{1}{\lambda^2} r(Y) \quad \text{en } V_P \quad (\text{I.10a})$$

∇^2 es el Laplaciano y λ , denominada escala global de reacción, está definida por: $\lambda^2 = \mathcal{J}_A / \pi_{A,S}$.

Se emplearán las siguientes condiciones de contorno:

$$Y=1 \quad \text{en } S_P \quad (\text{I.10b})$$

$$\nabla Y=0 \quad \text{en } S_N \quad (\text{I.10c})$$

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.

Por último, el factor de efectividad queda definido como:

$$\eta = \frac{1}{V_P \pi_{A,S}} \int_{S_P} N_{A,S} dS \quad (\text{I.11})$$

donde $N_{A,S}$ es el flujo de la especie clave A en S_P .

I.3 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). Si se adopta como dimensión característica global de la pastilla a $\ell = V_P / S_P$, a bajas velocidades de reacción, un análisis de perturbación realizado a partir de la ecuación (I.10a) empleando el parámetro $(\ell / \lambda)^2$ y considerando que el mismo es pequeño, permite expresar la velocidad de consumo de A en la pastilla, \mathcal{R}_{low} , como:

$$\mathcal{R}_{\text{low}} = \pi_{A,S} \left[V_P - \left(\frac{\pi_{A,S}}{\mathcal{J}_A} \right) r'(1) \int_{V_P} G dV + \left(\frac{\pi_{A,S}}{\mathcal{J}_A} \right)^2 \left(r'(1)^2 + \frac{1}{2} r''(1) \right) \int_{V_P} G^2 dV \right] \quad (\text{I.12a})$$

donde $r'(1) = (dr/dY)_{Y=1}$, $r''(1) = (d^2r/dY^2)_{Y=1}$, y G es la solución de:

$$\nabla^2 G = -1, \quad \text{en } V_P \quad (\text{I.12b})$$

con las siguientes condiciones de contorno:

$$G=0 \quad \text{en } S_P; \quad \nabla_P G=0 \quad \text{en } S_N \quad (\text{I.12c})$$

Expresando la ecuación (I.12a) en términos del factor de efectividad, $\eta_{\text{low}} = \mathcal{R}_{\text{low}}/(\pi_{A,S} V_P)$:

$$\eta_{\text{low}} = 1 - \gamma r'(1)\phi^2 + \beta \left[r'(1)^2 + \frac{1}{2} r''(1) \right] \phi^4, \quad (\text{I.12d})$$

donde se ha definido:

$$\gamma = (\ell^2 V_P)^{-1} \int_{V_P} G \, dV \quad (\text{I.12e}); \quad \beta = (\ell^4 V_P)^{-1} \int_{V_P} G^2 \, dV \quad (\text{I.12f})$$

y al modulo de Thiele (ϕ):

$$\phi^2 = \ell^2 / \lambda^2 = \ell^2 \pi_{A,S} / \mathcal{J}_A \quad (\text{I.13})$$

La expresión (I.12d) posee un orden de truncación de ϕ^6 , i.e. $\mathcal{O}(\phi^6)$.

G se denomina campo auxiliar y depende solo de la geometría de la pastilla.

I.4 COMPORTAMIENTO A ALTAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

El planteo y desarrollo de una formulación para el problema de reacción-difusión a altas velocidades de reacción llevado a cabo por Keegan y col. (2006a y b, 2005) resulta considerablemente más complejo que el tratamiento realizado para bajas velocidades de reacción.

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. $r \approx 0$). Tal distancia, comúnmente denominada longitud de penetración, es pequeña en comparación con las dimensiones globales de la pastilla. 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 masa del reactivo clave A en cada punto de la superficie externa como:

$$(N_{A,S})_{\text{lim}} = \frac{\mathcal{J}_A}{\lambda} \mathcal{I}_1 \quad (\text{I.14})$$

\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, $r(Y)$:

$$\mathcal{I}_1 = \left[2 \int_0^1 r(Y_0) dY_0 \right]^{1/2}. \quad (\text{I.15})$$

Reemplazando la ecuación (I.14) en la definición de η , ecuación (I.11):

$$\eta = \frac{1}{V_p \pi_{A,S}} \int_{S_p} N_{A,S} dS \quad (I.16)$$

y considerando actividad catalítica uniforme, se obtiene la expresión del factor de efectividad en el *régimen límite*:

$$\eta_{\text{lim}} = \frac{\mathcal{I}_1}{\phi} \quad (I.17)$$

A partir de la ecuación (I.14) y teniendo en cuenta el significado de \mathcal{J}_A , ecuación (I.7b):

$$\mathcal{J}_A = \int_{C_{A,e}}^{C_{A,s}} D(C_A) dC_A \quad ,$$

para valores de λ altos, cuando los efectos de curvatura de la superficie externa, S_p , comienzan a ser significativos y haciendo uso de los resultados para geometrías catalíticas con alto grado de simetría (i.e.: esfera, o cilindro circular infinitamente largo) es esperable que una expresión con la siguiente forma resulte cuantitativamente adecuada:

$$(N_{A,S})_{\text{asin}} = \frac{\mathcal{J}_A}{\lambda} [\mathcal{I}_1 + \alpha_1 \lambda_s] \quad (I.18)$$

donde α_1 dependerá de la forma de la expresión cinética $r(Y)$ y de la curvatura local de S_p .

La expresión entre corchetes en la ecuación (I.18) puede considerarse como una serie de potencias de λ . Luego, valores muy pequeños de λ conducirán a despreciar el siguiente término de la serie, esto es $\alpha_2 \lambda^2$. Las condiciones para las cuales resulta válida la ecuación (I.18) se denominan *régimen asintótico*.

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.

Keegan y col. (2006a y b, 2005) obtuvieron la siguiente expresión para la velocidad de consumo de A y el factor de efectividad en *régimen asintótico* y actividad catalítica uniforme (a partir de un análisis de perturbación considerando que λ es muy pequeño):

$$\mathcal{R}_{\text{asin}} = \frac{\mathcal{J}_A}{\lambda} \mathcal{I}_1 S_p - \mathcal{J}_A \mathcal{I}_2 \frac{S_p}{\ell} \Gamma \quad (I.19)$$

$$\eta_{\text{asin}} = \frac{\mathcal{I}_1}{\phi} \left(1 - \frac{\mathcal{R}}{\phi} \Gamma \right) \quad (I.20)$$

donde:

$$\mathbb{R} = \mathcal{I}_2 / \mathcal{I}_1; \quad \mathcal{I}(Y) = 2 \int_0^Y r(Y_0) dY_0 \quad (\text{I.21a})$$

$$\mathcal{I}_1 = [\mathcal{I}(1)]^{1/2} \quad (\text{I.21b}); \quad \mathcal{I}_2 = \frac{1}{\mathcal{I}_1} \int_0^1 [\mathcal{I}(Y)]^{1/2} dY \quad (\text{I.21c})$$

$$\Gamma = \ell \left[(\Upsilon_S)_{av} + \Omega_{av} \right] \quad (\text{I.21d})$$

$$\Omega_{av} = S_p^{-1} \sum_{n_w} \left[\int_{W_k} \omega(\theta) dW \right] \quad (\text{I.21e})$$

$$(\Upsilon_S)_{av} = S_p^{-1} \sum_{n_s} \left[\int_{S_p} \Upsilon_S dS \right] \quad (\text{I.21f})$$

$\Upsilon_S = 1/R_a + 1/R_b$, donde R_a y R_b son los radios de curvatura principales sobre la superficie con la siguiente convención de signos: si el centro de curvatura se orienta hacia el interior del catalizador es positivo y en caso contrario, negativo.

El coeficiente ω depende fuertemente del ángulo θ y muy débilmente de la forma de la expresión cinética. En el trabajo de Keegan y col. (2006a) se encuentra la expresión de $\omega(\theta)$ válida para cualquier expresión cinética.

I.5 CONCLUSIONES

El objetivo del presente Capítulo estuvo focalizado en la descripción del problema de reacción-difusión para una pastilla tridimensional de forma geométrica cualquiera y actividad catalítica uniforme. Puesto que el problema involucra 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 altamente conveniente, incluso podría decirse necesario, el empleo de modelos aproximados que reduzcan la dimensión espacial del problema. Se presentó la propuesta realizada por Aris (1965) la cual conduce a desviaciones importantes. En el próximo Capítulo se presentarán y utilizarán modelos 1D que permiten mejorar sustancialmente la precisión.

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 (γ) relacionado con la forma de la pastilla catalítica. La obtención de dicho parámetro requiere la solución de una ecuación diferencial del tipo de Poisson para la pastilla real.

Por último, se presentó una expresión para el factor de efectividad a altas velocidades de reacción, tanto para el *régimen límite* como el *régimen asintótico*. La expresión para este último incorpora un segundo término que contiene un parámetro (Γ) relacionado esencialmente con la forma de la pastilla catalítica. La forma final del parámetro Γ es considerablemente más simple que la obtenida para γ , dado que requiere únicamente del conocimiento de las propiedades geométricas de la pastilla catalítica.

Capítulo II

Modelos 1D y Ajuste de parámetros

Capítulo II. Modelos 1D y Ajuste de parámetros

En el presente Capítulo se presenta el modelo unidimensional, denominado Cilindro Generalizado (1D-CG), propuesto por Datta y Leung (1985), que brinda una aproximación unidimensional de la ecuación de reacción-difusión para pastillas catalíticas 3D. El modelo posee un único parámetro.

Luego se describe la propuesta de Mariani y col. (2003a) de emplear el desarrollo a bajas velocidades de reacción para ajustar el parámetro del modelo 1D-CG. A continuación se detalla la propuesta de Keegan y col. (2006a y b, 2005) de utilizar el desarrollo a altas velocidades de reacción para ajustar dicho parámetro.

Por último se presenta un modelo unidimensional más sofisticado que el modelo 1D-CG, desarrollado por Mocciaro y col. (2011) y denominado de Difusividad Variable (1D-DV) que incluye los parámetros característicos de la pastilla real correspondientes a altas (Γ) y bajas velocidades de reacción (γ y β).

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos por los autores con cada uno de los modelos.

II.1 MODELO UNIDIMENSIONAL DEL CILINDRO GENERALIZADO

Datta y Leung (1985) propusieron una aproximación unidimensional de la ecuación de reacción-difusión para una pastilla catalítica 3D de forma arbitraria, en contacto con un fluido de concentración uniforme.

El modelo unidimensional, denominado Cilindro Generalizado (1D-CG), consiste en un sólido hipotético que permite el flujo difusivo de materia y calor en una única coordenada $0 < z' < L$, y presenta una sección transversal variable según:

$$S_{1D-CG} = S_P (z'/L)^\sigma = S_P z'^\sigma \quad (II.1)$$

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. Las condiciones de simetría se dan en $z=0$, mientras que la superficie externa de la pastilla está dada en $z=1$, donde la sección transversal del modelo coincide exactamente con el área externa de la pastilla real ($S_{1D-CG} = S_P$, en $z=1$).

Además, integrando S_{1D-CG} , ecuación (II.1), sobre z , se obtiene el volumen del cuerpo del modelo:

$$V_{1D-CG} = \int_0^L S_P \left(\frac{z'}{L} \right)^\sigma dz' = \frac{S_P L}{\sigma + 1},$$

que se lo define 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:

$$\sigma = L / \ell - 1 \quad (II.2)$$

La longitud característica, ℓ , resulta la misma para el modelo 1D-CG que para la pastilla catalítica real. Por consiguiente, se garantiza que el modelo 1D-CG reproduzca el comportamiento catalítico de la pastilla real a altos módulos de Thiele (es decir, mismo factor de efectividad), de acuerdo al análisis de Aris (1965) y Bischoff (1965).

Aplicando el modelo 1D-CG al caso de una reacción única, empleando la variable Y como concentración adimensional del reactivo clave A (ecuaciones (I.7a) y (I.7b)), y restringiendo el análisis al caso de actividad catalítica uniforme ($a=1$), la ecuación de reacción-difusión resulta:

$$z^{-\sigma} \frac{d}{dz} \left(z^{\sigma} \frac{dY}{dz} \right) = (1+\sigma)^2 \phi^2 r(Y) \quad (\text{II.3})$$

Se usan las siguientes condiciones de contorno:

$$Y=1, \quad \text{en } z=1; \quad dY/dz=0, \quad \text{en } z=0.$$

Puesto que la longitud característica, ℓ , del modelo 1D-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 1D-CG se expresa como:

$$\eta^{1\text{D-CG}} = (1+\sigma) \int_0^1 r(Y) z^{\sigma} dz. \quad (\text{II.4})$$

Es importante resaltar que el modelo 1D-CG 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 1D-CG admite una solución exacta. El límite inferior del parámetro σ para el cual tiene aplicabilidad el modelo 1D-CG, es $\sigma=-1$, como resulta evidente, de la relación (II.2), 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),

$$\eta^{1\text{D-CG}}(\phi) = \frac{1}{\phi} \frac{I_{\left(\frac{\sigma+1}{2}\right)}[(\sigma+1)\phi]}{I_{\left(\frac{\sigma-1}{2}\right)}[(\sigma+1)\phi]} \quad (\text{II.5})$$

donde $I_t[\text{arg}]$ es la función de Bessel modificada de orden t (no entero).

En el caso de expresiones cinéticas no lineales, para obtener el factor de efectividad se debe resolver numéricamente la ecuación (II.4), o emplear aproximaciones de η existentes en literatura (Keegan y col., 2003).

Para utilizar el modelo resta definir σ o L en la ecuación (II.2).

Datta y Leung (1985) definen la longitud de difusión (L) como la mitad del máximo espesor de la pastilla; el espesor de la pastilla es identificado como el espesor más pequeño de las tres dimensiones. Luego, mediante la ecuación (II.2) se obtiene 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 completo 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 las geometrías estudiadas el factor de forma (σ) varió entre 0 y 2.

En conclusión, si bien el modelo 1D-CG es útil y versátil, en los trabajos mencionados no se brinda un criterio sistemático y unívoco para estimar la máxima longitud de difusión (L) o el factor de forma (σ) para pastillas catalíticas con diferentes formas geométricas. Por ejemplo, para la pastilla catalítica cilíndrica de diez agujeros (10H) mostrada en la Figura I.1, el parámetro L no resulta claramente definido. Además, si bien el error del modelo 1D-CG para las pastillas analizadas resultó menor al 7%, es deseable reducir tal error puesto que como se mostró en la Tabla I.1 los errores crecen cuando se trabaja con expresiones cinéticas no lineales.

II.2 CRITERIOS DE AJUSTE PROPUUESTOS PARA EL PARÁMETRO σ

Conforme a lo comentado en la sección previa respecto a la estimación del parámetro σ , Mariani y col. (2003a) propusieron un criterio sistemático para definir los parámetros del modelo 1D-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. (2006a y b, 2005) propusieron un criterio alternativo, estableciendo que el modelo 1D-CG reproduzca el comportamiento asintótico de la pastilla real a altas velocidades de reacción. En la sección II.2.1 se resume el criterio propuesto por Mariani y col. (2003a), mientras que en la II.2.2 se realiza una descripción del criterio propuesto por Keegan y col. (2006a y b, 2005).

II.2.1 Ajuste del parámetro σ con el comportamiento a bajas velocidades de reacción

Se puede desarrollar una expresión en serie del factor de efectividad para el modelo 1D-CG válida a bajos ϕ siguiendo un procedimiento análogo al llevado a cabo para la pastilla real en la sección I.3. De esta forma se obtiene una expresión en serie del factor de efectividad para el modelo 1D-CG válida a bajos valores del módulo de Thiele, ϕ , (e. g.: Aris, 1975):

$$\eta_{\text{low}}^{\text{1D-GC}} = 1 - r'(1) \left(\frac{\sigma + 1}{\sigma + 3} \right) \phi^2 \quad (\text{II.6})$$

siendo $r'(1) = \left. \frac{dr}{dY} \right|_{Y=1}$.

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 1D-CG. Con tal objetivo, emplearon los primeros dos términos de la serie de la ecuación (I.12d).

Al imponer que el modelo 1D-CG reproduzca el comportamiento del factor de efectividad a bajas velocidades de reacción, la ecuación (II.6), correspondiente al factor de efectividad para el modelo 1D-CG a bajos valores del módulo de Thiele, debe coincidir con la ecuación (I.12d), con lo cual obtuvieron la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{3\gamma - 1}{1 - \gamma} \quad (\text{II.7})$$

Por ende, la ecuación (II.7) permite definir σ usando el valor de γ de la pastilla catalítica real.

Cabe recordar, que el modelo unidimensional 1D-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.

El procedimiento propuesto implica resolver numéricamente la ecuación de Poisson, ecuación (I.12b), para una pastilla catalítica de forma arbitraria, y luego, directamente a partir de la ecuación (I.12e) evaluar γ . Para el caso de una única reacción Mariani y col. (2003a) sugieren emplear el método “Boundary Element Method” (BEM), el cual permite obtener la solución de la ecuación de Poisson evaluando G y/o $\nabla_p G$ 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.

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 .

II.2.2 Ajuste del parámetro σ con el comportamiento a altas velocidades de reacción

Puede obtenerse una expresión en serie del factor de efectividad para el modelo 1D-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 . A través de este procedimiento tomando sólo los dos primeros términos de la serie (i.e., *régimen asintótico*) resulta:

$$\eta_{\text{asín}}^{\text{1D-GC}} = \frac{\mathcal{I}_1}{\phi} \left[1 - \frac{\mathbb{R}}{\phi} \left(\frac{\sigma}{1+\sigma} \right) \right] \quad (\text{II.8a})$$

siendo:

$$\mathcal{I}(Y) = 2 \int_0^Y r(Y_0) dY_0; \quad (\text{II.8b}) \quad \mathcal{I}_1 = [\mathcal{I}(1)]^{1/2}; \quad (\text{II.8c})$$

$$\mathcal{I}_2 = \frac{1}{\mathcal{I}_1} \int_0^1 [\mathcal{I}(Y)]^{1/2} dY; \quad (\text{II.8d}) \quad \mathbb{R} = \mathcal{I}_2 / \mathcal{I}_1 \quad (\text{II.8e})$$

Como Γ es un parámetro significativo para caracterizar la forma del catalizador, puede usarse conjuntamente con una aproximación geométrica, como el modelo 1D-CG.

Al comparar las expresiones del factor de efectividad en *régimen asintótico* para el modelo 1D-CG, ecuación (II.8a), y para la pastilla real, ecuación (I.20), resulta claro que ambos poseen la misma asíntota $\eta \rightarrow \mathcal{I}_1/\phi$ cuando $\phi \rightarrow \infty$ (i.e. en *régimen límite*).

Asimismo, con la intención de que el modelo 1D-CG reproduzca el comportamiento de la pastilla catalítica real en *régimen asintótico*, los segundos términos de las series (II.8a) y (I.20) deben ser iguales. Luego, el parámetro σ resulta:

$$\sigma = \frac{\Gamma}{1-\Gamma} \quad (\text{II.9})$$

Para cada geometría de la pastilla catalítica el parámetro Γ (ecuación (I.21d)) debe ser evaluado.

El parámetro Γ depende fuertemente del ángulo de intersección θ entre las regiones lisas, 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, $\Gamma = \ell ((\Upsilon_s)_{\text{av}} + \Omega_{\text{av}})$.

En definitiva, la formulación final para la evaluación de Γ , ecuaciones (I.21d-f), 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 Poisson en la pastilla catalítica, como se ha detallado en la sección anterior.

II.2.3 Ejemplo

A modo de ilustración de los criterios de ajuste, se muestra en la Figura II.1 la solución analítica del factor de efectividad en función del módulo de Thiele para una reacción de primer orden, en una pastilla catalítica esférica ($\sigma=2$):

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right]$$

Además, se muestra la aproximación en serie del factor de efectividad a altos módulos de Thiele, ecuación (II.8a), la cual para una cinética de primer orden ($r=Y$) y una pastilla esférica ($\sigma=2$) se reduce a:

$$\eta_{\text{asin}} = \frac{1}{\phi} \left[1 - \frac{1}{3\phi} \right].$$

Conjuntamente, se ha graficado la aproximación alcanzada al emplear únicamente el primer término de la serie (i. e.: la aproximación válida para *régimen límite*, ecuación (I.17)).

De la misma manera, también se graficó la aproximación en serie del factor de efectividad a bajos módulos de Thiele, ecuación (II.6):

$$\eta_{\text{low}} = 1 - \frac{3}{5}\phi^2$$

Como se ha comentado en las secciones II.2.1 y II.2.2, las propuestas de Mariani y col. (2003a) y Keegan y col. (2006a y b, 2005) se basan en ajustar, para una dada forma geométrica, el parámetro σ del modelo 1D-CG, a partir del comportamiento del factor de efectividad a bajos y altos módulos de Thiele, respectivamente, con el fin de emplear el modelo 1D-CG para predecir el factor de efectividad en todo el rango de módulos de Thiele. Recordando que el modelo 1D-CG por definición respeta las asíntotas de muy bajos ($\eta \rightarrow 1$) y muy altos ϕ ($\eta \rightarrow 1/\phi$, curva verde de la Figura II.1), se tiene que independientemente del criterio de ajuste empleado, que implica incluir el segundo término de las serie a altos o bajos ϕ (curvas celeste y rosa de la Figura II.1, respectivamente), la estimación tendrá sus mayores errores a valores intermedios del módulo de Thiele.

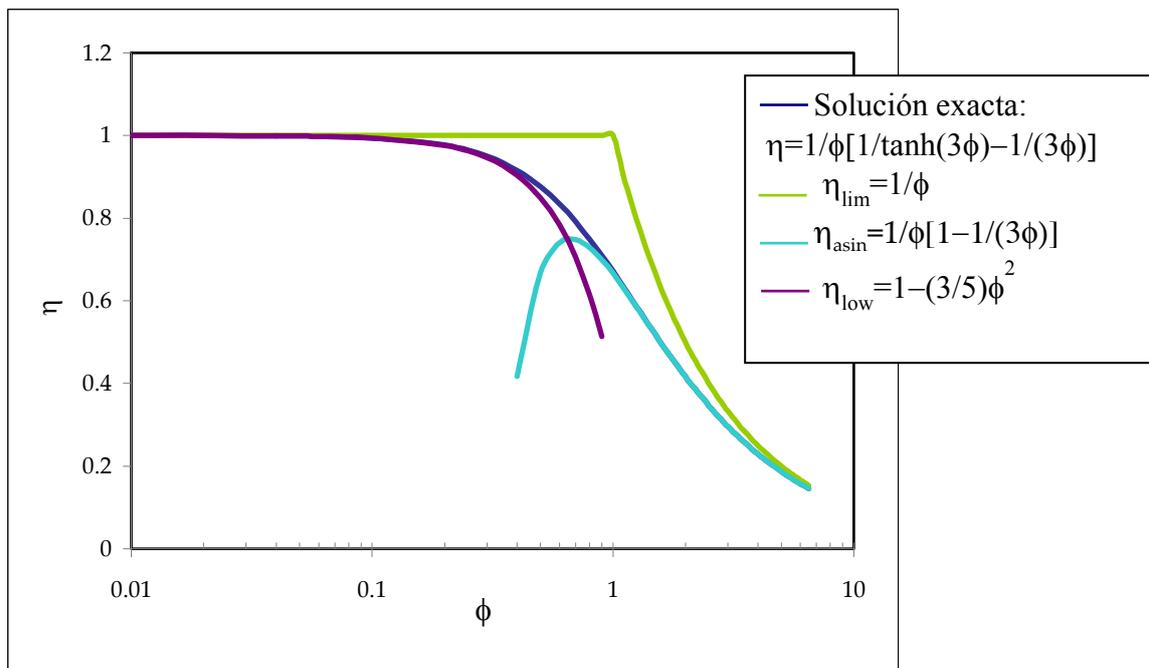


Figura II.1: Solución analítica del factor de efectividad, η , para una pastilla esférica ($\sigma=2$) y aproximaciones para bajos y altos módulos de Thiele, ϕ .

II.3 MODELO UNIDIMENSIONAL DE DIFUSIVIDAD VARIABLE

El modelo unidimensional, denominado de Difusividad Variable (1D-DV), consiste en una pastilla hipotética que permite el flujo difusivo de materia y calor en una única coordenada $0 < x' < L$. Las condiciones de simetría se presentan en $x' = L$, mientras que la superficie externa de la pastilla corresponde a $x' = 0$, donde la misma coincide con la superficie externa del cuerpo geométrico. Se define la coordenada adimensional $x = x'/L$, donde L es la longitud de difusión.

Se considera que la difusividad de la especie A varía de acuerdo con:

$$D_A D^*(x), \quad D^*(0) = 1$$

Para $D^*(x)$ se selecciona una función de tres parámetros, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$D^*(x) = \exp(C_1 x + C_2 x^\alpha) \quad (\text{II.10})$$

donde C_1 , C_2 y α son parámetros a ajustar.

Similarmente al planteo realizado en la sección II.1, el balance de materia para la especie clave A, que se consume con velocidad $\pi_A(Y)$, puede escribirse (considerando actividad catalítica uniforme):

$$\frac{d}{dx} \left[D^*(x) \frac{dY}{dx} \right] = \phi^2 r(Y) \quad (\text{II.11})$$

recordando las definiciones realizadas en la sección I.2:

$$\lambda = (\mathcal{J}_A / \pi_{A,S})^{0.5}; \quad r(Y) = \pi_A(Y) / \pi_{A,S}$$

$$Y = \frac{1}{\mathcal{J}_A} \int_{C_{A,e}}^{C_A} D(C_A) dC_A; \quad \mathcal{J}_A = \int_{C_{A,e}}^{C_{A,S}} D(C_A) dC_A$$

El planteo general considerando que la actividad catalítica a es una función del vector de coordenadas espaciales \underline{x} , se encuentra en Mocciano (2010) y Mocciano y col. (2011).

Las condiciones de contorno son:

$$Y=1 \quad \text{en} \quad x=0 \quad (\text{correspondiente a la superficie externa}) \quad (\text{II.12a})$$

$$\nabla Y=0 \quad \text{en} \quad x=1 \quad (\text{simetría}) \quad (\text{II.12b})$$

El factor de efectividad para el modelo se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\eta^{1D-DV} = \int_0^1 r(Y) dx \quad (\text{II.13})$$

El modelo 1D-DV hasta acá planteado reproduce el comportamiento de la pastilla catalítica real a altos módulos de Thiele (donde $\eta \rightarrow 1/\phi$) y cuando $\phi \rightarrow 0$ (donde $\eta \rightarrow 1$).

Un análisis de perturbación a partir de la ecuación (II.11) sobre el parámetro (L/λ) , considerando que el mismo es pequeño, tal como se realizó en la sección I.3, permite expresar la velocidad de consumo de A para el modelo, $\mathcal{R}_{\text{low}}^{\text{1D-DV}}$, como:

$$\mathcal{R}_{\text{low}}^{\text{1D-DV}} = \pi_{A,S} \left[S_p L - \left(\frac{\pi_{A,S}}{\mathcal{J}_A} \right) r'(1) S_p L^3 \int_0^1 \mathcal{G}(x) dx + \left(\frac{\pi_{A,S}}{\mathcal{J}_A} \right)^2 \left(r'(1)^2 + \frac{1}{2} r''(1) \right) S_p L^5 \int_{V_p} \mathcal{G}^2(x) dx \right] \quad (\text{II.14a})$$

De manera similar, se efectúa un análisis de perturbación de la ecuación (II.11) sobre el parámetro (L/λ) , para altos valores del mismo, con lo cual se obtiene la velocidad de consumo de A para el modelo, escrita hasta un segundo orden de aproximación:

$$\mathcal{R}_{\text{asin}}^{\text{1D-DV}} = \frac{\mathcal{J}_A}{\lambda} \mathcal{I}_1 S_p - \mathcal{J}_A \mathcal{I}_2 \frac{S_p}{L} (\Upsilon_m) \quad (\text{II.14b})$$

donde el superíndice 1D-DV hace referencia al modelo de difusividad variable. Las funciones \mathcal{I}_1 e \mathcal{I}_2 fueron definidas en las ecuaciones (I.21a-c). Además,

$$r'(1) = (dr/dY)_{Y=1}, \quad r''(1) = (d^2r/dY^2)_{Y=1}, \quad \text{y} \quad \mathcal{G}(x) = \int_0^x \frac{1-x}{D^*(x)} dx$$

A fin de ajustar los parámetros del modelo 1D, se pretende igualar los términos de la velocidad de consumo de A correspondientes al modelo de difusividad variable, $\mathcal{R}_{\text{low}}^{\text{1D-DV}}$ y $\mathcal{R}_{\text{asin}}^{\text{1D-DV}}$, con los correspondientes a la pastilla real tridimensional, \mathcal{R}_{low} y $\mathcal{R}_{\text{asin}}$. 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 (I.12a):

$$\mathcal{R}_{\text{low}} = \pi_{A,S} \left[V_p - \frac{\pi_{A,S}}{\mathcal{J}_A} r'(1) S_p \ell^3 \gamma + \left(\frac{\pi_{A,S}}{\mathcal{J}_A} \right)^2 \left(r'(1)^2 + \frac{1}{2} r''(1) \right) S_p \ell^5 \beta \right]$$

donde se ha reemplazado γ y β por las definiciones dadas en las ecuaciones (I.12e) y (I.12f):

$$\gamma = (\ell^2 V_p)^{-1} \int_{V_p} a G dV ; \quad \beta = (\ell^4 V_p)^{-1} \int_{V_p} a G^2 dV$$

Mientras que a altas velocidades de reacción, ecuación (I.19):

$$\mathcal{R}_{\text{asin}} = \frac{\mathcal{J}_A}{\lambda} \mathcal{I}_1 S_p - \mathcal{J}_A \mathcal{I}_2 \frac{S_p}{\ell} \Gamma$$

recordando las definiciones de Γ , Ω_{av} y $(Y_S)_{av}$ efectuadas en el Capítulo I, ecuaciones (I.21d), (I.21e) y (I.21f), respectivamente:

$$\Gamma = \ell \left[(Y_S)_{av} + \Omega_{av} \right]$$

$$\Omega_{av} = S_p^{-1} \sum_{n_w} \left[\int_{W_k} \omega(\theta) dW \right]$$

$$(Y_S)_{av} = S_p^{-1} \sum_{n_s} \left[\int_{S_p} Y_S dS \right]$$

Igualando término a término \mathcal{R}_{asin} y \mathcal{R}_{low} correspondientes a la pastilla real con los respectivos al modelo de difusividad variable, $\mathcal{R}_{asin}^{1D-DV}$ y $\mathcal{R}_{low}^{1D-DV}$, surgen las expresiones:

$$\Gamma = -\frac{1}{2} (dD^*(x)/dx)_{x=0} = -\frac{1}{2} C_1 \quad (II.15a)$$

$$\gamma = \int_0^1 \frac{(1-x)^2}{D^*(x)} dx \quad (II.15b)$$

$$\beta = \int_0^1 \mathcal{G}^2(x) dx, \quad \mathcal{G}(x) = \int_0^x \frac{1-x}{D^*(x)} dx \quad (II.15c)$$

donde Γ , γ y β corresponden a la pastilla real y se calculan con las ecuaciones (I.21d, I.12e y I.12f).

Se observa que C_1 puede obtenerse directamente a partir de la ecuación (II.15a), $C_1 = -2\Gamma$, mientras que las ecuaciones (II.15b-c) deben resolverse simultáneamente para obtener C_2 y α . De acuerdo con Mocciaro (2010) C_2 puede ser positivo o negativo, mientras que α debe ser positivo.

El balance de materia para el modelo 1D-DV, ecuación (II.11), debe resolverse numéricamente, independientemente de la expresión cinética empleada, a diferencia del modelo 1D-CG, que admite una solución más sencilla para expresiones cinéticas lineales.

En el caso de una única reacción, para resolver la ecuación (II.11) se dispone de un programa de cálculo desarrollado previamente (Mariani y col., 2009b), el cual está basado en el método de disparo (*shooting*).

II.4 RESULTADOS OBTENIDOS CON EXPRESIONES CINÉTICAS NORMALES

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 1D-CG, ya sea ajustando el parámetro σ a partir del comportamiento a bajas (1D-CG γ , Mariani y col., 2003a; Barreto y col., 2002) o altas velocidades de reacción (1D-CG Γ , Mariani y col., 2009a y b, 2008). 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.

También se analizaron diversas expresiones cinéticas, tanto lineales como no lineales, con comportamiento cinético normal (es decir, no se produce un máximo en la velocidad de reacción con la disminución de la concentración de los reactivos).

Para una cinética lineal isotérmica los resultados obtenidos muestran una buena precisión del modelo 1D-CG Γ , puesto que los errores relativos estuvieron por debajo del 3%. Generalmente, con el modelo 1D-CG γ se alcanza una precisión algo mayor que con el modelo 1D-CG Γ , manteniéndose alrededor del 1%, pero la evaluación del parámetro γ lleva asociada una complejidad mayor que la de Γ .

No obstante, no siempre un único parámetro (Γ o γ) resulta suficiente para caracterizar la geometría de una pastilla catalítica. Al modificar la relación de aspecto entre las dimensiones de algunas de las formas geométricas mencionadas previamente, el error de los modelos 1D-CG Γ y 1D-CG γ crece considerablemente, superando en algunos casos el 10%. Asimismo, como se mostrará en el Capítulo III el crecimiento en la magnitud del error tiene mayor importancia para cinéticas no lineales.

En cambio, utilizando el modelo 1D-DV para estos casos se logró mantener una precisión superior al 2% (Mocciaro y col., 2011).

II.5 CONCLUSIONES

Dentro de los modelos 1D para representar el comportamiento de una pastilla catalítica 3D se destaca el denominado Cilindro Generalizado, el cual posee un único parámetro, σ (Datta y Leung, 1985). El modelo se reduce exactamente a una placa plana, un cilindro infinito o una esfera 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 completamente definido y sistemático para estimar el parámetro del mismo.

Mariani y col. (2003a) estimaron el parámetro σ del modelo 1D-CG mediante la utilización del parámetro γ , estableciendo que las expansiones en serie para bajas velocidades de reacción para la pastilla real y el modelo deben coincidir hasta el segundo término. Estudiaron diferentes 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 más sencillo para la evolución del parámetro del modelo 1D-CG (σ).

En este sentido, Keegan y col. (2006a y b, 2005) ajustaron el factor de forma del modelo, σ , empleando el coeficiente Γ , imponiendo que el modelo 1D-CG reproduzca

el comportamiento de la pastilla catalítica real a altas velocidades de reacción. A pesar que 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 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 isotérmicas con los del modelo 1D-CG. En la mayoría de los casos, las dimensiones características fueron tomadas de catálogos de fabricantes. Los resultados obtenidos muestran una buena precisión del modelo 1D-CG Γ , puesto que los errores estuvieron por debajo del 3%.

Para cinéticas lineales si se modifica la relación de aspecto entre las dimensiones de algunas de las formas geométricas el error del modelo 1D-CG crece considerablemente, superando en algunos casos el 10%.

Asimismo, como se mostrará en el Capítulo III el crecimiento en la magnitud del error tiene mayor importancia para cinéticas no lineales.

Por consiguiente Mocciaro y col. (2011) desarrollaron un modelo geométrico unidimensional denominado de Difusividad Variable (1D-DV), el cual posee tres parámetros, C_1 , C_2 y α , los cuales son ajustados a partir de los parámetros de naturaleza esencialmente geométrica (Γ , γ y β) de la pastilla real.

El modelo 1D-DV permite estimar el factor de efectividad en pastillas catalíticas para las cuales el modelo unidimensional 1D-CG no arroja buenos resultados, manteniendo una precisión superior al 2%.

Capítulo III

*Aproximaciones 1D para pastillas
de forma arbitraria y expresiones
cinéticas anormales*

Capítulo III. Aproximaciones 1D para pastillas de forma arbitraria y expresiones cinéticas anormales

En el presente Capítulo se evalúa el uso de los modelos unidimensionales (1D) para aproximar el comportamiento de pastillas catalíticas reales tridimensionales (3D), en el caso de cinéticas anormales (i.e., la velocidad de reacción efectiva se incrementa cuando la composición de los reactivos disminuye en algún intervalo) variando los parámetros de modo tal de alcanzar el límite de los estados estacionarios múltiples para el factor de efectividad.

Se emplean los dos modelos 1D presentados en el Capítulo anterior: el modelo de un parámetro (Cilindro Generalizado - 1D-CG) y el de tres parámetros (Difusividad Variable - 1D-DV).

Con el objetivo de valorar acabadamente la capacidad de los modelos unidimensionales para predecir la velocidad de reacción efectiva se seleccionó un conjunto de formas de pastillas de catalizador de catálogo destinadas a una variedad de procesos. También se consideraron expresiones cinéticas cubriendo casos típicos de efectos térmicos y de auto-inhibición.

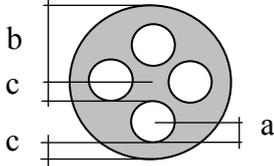
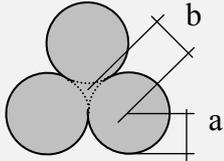
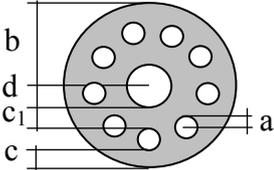
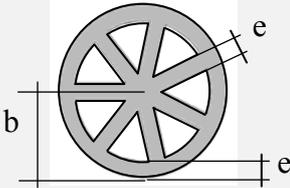
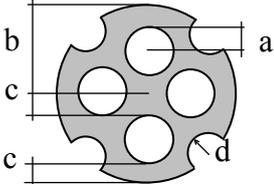
Las predicciones del factor de efectividad resultantes de utilizar los modelos 1D-CG y 1D-DV se compararon con los resultados numéricos obtenidos para la pastilla 3D a partir de la utilización del *software* Comsol Multiphysics®.

III.1 PASTILLAS CATALÍTICAS ANALIZADAS

Se seleccionó un conjunto de formas de pastilla de catalizador de catálogo (trilobular, 4-agujeros, 7-agujeros triangulares, 10-agujeros, 4-agujeros modificada), las cuales se utilizan en una gran variedad de procesos químicos, como oxidaciones, hidrogenaciones, isomerizaciones, hidrotratamientos, reformado, etc.

Cabe recordar que las pastillas con múltiples agujeros internos presentaron los mayores errores cuando se utilizaron las aproximaciones 1D para predecir el factor de efectividad en el caso de reacciones isotérmicas de primer orden, por esta razón se seleccionaron para ser analizadas en el caso de cinéticas anormales.

Tabla III.1: Secciones transversales y parámetros geométricos de las pastillas analizadas ($y=a/b$; $h=H/(H+b)$. H corresponde a la altura de la pastilla).

Pastilla	Sección transversal	Dimensiones
4-agujeros		$y=0.273$ $c=0.833 a$ $h=0.645$
Trilobular		$y=0.866$ $h=0.684$
10- agujeros		$y=1/8$ $c=1.6 a$ $c_1=2.4 a$ $d=2 a$ $h=0.615$
7-agujeros triangulares		$e=0.2 b$ $h=0.477$
4- agujeros modificada		$y=1/4$ $c=a$; $d=0.831 a$ $h=0.723$

Las formas de pastilla seleccionadas se utilizan en una gran cantidad de procesos químicos, como oxidaciones, hidrogenaciones, isomerizaciones, hidrotratamientos, reformado, etc.

En la Tabla III.1 se presentan las formas y dimensiones de las pastillas de catalizador utilizadas, las cuales fueron tomadas de los catálogos de los fabricantes (Haldor Topsoe, Johnson Matthey, etc.). Sin embargo, en la práctica algunas de las dimensiones pueden presentar una distribución, como es el caso de la longitud de la pastilla. En ese caso la distribución puede generarse como resultado del proceso de extrusión que se emplea en la fabricación de la pastilla. Además, es frecuente que la misma pastilla sea ofrecida en más de un conjunto de relaciones geométricas con el objetivo de buscar ventajas específicas, ya sea en el rendimiento del catalizador o reactor. Por ejemplo, aumentar el diámetro de los agujeros en una pastilla de agujeros múltiples conducirá a una caída de presión en el reactor y, simultáneamente, también puede conducir a una mayor

velocidad de reacción efectiva si la operación se produce en condiciones de fuertes limitaciones difusionales en el interior del catalizador. En general, estas variaciones estarán sujetas en última instancia a razones de índole mecánica (Wu y col., 2007; Li y col., 2000), dado que la estructura de la pastilla se debilitará cuando las paredes internas sean muy finas o cuando la sección transversal presente contornos externos muy afilados. Teniendo en cuenta esto, se analizó el efecto de la altura de la pastilla, H , considerando dos casos: por un lado se utilizaron las relaciones finitas mostradas en la Tabla III.1 y por el otro se hizo tender H a infinito (corresponde al caso de $h=1$, de acuerdo con la variable adimensional $h=H/(H+b)$ dada en la Tabla III.1).

Cuando $H \rightarrow 0$ todas las pastillas se comportan como una placa plana, independientemente de la forma de la sección transversal. Por lo tanto, cualquiera de los modelos ($\sigma=0$ para el modelo 1D-CG y $D^*(x)=1$ para el modelo 1D-DV) reproduce exactamente el valor del factor de efectividad η , ya que los flujos de materia son unidimensionales.

Contrariamente a lo anterior, el máximo efecto de la forma de la sección transversal se alcanza cuando $H \rightarrow \infty$ y es en este extremo donde en general se encuentran los mayores niveles de errores en el uso de modelos 1D, por este motivo se optó por analizar el caso de $H \rightarrow \infty$. Sin embargo, cabe mencionar que existen excepciones, por ejemplo, el cilindro circular, para el cual cuando $H \rightarrow \infty$ el flujo de materia resulta unidimensional (a lo largo de la coordenada radial) y las mayores desviaciones ocurren a valores de H intermedios.

III.2 EXPRESIONES CINÉTICAS

Se estudiaron distintas expresiones cinéticas con comportamiento anormal (que conducen a un máximo en la velocidad de reacción con la disminución de la concentración de los reactivos) debido a importantes efectos térmicos o de auto-inhibición, las cuales representan los casos más exigentes para el uso de las aproximaciones 1D. Como es recomendado, el comportamiento anormal puede eventualmente llevar hasta el límite de los estados estacionarios múltiples, por lo cual, si para estos casos se alcanza una precisión aceptable con los modelos 1D, los mismos podrán ser utilizados con seguridad en cualquier otra situación.

Se emplearon cinéticas irreversibles del tipo

$$\pi_A(C_A, T) = k(T) C_A^n / (1 + K_{ad} C_A)^d \quad (\text{III.1a})$$

donde $k(T)=k_0 \exp(-E/RT)$ es la expresión de Arrhenius. La constante K_{ad} (que puede ser interpretada como una constante de adsorción) se considera un parámetro independiente de la temperatura.

El efecto de la estructura de las cinéticas reversibles se tuvo en cuenta considerando una reacción $A \leftrightarrow B$ para la cual

$$\pi_A(C_A, T) = k(T) (C_A^2 - C_B^2 / K_{eq}) \quad (\text{III.1b})$$

donde la constante de equilibrio K_{eq} se especifica como un parámetro, independiente de la temperatura. A partir de las expresiones (III.1a) y (III.1b), y teniendo en cuenta la ecuación (I.9a) para C_B (considerando $C_{B,S}=0$ y $D_A/D_B=1$) y la ecuación (I.9b) para T , se puede obtener la velocidad de reacción adimensional $r(Y) = \pi_A/\pi_{A,S}$ para las expresiones (III.1a) y (III.1b):

$$\text{Cinética irreversible: } r(Y) = \exp\left[\frac{\delta(1-Y)}{1+\beta_p(1-Y)}\right] Y^n \left(\frac{1+\kappa}{1+\kappa Y}\right)^d \quad (\text{III.2a})$$

$$\text{Cinética reversible: } r(Y) = \exp\left[\frac{\delta(1-Y)(1-C_{A,e}^*)}{1+\beta_p(1-Y)(1-C_{A,e}^*)}\right] Y [Y + 2C_{A,e}^* (1-Y)] \quad (\text{III.2b})$$

donde: $\delta = \alpha_A \beta_p$, α_A es el número de Arrhenius $E/(RT_S)$, β_p es el número de Prater $(-\Delta H)(D_A/\lambda_T)(C_{A,S}/T_S)$, $\kappa = K_{ad}C_{A,S}$, $Y = (C_A - C_{A,e})/(C_{A,S} - C_{A,e})$ y $C_{A,e}^* = C_{A,e}/C_{A,S}$.

Para los cálculos el argumento en el denominador de la exponencial en (III.2a) y (III.2b) puede considerarse igual a la unidad, ya que β_p es generalmente un número muy pequeño (normalmente $|\beta_p| < 0.1$, Muñoz Tavera, 2005). Por lo tanto, los parámetros disponibles para la cinética irreversible son δ , n , d y para la reversible δ , $C_{A,e}^*$.

Se define el orden de reacción aparente como $n_{ap} = d[\ln r(Y)]/d(\ln Y)$. Se obtiene un comportamiento anormal cuando $n_{ap} < 0$ al menos para algunos valores de Y en el rango $0 < Y < 1$, lo cual es acompañado por valores de $\eta > 1$ para algún rango de valores de ϕ . En las ecuaciones (III.2) esto ocurre cuando δ es suficientemente grande (efecto de aumento de temperatura) o, especialmente para la ecuación (III.2a) y $d > n$, si κ es suficientemente grande (efecto de auto-inhibición). En ambos casos, el mínimo valor de n_{ap} se produce cuando $Y=1$ (en la superficie de la pastilla); por lo tanto, el signo de $n_{ap}(1)$ determina el comportamiento normal o anormal para una dada $r(Y)$.

III.3 PARÁMETROS DE LOS MODELOS 1D

Para una dada pastilla 3D, el parámetro Γ se evalúa a partir de la ecuación (I.21d) utilizando la información geométrica de la Tabla III.1, mientras que γ y β se obtienen a partir de las ecuaciones (I.12e,f) luego de resolver las ecuaciones (I.12b,c) con el programa COMSOL Multiphysics® (resolución numérica de ecuaciones diferenciales por el método de elementos finitos).

En la Tabla III.2 se muestran los valores de Γ , γ y β para las pastillas de la Tabla III.1 y una cinética irreversible exotérmica de primer orden ($\delta=4.0$, $n=1$, $d=0$ en la ecuación III.2a), así como también los parámetros derivados, valores de σ_γ y σ_Γ para el modelo 1D-CG (ecuaciones II.7 y II.9, respectivamente) y, α , C_1 y C_2 para el modelo 1D-DV (ecuaciones II.15).

Como se discutió previamente, el efecto de la cinética sobre los denominados parámetros de forma de la pastilla real es escaso (solamente sobre Γ) y esta

característica es transferida a los parámetros de los modelos 1D. Por lo tanto, los valores dados en la Tabla III.2 pueden asumirse como propios de la forma de la pastilla 3D.

Cabe aclarar que el exponente α del modelo 1D-DV está asociado principalmente a los requerimientos de hacer coincidir el parámetro β del modelo (ecuación II.15c) con el de la pastilla real (ecuación I.12f), el cual describe el comportamiento en el interior de la pastilla catalítica, donde G^2 toma valores máximos. Por lo tanto, los valores de α deben ser lo suficientemente grandes para capturar este efecto (el valor del término C_2x^α en la ecuación II.10 es máximo cerca de la mitad de la placa plana, es decir $x=1$).

A fin de resolver el balance de materia en la pastilla 3D (ecuaciones I.10a-c) y evaluar el factor de efectividad (ecuación I.11) se utilizó también el programa COMSOL Multiphysics®. En cambio, en el caso de los balances de los modelos 1D (ecuación II.3 para el 1D-CG y II.11 para el 1D-DV) se utilizó una rutina basada en un procedimiento de *shooting* para aproximar los factores de efectividad (ecuaciones II.4 y II.13). En ambos casos se ajustó el tamaño de la malla en la evaluación numérica para garantizar una precisión superior al 0.1%.

Tabla III.2: Parámetros de forma para las partículas 3D de la Tabla III.1 y valores de los parámetros de las aproximaciones 1D, para una reacción irreversible exotérmica de 1er orden ($\delta=4.0$, $n=1$; $d=0$ en la ecuación III.2a).

	Parámetro	Pastilla				
		4-agujeros	Trilobular	10-agujeros	7-agujeros triangulares	4-agujeros modificada
Pastilla 3D	Γ	0.196	0.795	-0.034	0.337	0.150
	γ	0.448	0.623	0.368	0.447	0.386
	β	0.290	0.566	0.179	0.305	0.194
1D-CG γ	σ_γ	0.622	2.311	0.166	0.619	0.256
1D-CG Γ	σ_Γ	0.243	3.872	-0.033	0.508	0.176
1D-DV	α	6.380	4.600	7.880	13.86	11.74
	C_1	-0.391	-1.540	0.069	-0.673	-0.300
	C_2	-6.230	-3.077	-6.836	-9.132	-7.549

III.4 RESULTADOS

III.4.1 Definición de los errores

Siendo η el factor de efectividad obtenido numéricamente para la pastilla real y η_m por medio de los modelos 1D-CG o 1D-DV, se define el error relativo como:

$$\varepsilon = 100(\eta_m - \eta) / \eta$$

Para valorar la precisión de los modelos 1D, para cada expresión cinética y forma de pastilla, se compararán los errores máximos

$$\varepsilon^{\max} = \max_{\phi} \{ |\varepsilon| \}$$

los cuales, de acuerdo con el criterio empleado para ajustar los parámetros de los modelos 1D-CG y 1D-DV, se producirán siempre para valores intermedios de ϕ .

III.4.2 Análisis para una expresión cinética de orden cero

Como se comentó en la sección II.6, el modelo de un parámetro 1D-CG es capaz de aproximar el comportamiento catalítico de una gran variedad de formas de pastillas con dimensiones relativas tomadas de catálogo, con un error de aproximadamente 3% para cinéticas normales (Mariani y col. 2009 a y b). La cinética de orden cero isotérmica puede considerarse como un límite entre el comportamiento normal y anormal de una reacción dado que $n_{ap}=0$. Si en la ecuación (III.2a) se toma $\delta=0$, $n=d$, $\kappa \rightarrow \infty$, se obtiene la expresión cinética genérica para la reacción isotérmica de orden cero:

$$\begin{cases} r(Y)=1 & \text{si } Y>0 \\ r(Y)=0 & \text{si } Y=0 \end{cases}$$

Por lo tanto, es importante analizar en una primera etapa el desempeño de los modelos 1D en este caso.

En la Tabla III.3 se muestran los ε^{\max} para las pastillas de sección transversal dadas en la Tabla III. 1 pero con $H \rightarrow \infty$, que es el caso más crítico para los modelos 1D. El modelo 1D-CG (γ o Γ) conduce a valores de ε^{\max} considerablemente mayores al 3% (nivel alcanzado para las cinéticas normales), excepto para el caso de la pastilla trilobular. Por el contrario, los resultados obtenidos con el modelo 1D-DV resultan completamente aceptables, ya que el ε^{\max} se encuentra por debajo del 1.6%.

Tabla III.3: Errores máximos (ε^{\max}) en la predicción del factor de efectividad (η) usando aproximaciones 1D para pastillas de altura infinita ($H \rightarrow \infty$) y expresión cinética de orden cero

Expresión Cinética	Modelo	Pastilla				
		4-agujeros	Trilobular	10-agujeros	7-agujeros triangulares	4-agujeros modificada
Reacción irreversible de orden cero ($\delta=0$, $n=d$, $\kappa \rightarrow \infty$)	1D-DV	1.6	1.3	1.3	0.7	1.1
	1D-CG γ	6.4	0.2	5.1	6.4	2.8
	1D-CG Γ	14.0	0.8	15.8	6.4	7.4

III.4.3 Análisis para expresiones cinéticas anormales

Para ambos tipos de expresiones cinéticas propuestas, se puede seleccionar un parámetro cinético relacionado con el comportamiento anormal, δ en la expresión (III.2b) y δ o κ en la expresión (III.2a), cuya variación permite modificar el orden de reacción aparente de positivo (comportamiento normal) a negativo, alcanzando finalmente los estados estacionarios múltiples. Los valores de ε^{\max} para las aproximaciones 1D muestran, en general, una tendencia creciente que aumenta abruptamente cuando se aproxima a la multiplicidad de estados estacionarios. Este comportamiento puede apreciarse claramente en la Figura III.1, para el caso de la pastilla de 7 –agujeros triangulares con $h \rightarrow 1$ y reacción irreversible exotérmica de primer orden ($n=1$, $d=0$, $\delta \neq 0$ en la ecuación III.2a). En la Figura III.1 también se muestran los valores de ε^{\max} para el cilindro circular de longitud infinita.

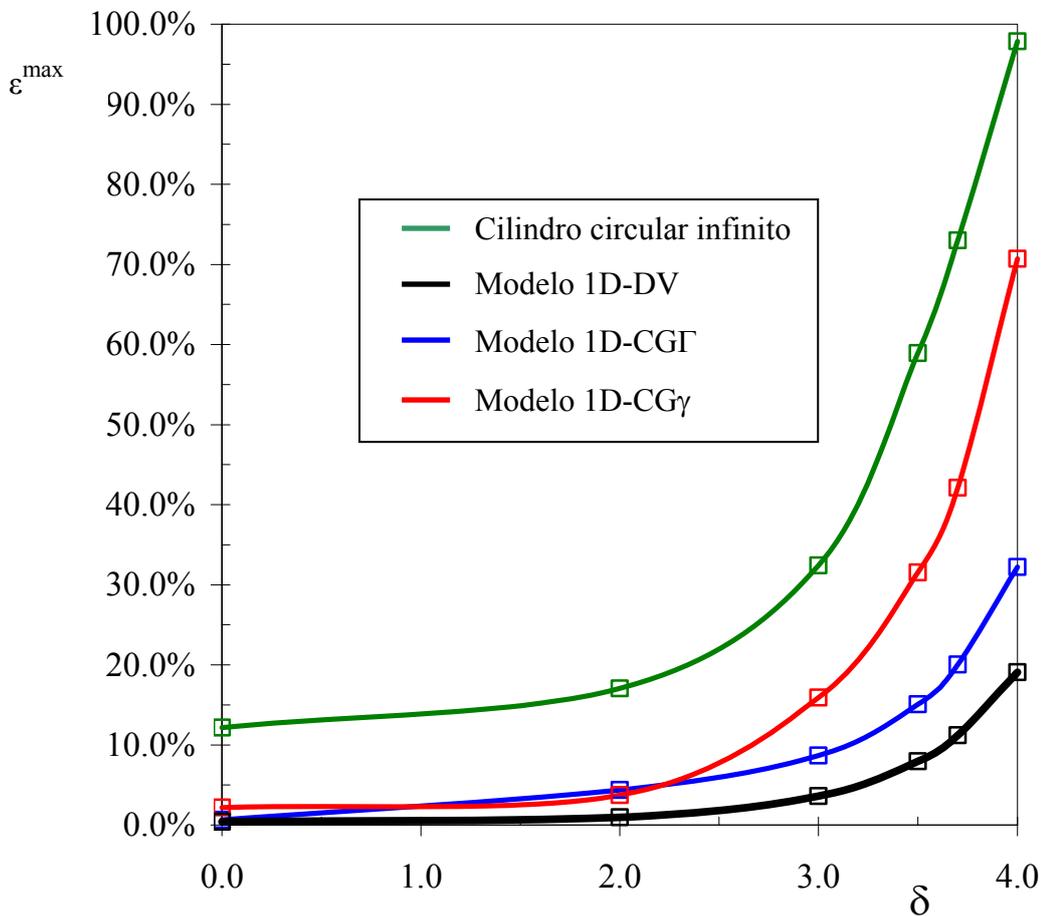


Figura III.1: ε^{\max} vs. δ para la pastilla de 7-agujeros triangulares de la Tabla III.1 ($h=1$). Expresión cinética irreversible exotérmica de 1er orden ($n=1$, $d=0$, ecuación III.2a)

Como se comentó en el Capítulo II, esta geometría 1D puede ser una opción para evaluar la velocidad de reacción efectiva si no se dispone de información de la forma de la pastilla catalítica real. Para todos los modelos (1D-CG γ , 1D-CG Γ y 1D-DV) ε^{\max}

aumenta abruptamente cuando δ se aproxima a su valor crítico correspondiente a la multiplicidad de estados estacionarios ($\delta_{om} \cong 4.2$). La misma tendencia se observa para el cilindro circular infinitamente largo, pero el ε^{\max} es superior al 12% aún para el caso isotérmico ($\delta=0$) y para $\delta \cong \delta_{om}$ alcanza valores cercanos al 100%. Se analizaron otras formas y expresiones cinéticas variando su parámetro crítico y se encontró la misma tendencia.

En total se analizaron cuatro expresiones cinéticas específicas: la expresión reversible de la ecuación (III.2b) con $C_{A,e}^* = 0.6$ y tres expresiones cinéticas irreversibles derivadas de la ecuación (III.2a).

Reacción reversible ($C_{A,e}^* = 0.6$): $r(Y) = \exp[0.4\delta(1-Y)]Y [Y + 1.2(1-Y)]$

Reacción exotérmica irreversible de 1er orden ($n=1, d=0$): $r(Y) = Y \exp[\delta(1-Y)]$

Reacción exotérmica irreversible de 2do orden ($n=2, d=0$): $r(Y) = Y^2 \exp[\delta(1-Y)]$

Reacción isotérmica auto-inhibida ($\delta=0, n=1, d=2$): $r(Y) = Y \left(\frac{1+\kappa}{1+\kappa Y} \right)^2$

Para los tres primeros casos δ es el parámetro crítico, mientras que para el cuarto ejemplo es κ . Como el inicio de la multiplicidad varía ligeramente con la geometría, se seleccionó una placa plana con difusividad uniforme para caracterizar cada una de las cuatro expresiones cinéticas con un valor definido del parámetro crítico para el inicio de la multiplicidad.

En la Tabla III.4 se muestran los valores de ε^{\max} obtenidos empleando los modelos 1D para las cuatro expresiones cinéticas propuestas con valores de los parámetros críticos del 95% del valor que conduce al inicio de los estados múltiples y para las dimensiones mostradas en la Tabla III.1 (específicamente, para las alturas finitas definidas por medio del parámetro h). Se puede advertir que el error máximo en la estimación de η resulta, en general, inferior al 10% si se usa el modelo 1D-DV, mientras que el modelo 1D-CG puede conducir a valores de ε^{\max} de hasta 30-40% (independientemente del criterio utilizado para fijar el parámetro σ).

Se observa en la Tabla que los mayores errores en promedio se dan para las pastillas de 4 y 10 agujeros, mientras que los menores se obtienen para la trilobular.

Se hicieron cálculos similares a los realizados en la Tabla III.4 pero para pastillas con $H \rightarrow \infty$ y para valores de los parámetros críticos del 90% (en lugar del 95%) del valor que conduce al inicio de los estados múltiples, los cuales se muestran en la Tabla III.5. Cabe aclarar que debe seleccionarse un valor del parámetro crítico del 90% del que conduce al inicio de la multiplicidad para mantener aproximadamente el mismo nivel de errores máximos que los mostrados en la Tabla III.4, ya que como se discutió previamente las pastillas infinitamente largas, en general, tienden a acentuar el efecto de la forma.

Tabla III.4: Error máximo (ε^{\max}) en la predicción del factor de efectividad (η) usando aproximaciones 1D para partículas comerciales (altura finita) y diferentes expresiones cinéticas anormales

Expresión Cinética	Modelo	Pastilla				
		4-agujeros	Trilobular	10- agujeros	7- agujeros triangulares	4-agujeros modificada
Reacción exotérmica irreversible de 1er orden ($\delta=4, n=1, d=0$)	1D-DV	11.0	3.3	11.1	5.2	8.2
	1D-CG γ	26.8	3.6	26.8	43.3	19.2
	1D-CG Γ	36.1	36.4	32.6	36.0	22.8
Reacción exotérmica irreversible de 2do orden ($\delta=5.5, n=2, d=0$)	1D-DV	7.4	2.7	7.0	3.5	3.9
	1D-CG γ	21.7	2.4	18.6	30.6	12.9
	1D-CG Γ	31.7	25.2	27.7	24.1	15.2
Reacción exotérmica reversible de 2do orden ($\delta=9.5, C_A^e=0.6$)	1D-DV	10.2	3.3	10.8	5.0	7.9
	1D-CG γ	26.5	3.5	26.2	42.4	18.7
	1D-CG Γ	36.0	35.8	32.2	35.1	22.2
Reacción irreversible auto-inhibida ($\kappa=9, n=1, d=2$)	1D-DV	6.2	2.7	5.5	3.3	6.7
	1D-CG γ	18.7	2.8	21.6	24.8	15.6
	1D-CG Γ	25.7	10.5	22.7	23.1	14.2

Los resultados de las Tablas III.4 y III.5 demuestran que el modelo 1D-DV es capaz de predecir la velocidad de reacción efectiva con un error máximo del orden del 10% para el rango completo de módulos de Thiele si el parámetro crítico se mantiene por debajo del 90-95% del valor que conduce al inicio de los estados estacionarios múltiples. Por otra parte, el modelo 1D-CG conduce a errores importantes, sin embargo puede resultar adecuado para algunas formas, como la pastilla trilobular (Tablas III.4, 5). No obstante, la posibilidad de utilizar el modelo 1D-CG requiere de un análisis previo sobre el comportamiento que presenta la forma específica de la pastilla 3D.

Si bien la valoración de los ε^{\max} es un criterio adecuado para la evaluación de la bondad de las aproximaciones 1D, ya que surge de detectar el valor de ϕ para el cual se alcanza el error máximo (estos valores de ϕ siempre se encontraran cerca de la unidad), es probable que en muchos problemas prácticos los valores de ϕ correspondientes se encuentren fuera de la región que da lugar al ε^{\max} . Por lo tanto, resulta interesante evaluar el comportamiento de los modelos aproximados en el rango completo de ϕ . En la Figura III.2 se muestran los valores de η vs. ϕ para la pastilla de 4-agujeros (Tabla III.1) con altura infinita ($h=1$) y una reacción isotérmica auto-inhibida ($\delta=4.0, n=1, d=2, \kappa=8$ en la ecuación. III.2a). El modelo 1D-DV reproduce adecuadamente la curva completa correspondiente a los resultados obtenidos para la pastilla real. El modelo 1D-CG no solamente introduce diferencias en la región de valores intermedios de ϕ , sino que además los errores se propagan a altos valores de ϕ (en el caso de 1D-CG γ , curva en

color rojo) o a bajos valores (para 1D-CG Γ , curva en color azul), de acuerdo con el criterio adoptado para ajustar el valor de σ .

Tabla III.5: Error máximo (ε^{\max}) en la predicción del factor de efectividad (η) usando aproximaciones 1D para partículas de altura infinita ($h \rightarrow 1$) y diferentes expresiones cinéticas anormales

Expresión Cinética	Modelo	Pastilla				
		4-agujeros	Trilobular	10- agujeros	7- agujeros triangulares	4-agujeros modificada
Reacción exotérmica irreversible de 1er orden ($\delta=4$, $n=1$, $d=0$)	1D-DV	8.3	1.7	7.6	11.2	3.1
	1D-CG γ	25.0	4.0	22.4	42.1	14.1
	1D-CG Γ	34.8	2.8	31.9	20.0	21.0
Reacción exotérmica irreversible de 2do orden ($\delta=5.5$, $n=2$, $d=0$)	1D-DV	5.8	1.3	2.6	6.0	1.1
	1D-CG γ	17.6	1.3	13.1	24.4	8.1
	1D-CG Γ	25.7	1.5	23.2	11.0	12.4
Reacción exotérmica reversible de 2do orden ($\delta=9.5$, $C_{A,e}^* = 0.6$)	1D-DV	9.1	2.2	9.7	13.0	3.9
	1D-CG γ	26.7	5.3	25.3	48.0	15.8
	1D-CG Γ	37.7	3.7	34.2	22.7	23.9
Reacción irreversible auto- inhibida ($\kappa=9$, $n=1$, $d=2$)	1D-DV	6.3	2.0	5.8	9.1	4.4
	1D-CG γ	22.2	3.8	24.4	31.4	15.3
	1D-CG Γ	33.1	1.6	27.2	24.3	14.4

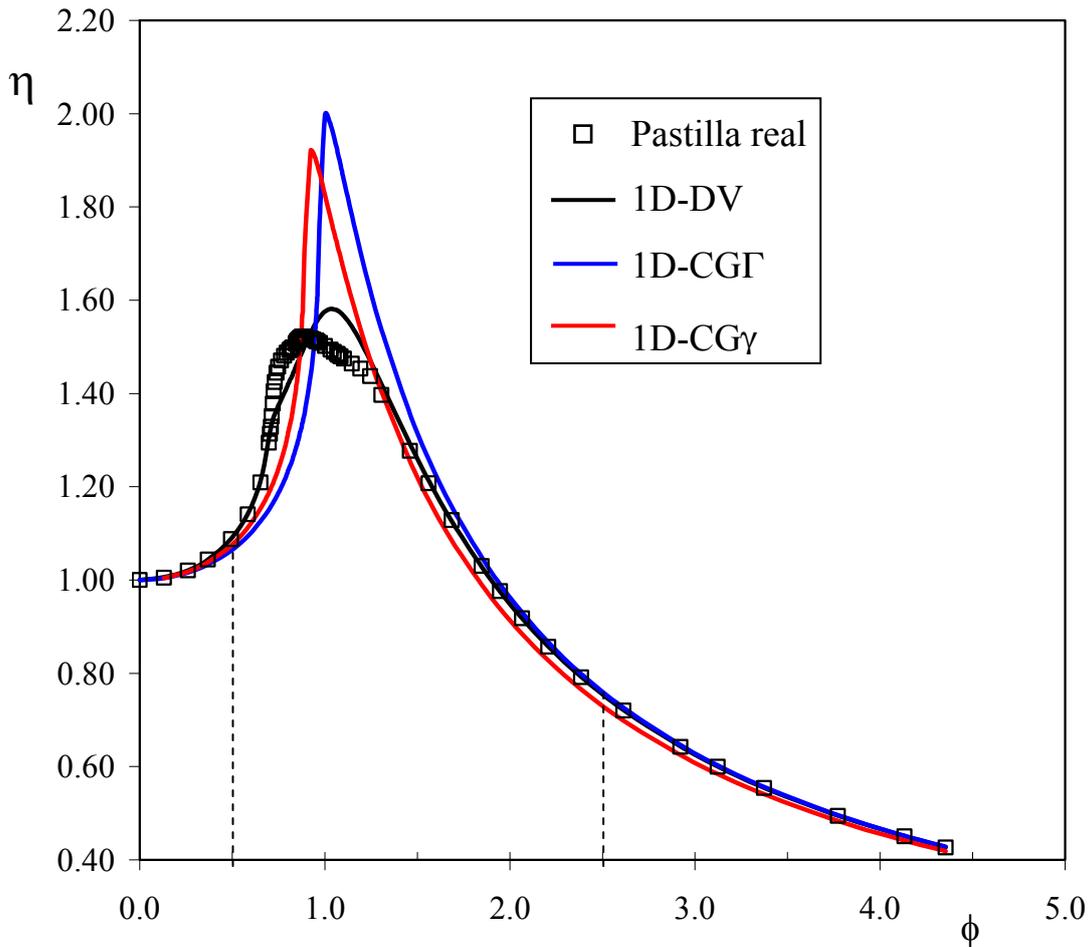


Figura III.2: η vs. ϕ para la pastilla de 4-agujeros de la Tabla III.1 ($h=1$). Cinética isotérmica auto-inhibida ($\delta=0$, $n=1$, $d=2$, $\kappa=8$).

El comportamiento de ε frente a ϕ para los modelos unidimensionales propuestos se muestra en la Figura III.3, para las mismas condiciones que la Figura III.2. Para cuantificar la dispersión de errores, puede evaluarse el error promedio:

$$\varepsilon_{av} = \int_{\phi_1}^{\phi_2} |\varepsilon| d\phi / (\phi_2 - \phi_1)$$

en el rango $0.25 < \phi < 1.5$, obteniéndose valores para ε_{av} de 19.6, 13.7 y 3.2% para los modelos 1D-CG γ , 1D-CG Γ y 1D-DV, respectivamente. Se concluye que el modelo 1D-DV no solamente asegura un error máximo completamente aceptable (ε^{\max}), sino que también permite alcanzar un alto nivel de precisión en el rango completo de ϕ .

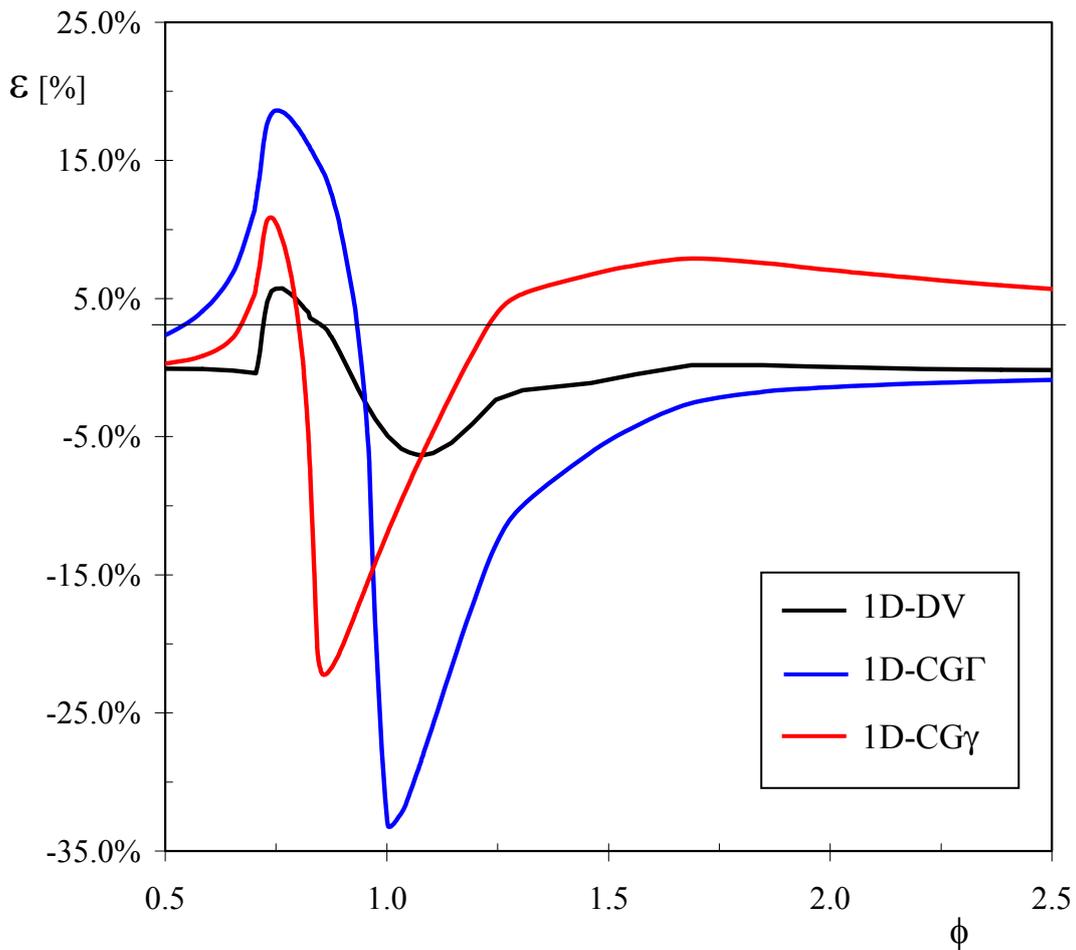


Figura III.3: ε vs. ϕ para la pastilla de 4-agujeros de la Tabla III.1 ($h=1$). Cinética isotérmica auto-inhibida ($\delta=0$, $n=1$, $d=2$, $\kappa=8$)

El comportamiento mostrado en las Figuras III.2 y III.3 se reproduce cualitativamente para el resto de las formas de pastilla y cinéticas estudiadas.

Un aspecto adicional que merece atención es el criterio utilizado para obtener el parámetro σ en el modelo 1D-CG. Los resultados discutidos previamente muestran que el modelo 1D-CG con un solo parámetro de ajuste, σ , tanto sea usando la expansión en serie a bajos ϕ (1D-CG γ) o altos ϕ (1D-CG Γ) no arroja buenos resultados para cinéticas anormales. Sin embargo, puede pensarse que la falta de precisión puede deberse al criterio empleado para ajustar el parámetro libre en lugar de a la propia estructura del modelo. Para clarificar este punto, disponiendo del resultado exacto para cada forma de pastilla 3D, se puede obtener σ usando un criterio de optimización directa, para lo cual se planteó la minimización del ε^{\max} . En la Figura III.4 se muestra un ejemplo representativo de los resultados obtenidos, donde se comparan los resultados obtenidos con el modelo 1D-CG con σ optimizado para la pastilla de 7-agujeros triangulares (con altura finita, Tabla III.1) y cinética irreversible de primer orden exotérmica ($\delta=4.0$, $n=1$, $d=0$, ecuación III.2a), con los obtenidos a partir del modelo 1D-DV. A partir de observar la Figura III.4, resulta evidente que el modelo 1D-CG no puede predecir los

valores de η con la misma precisión que el modelo 1D-DV, aún empleando el mejor valor posible para el parámetro σ $\left[\varepsilon_{1D-CG}^{\max(\sigma_{opt}=0.3)} = 19.2\% \text{ vs. } \varepsilon_{1D-DV}^{\max} = 5.2\% \right]$.

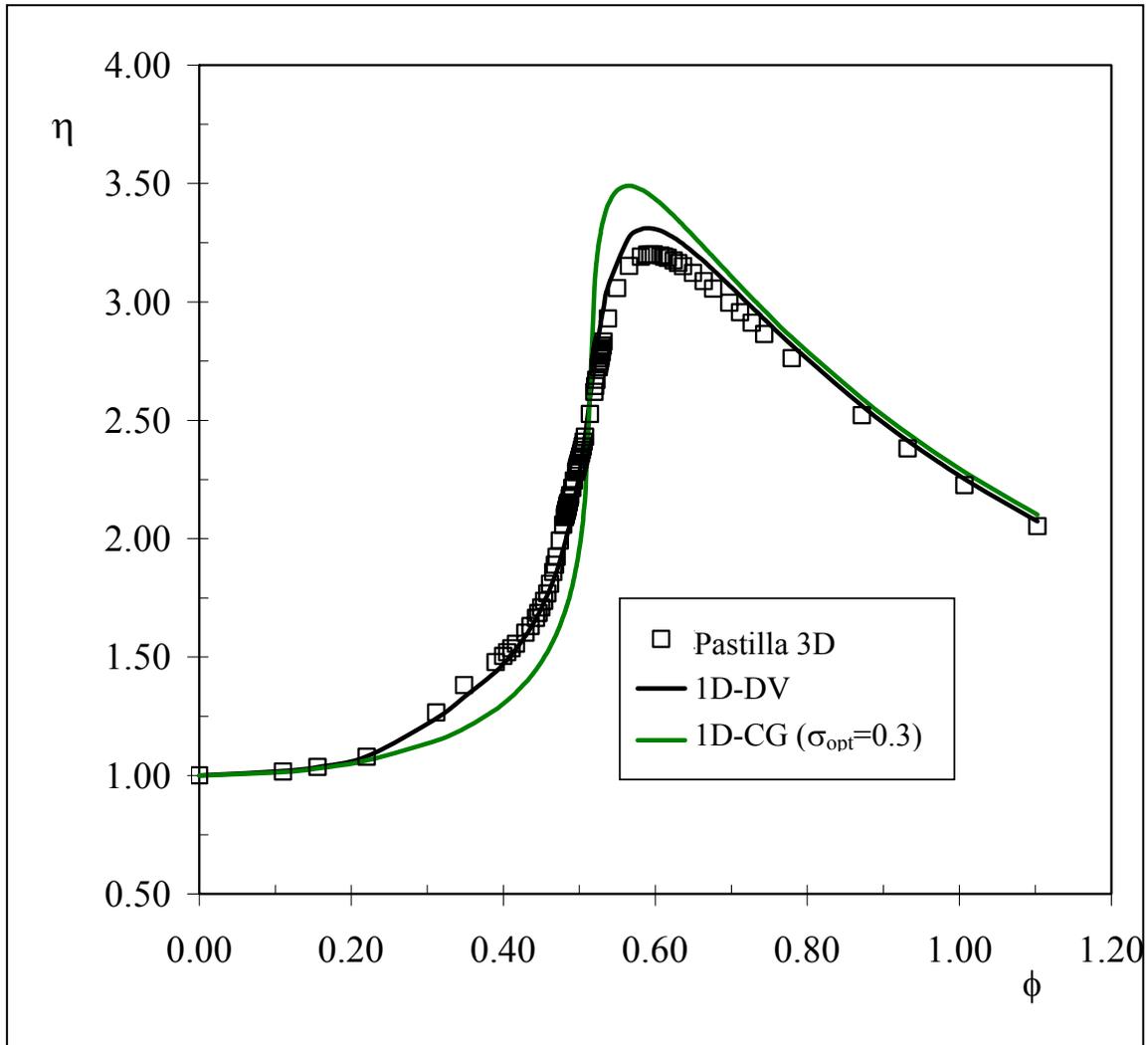


Figura III. 4: Comparación de los valores de η obtenidos a partir del modelo 1D-CG óptimamente ajustado, el modelo 1D-DV y los valores numéricos para la pastilla de 7-agujeros triangulares con altura finita (Tabla III.1). Cinética irreversible de primer orden exotérmica ($\delta=4.0$, $n=1$, $d=0$, ecuación III.2a).

Por ende, se concluye que no puede garantizarse que el modelo 1D-CG, independientemente del criterio de ajuste adoptado para obtener el parámetro libre, resulte adecuado para estimar la velocidad de reacción efectiva para el caso de expresiones cinéticas anormales.

III.5 CONCLUSIONES

En este Capítulo se emplearon dos modelos diferentes para aproximar el comportamiento de pastillas de catalizador 3D y expresiones cinéticas anormales: un modelo de un único parámetro (Cilindro Generalizado - 1D-CG) y uno de tres parámetros (Difusividad Variable - 1D-DV). Los parámetros de ambos modelos fueron obtenidos haciendo que los mismos repliquen el comportamiento de la pastilla real 3D a altas y bajas velocidades de reacción, es decir, estableciendo que los desarrollos de η en serie de ϕ^2 y $1/\phi$ para el modelo y la pastilla real coincidan hasta el tercer y segundo término, respectivamente (a bajos y altos valores de ϕ).

Se utilizaron pastillas 3D de catálogo con distintas formas y dimensiones. Ambos modelos se emplearon para predecir η hasta condiciones cercanas al inicio de los estados estacionarios múltiples, región en la cual se obtuvieron los mayores niveles de error. Se pudo observar que el modelo 1D-CG arroja errores en la estimación del factor de efectividad de hasta el 50% en las condiciones más exigentes, independientemente del criterio utilizado para fijar su parámetro libre. Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en trabajos previos, se llega a la conclusión de que el modelo 1D-CG puede ser utilizado para cinéticas normales con una precisión aceptable, pero no puede recomendarse su uso generalizado para cinéticas anormales.

Por el contrario, el modelo 1D-DV puede ser utilizado para el caso de cinéticas anormales con una precisión aceptable (nivel máximo de error en el orden del 10%), aún en la cercanía del inicio de los estados estacionarios múltiples. La cercanía al inicio de la multiplicidad se evaluó identificando un parámetro cinético crítico como el causante del comportamiento anormal y variando su valor progresivamente. El modelo 1D-DV puede ser utilizado con el nivel de precisión citado, si dicho parámetro se encuentra por debajo del 90% del valor que define el inicio de la multiplicidad. Los errores máximos para los modelos 1D se producen cerca de la aparición del máximo para el factor de efectividad como una función de ϕ . Fuera de un pequeño intervalo de valores de ϕ alrededor del valor que origina el máximo, el error disminuye rápidamente y tiende a desaparecer para reacciones moderadamente rápidas o lentas.

Capítulo IV

*Aproximaciones 1D para pastillas
de forma arbitraria y reacciones
múltiples*

Capítulo IV. Aproximaciones 1D para pastillas de forma arbitraria y reacciones múltiples

En este Capítulo se estudia el empleo de los modelos 1D para aproximar el comportamiento de sistemas de reacciones múltiples, lo cual resulta muy importante desde el punto de vista de la economía en el tiempo de cómputo requerido para tratarlas. En primer lugar se lleva a cabo el desarrollo de las ecuaciones de balance en la pastilla real 3D para el caso de reacciones múltiples, haciendo uso de las funciones de matrices. Respecto a la forma de pastillas de catalizador analizadas se seleccionaron algunas de las estudiadas en el Capítulo III, las cuales como se mencionó oportunamente, conducen a los mayores errores en la predicción de la velocidad efectiva cuando se emplean las aproximaciones 1D en el caso de una única reacción.

En una primera etapa se presentan los resultados obtenidos para un sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas.

Luego se analiza el caso de la hidrogenación catalítica selectiva, la cual se aplica en procesos de hidrotreatmento de cortes de C_4 , destinados a la purificación de los mismos. Si bien existen diversos procesos de purificación de corrientes C_4 se estudiará la obtención de 1-buteno de alta pureza, que constituye uno de los casos más exigentes en cuanto a especificación de pureza y selectividad. Se llevará a cabo una breve descripción general del proceso de hidrogenación selectiva de cortes de C_4 , y a los fines del presente trabajo, las expresiones de bibliografía serán convenientemente simplificadas.

Por último, se valora la capacidad de los modelos 1D para aproximar el comportamiento cinético de los dos esquemas de reacciones propuestos.

IV.1 SISTEMA DISCONTINUO DE REACCIONES MÚLTIPLES

Para introducir el tratamiento a sistemas de reacciones múltiples en catalizadores, se presentará primeramente el caso análogo de un reactor discontinuo en el que tienen lugar reacciones múltiples.

Los balances de materia para un sistema discontinuo de múltiples reacciones se escriben

$$d\underline{C}/dt = -\underline{\pi} \quad (\text{IV.1})$$

donde \underline{C} y $\underline{\pi}$ son los vectores de concentraciones C_i y velocidades netas de consumo π_i , de dimensión n (a lo largo de todo el trabajo, los vectores así definidos son vectores columna).

Para un sistema de reacciones lineales, $\underline{\pi} = \mathbf{K}\underline{C}$, siendo \mathbf{K} una matriz de coeficientes cinéticos (de aquí en adelante las matrices serán indicadas con símbolos en negrita), (IV.1) resulta:

$$d\underline{C}/dt = -\mathbf{K}\underline{C} \quad (\text{IV.2})$$

Los balances (IV.2) pueden incluir todas las sustancias en la mezcla, por lo que la matriz \mathbf{K} será, en general, singular. Dicho de otra manera, algunas π_i serán combinaciones lineales de otras, estas últimas (las linealmente independientes) en igual número al rango de la matriz \mathbf{K} , que indicaremos con n_A . Como ejemplo, supongamos las reacciones



con

$$\pi_B = -k_1 C_A$$

$$\pi_C = -k_2 C_A$$

y por lo tanto:

$$\pi_A = (k_1 + k_2) C_A$$

Es evidente que se puede escribir:

$$\pi_B = -\pi_A k_1 / (k_1 + k_2)$$

$$\pi_C = -\pi_A k_2 / (k_1 + k_2)$$

Es decir que conocida π_A se calculan π_B y π_C , por lo cual existe una única velocidad de consumo independiente. Luego, aún cuando existe una única relación estequiométrica (que se puede escribir $\pi_A + \pi_B + \pi_C = 0$), en este ejemplo existen dos relaciones en total entre las velocidades de consumo, y resulta $n_A = 1$.

Supondremos que el sistema descrito por (IV.2) es *conservativo*, lo que implica que evoluciona a concentraciones de equilibrio finitas para $t \rightarrow \infty$, cualesquiera sean las condiciones iniciales. Es decir, $(d\underline{C}/dt)_{t \rightarrow \infty} = -\mathbf{K} \underline{C}_{t \rightarrow \infty} = 0$, con $\underline{C}_{t \rightarrow \infty} = \underline{C}_e$ (finito).

Para condiciones iniciales ($t=0$) $\underline{C} = \underline{C}_S$, la solución del sistema (IV.2) es

$$\underline{C} = \exp(-\mathbf{K} t) \underline{C}_S \quad (\text{IV.3})$$

Utilizando la forma de Hermite (sección 8 del Apéndice A)

$$\exp(-\mathbf{K} t) = \sum_{i=1}^k e^{-t\beta_i} H_i(\mathbf{K}) \left(\sum_{m=0}^{d_i-1} \frac{(-t)^m}{m!} (\mathbf{K} - \beta_i \mathbf{I})^m \right) \quad (\text{IV.4})$$

donde β_i ($1 \leq i \leq k$) son los autovalores de \mathbf{K} . Para que \underline{C} permanezca acotada cuando $t \rightarrow \infty$, apreciamos que los β_i deben tener parte real positiva o bien, si alguno es nulo, debe tener índice $d_i = 1$ (*i.e.* $\beta_i = 0$ debe introducir tantos autovectores como su multiplicidad, sección 4 del Apéndice A). Estas son las condiciones exigidas para la matriz \mathbf{K} , caso en el cual la denominaremos *conservativa*. Vemos que las concentraciones de equilibrio serán

$$\underline{C}_e = H_{\beta=0}(\mathbf{K}) \underline{C}_S \quad (\text{IV.5})$$

donde $H_{\beta=0}(\mathbf{K})$ es la matriz $H_i(\mathbf{K})$ del autovalor nulo.

En el caso de un sistema de reacciones químicas termodinámicamente consistente los autovalores de la matriz \mathbf{K} serán reales no negativos.

Las velocidades $\underline{\pi}_B$ de las n_B especies pueden escribirse como combinación lineal de las velocidades $\underline{\pi}_A$ de las n_A especies remanentes, que serán denominadas especies claves. A tal fin, deberá plantearse la combinación lineal

$$\underline{\pi}^T \underline{\mu} = (\mathbf{K}\underline{C})^T \underline{\mu} = \underline{C}^T \mathbf{K}^T \underline{\mu} = 0$$

Para que $\underline{\mu}$ no dependa de \underline{C}^T , deberá cumplirse que $\mathbf{K}^T \underline{\mu} = 0$, es decir $\underline{\mu}$ define el espacio nulo (de dimensión n_B) de \mathbf{K}^T (ver sección 6 del Apéndice A). Una vez determinada $\underline{\mu}$, podremos escribir para las n_B especies cuyas velocidades se expresen como combinación lineal de las restantes:

$$\underline{\pi}_B = \underline{\mu}_{BA} \underline{\pi}_A, \quad (\text{IV.6})$$

donde $\underline{\pi} = \begin{pmatrix} \underline{\pi}_A \\ \underline{\pi}_B \end{pmatrix}$

Reemplazando en (IV.6) las velocidades de consumo por las correspondientes derivadas, de acuerdo a (IV.1)

$$d(\underline{C}_B - \underline{\mu}_{BA} \underline{C}_A)/dt = 0 \quad (\text{IV.7})$$

Integrando y teniendo en cuenta las condiciones iniciales,

$$\underline{C}_B = \underline{C}_{B,S} + \underline{\mu}_{BA}(\underline{C}_A - \underline{C}_{A,S}) \quad (\text{IV.8})$$

Particionando en (IV.2), $(\mathbf{K}\underline{C}) = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{AA} & \mathbf{K}_{AB} \\ \mathbf{K}_{BA} & \mathbf{K}_{BB} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \underline{C}_A \\ \underline{C}_B \end{pmatrix}$ (\mathbf{K}_{AA} y \mathbf{K}_{BB} son matrices cuadradas), se tendrá que el rango de la sub-matriz $[\mathbf{K}_{AA} \ \mathbf{K}_{AB}]$ es $n_A = n - n_B$.

Usando el esquema particionado de $(\mathbf{K}\underline{C})$, escribimos las (IV.2) para las especies A:

$$d\underline{C}_A/dt = -(\mathbf{K}_{AA} \underline{C}_A + \mathbf{K}_{AB} \underline{C}_B) \quad (\text{IV.9})$$

Reemplazando las (IV.8) en (IV.9)

$$d\underline{C}_A/dt = -(\mathbf{K}_{AA} + \mathbf{K}_{AB}\underline{\mu}_{BA})\underline{C}_A - [\mathbf{K}_{AB} \underline{C}_{B,S} - \mathbf{K}_{AB}\underline{\mu}_{BA} \underline{C}_{A,S}] \quad (\text{IV.10})$$

Los autovalores de la matriz cuadrada ($\mathbf{K}_{AA} + \mathbf{K}_{AB}\mu_{BA}$) deben tener parte real positiva, porque de otra manera la solución de (IV.10) no estaría acotada. A su vez, puede comprobarse que dicha matriz no es singular.

IV.2 BALANCES DE MATERIA EN UNA PASTILLA CATALÍTICA

Dado que se trata de un desarrollo general e inédito se realizará un planteo de los balances, admitiendo actividad catalítica no uniforme, a diferencia de la suposición realizada en los Capítulos anteriores.

Suponemos que el flujo de materia en el interior de la pastilla catalítica está descrito por una expresión del tipo Maxwell- Stefan (MS) de acuerdo a

$$\nabla \underline{\mathbf{C}} = -\mathfrak{R} \underline{\mathbf{N}} \quad (\text{IV.11a})$$

donde $\underline{\mathbf{N}}$ es el vector flujo de materia y la matriz \mathfrak{R} (matriz de resistencias de MS) tiene elementos constantes, evaluados a una composición apropiada $\underline{\mathbf{C}}_D$. Se puede demostrar que \mathfrak{R} es una matriz no singular, debido a los términos de difusión Knudsen.

Los balances de materia para un sistema lineal de múltiples reacciones con $\underline{\pi} = a \mathbf{K} \underline{\mathbf{C}}$ se escriben:

$$-\nabla \cdot \underline{\mathbf{N}} = a \mathbf{K} \underline{\mathbf{C}} \quad (\text{IV.11b})$$

donde a es la actividad catalítica.

Multiplicando (IV.11b) por \mathfrak{R} , resulta:

$$-\nabla \cdot \mathfrak{R} \underline{\mathbf{N}} = a \mathfrak{R} \mathbf{K} \underline{\mathbf{C}} \quad (\text{IV.11c})$$

Luego, teniendo en cuenta (IV.11a), puede reescribirse (IV.11c) del siguiente modo

$$\mathcal{L}(\underline{\mathbf{C}}) = a \ell^2 \mathfrak{R} \mathbf{K} \underline{\mathbf{C}} \quad (\text{IV.11d})$$

donde \mathcal{L} es el Laplaciano adimensionalizado con la longitud característica $\ell = V_p/S_p$.

Para el análisis que se realizará en el *régimen asintótico* (sección IV.3.1.a) es necesario suponer que la matriz ($\mathfrak{R} \mathbf{K}$) es conservativa (aunque desde un punto de vista físico el requerimiento es más estricto, dado que resulta necesario que tenga autovalores reales no negativos, lo cual se verifica si la composición a la que se evalúa \mathfrak{R} es la de equilibrio).

Escribimos $\Re \mathbf{K} = \mathbf{K}'$. Luego, de (IV.11d) y considerando las condiciones de contorno

$$\mathcal{L}(\underline{\mathbf{C}}) = a\ell^2 \mathbf{K}' \underline{\mathbf{C}} \quad (\text{IV.12a})$$

$$\underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{C}}_S, \text{ en } S_P \quad (\text{IV.12b})$$

donde S_P es la superficie externa de la pastilla catalítica accesible a los reactivos.

El rango de \mathbf{K}' lo indicaremos con n_A . Podemos reducir el sistema (IV.12a) eliminando n_B ecuaciones en función de las restantes n_A , de manera análoga a lo que se realizó en el caso del sistema discontinuo. Procediendo de esta forma la ecuación (IV.12a), análoga a la ecuación (IV.7), resulta:

$$\mathcal{L}(\underline{\mathbf{C}}_B - \mathbf{v}_{BA} \underline{\mathbf{C}}_A) = 0$$

Como se mencionó en la sección I.2 se pueden plantear las relaciones estequiométricas entre concentraciones a partir de las relaciones estequiométricas entre velocidades de reacción, si se cumplen que la composición y la temperatura son uniformes en la superficie externa del catalizador y que las ecuaciones constitutivas para los flujos (modelos de transporte) son isotrópicas e intrínsecamente independientes de la posición dentro del catalizador.

Teniendo en cuenta lo anterior y las condiciones de contorno (IV.12b), resulta:

$$\underline{\mathbf{C}}_B = \underline{\mathbf{C}}_{B,S} + \boldsymbol{\mu}_{BA} (\underline{\mathbf{C}}_A - \underline{\mathbf{C}}_{A,S}) \quad (\text{IV.13})$$

Particionando $(\mathbf{K}' \underline{\mathbf{C}}) = \begin{bmatrix} \mathbf{K}'_{AA} & \mathbf{K}'_{AB} \\ \mathbf{K}'_{BA} & \mathbf{K}'_{BB} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{C}}_A \\ \underline{\mathbf{C}}_B \end{pmatrix}$, la matriz $[\mathbf{K}'_{AA} \quad \mathbf{K}'_{AB}]$ tiene rango n_A .

Usando el esquema particionado, escribimos las (IV.12a) para las especies A:

$$\mathcal{L}(\underline{\mathbf{C}}_A) = a\ell^2 (\mathbf{K}'_{AA} \underline{\mathbf{C}}_A + \mathbf{K}'_{AB} \underline{\mathbf{C}}_B) \quad (\text{IV.14})$$

Empleando las (IV.13)

$$\mathcal{L}(\underline{\mathbf{C}}_A) = a\ell^2 \left[(\mathbf{K}'_{AA} + \mathbf{K}'_{AB} \boldsymbol{\mu}_{BA}) \underline{\mathbf{C}}_A + \mathbf{K}'_{AB} (\underline{\mathbf{C}}_{B,S} - \boldsymbol{\mu}_{BA} \underline{\mathbf{C}}_{A,S}) \right] \quad (\text{IV.15})$$

En el equilibrio el segundo miembro se anula y teniendo en cuenta que $(\mathbf{K}'_{AA} + \mathbf{K}'_{AB} \boldsymbol{\mu}_{BA})$ no es singular, resulta:

$$\underline{\mathbf{C}}_{A,e} = (\mathbf{K}'_{AA} + \mathbf{K}'_{AB} \boldsymbol{\mu}_{BA})^{-1} \mathbf{K}'_{AB} (\boldsymbol{\mu}_{BA} \underline{\mathbf{C}}_{A,S} - \underline{\mathbf{C}}_{B,S}) \quad (\text{IV.16})$$

con lo que (IV.15) puede escribirse

$$\mathcal{L}(\underline{C}_A - \underline{C}_{A,e}) = a \ell^2 (\mathbf{K}'_{AA} + \mathbf{K}'_{AB} \boldsymbol{\mu}_{BA}) [\underline{C}_A - \underline{C}_{A,e}] \quad (\text{IV.17})$$

Definiendo,

$$\Phi^2 = \ell^2 (\mathbf{K}'_{AA} + \mathbf{K}'_{AB} \boldsymbol{\mu}_{BA}) \quad (\text{IV.18a})$$

$$\underline{Y} = (\underline{C}_A - \underline{C}_{A,e}) / C_{\text{ref}} \quad (\text{IV.18b})$$

las ecuaciones (IV.17) y las condiciones de contorno (IV.12b) resultan

$$\mathcal{L}(\underline{Y}) = a \Phi^2 \underline{Y} \quad (\text{IV.19a})$$

$$\underline{Y} = \underline{Y}_S = (\underline{C}_{A,S} - \underline{C}_{A,e}) / C_{\text{ref}}, \text{ en } S_p \quad (\text{IV.19b})$$

donde C_{ref} es una concentración que se toma como de referencia de modo que el vector \underline{Y} resulte adimensional.

Se enfatiza que Φ^2 es una matriz no-singular de orden n_A con autovalores con parte real positiva.

IV.3 COMPORTAMIENTO DE UNA PASTILLA REAL A BAJAS Y ALTAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

Como se mencionó en el Capítulo I, para el caso de una única reacción, el comportamiento catalítico de una pastilla puede caracterizarse a través de los denominados parámetros de forma γ , β y Γ (ecuaciones I.12e-f y I.21d, respectivamente). Si bien todos estos parámetros dependen principalmente de la geometría de la pastilla, debe realizarse una distinción entre ellos. Los parámetros γ y β son estrictamente geométricos y surgen del planteo del problema de reacción-difusión a bajas velocidades de reacción (Mariani y col., 2003a), esto permite suponer que en el caso de reacciones múltiples se mantendrá tal situación. En cambio, el parámetro Γ , que surge del planteo del problema de reacción-difusión a altas velocidades de reacción, para el caso de reacciones únicas presenta adicionalmente una débil funcionalidad con la expresión cinética (Keegan y col., 2006a, 2005). Esta circunstancia hace que para el caso de reacciones múltiples se genere un valor de Γ para cada una de las reacciones. Para analizar que sucede con este parámetro para el caso de reacciones múltiples lineales se considerará al cuerpo catalítico como dividido en sectores lisos delimitados por aristas originadas en las uniones de los mismos. Al igual que para el caso de una única reacción, que se tomará como base, el tratamiento

para evaluar el flujo de materia a través de la superficie de la pastilla se realizará en forma diferenciada para ambos elementos geométricos (i.e., sectores lisos y aristas).

IV.3.1 Comportamiento a altas velocidades de reacción

IV.3.1.a Sectores lisos

El balance de conservación para una única reacción química de primer orden isotérmica en los sectores lisos (ver apéndice C del trabajo de Keegan y col., 2005), definiendo $C_{ref}=(C_{A,S}-C_{A,e})$ de modo tal que $Y_S = 1$, resulta:

$$\frac{d^2Y}{d\zeta^2} - \Gamma_S \frac{dY}{d\zeta} = a_S \phi^2 Y \quad (IV.20a)$$

$$Y = 1 \text{ en } \zeta = 0 \quad (IV.20b)$$

$$Y \rightarrow 0 \text{ para } \zeta \rightarrow \infty \quad (IV.20c)$$

siendo:
$$\Gamma_S = \ell(Y_S + \mathcal{A}_S) \quad (IV.21)$$

donde:

$\zeta = [1 - \exp(-\zeta_n \mathcal{A}_S)] / (\ell \mathcal{A}_S)$, con ζ_n la coordenada normal a la superficie ($\zeta_n = 0$ en cada punto sobre la superficie) y $\mathcal{A}_S = -a'_S / 2a_S$ la variación de la actividad a en S_p (a_S es el valor local de la actividad a en S_p y $a'_S = (\partial a / \partial \xi_n)_{\xi_n=0}$).

$\phi = \ell / \lambda$ es el módulo de Thiele escalar (para una única reacción).

$\lambda = (\mathcal{J}_A / \pi_{A,S})^{1/2}$ es la escala global de reacción con $\mathcal{J}_A = \int_{C_{A,e}}^{C_{A,S}} D(C_A) dC_A$ y $\pi_{A,S}$ la

velocidad neta de consumo de A en S_p .

$Y_S = 1/R_a + 1/R_b$ (R_a y R_b son los radios de curvatura principales sobre la superficie con la siguiente convención de signos: si el centro de curvatura se orienta hacia el interior del catalizador es positivo y en caso contrario, negativo).

Si bien la condición de contorno (IV.20c) se expresa matemáticamente para $\zeta \rightarrow \infty$, en realidad lo que se exige es que el valor de ζ sea lo suficientemente grande como para que se alcancen las condiciones de equilibrio químico.

Consideramos ahora el caso de reacciones múltiples

$$\frac{d^2\underline{Y}}{d\zeta^2} - \Gamma_S \frac{d\underline{Y}}{d\zeta} = a_S \underline{\Phi}^2 \underline{Y} \quad (IV.22a)$$

$$\underline{Y} = \underline{Y}_S \text{ en } \zeta = 0 \quad (IV.22b)$$

$$\underline{Y} \rightarrow 0 \text{ para } \zeta \rightarrow \infty \quad (\text{IV.22c})$$

donde se recuerda que $\underline{Y} = (\underline{C}_A - \underline{C}_{A,e})/C_{\text{ref}}$ (ecuación IV.18b).

Proponemos como solución

$$\underline{Y} = \exp(-\zeta \mathbf{A}) \underline{Y}_S \quad (\text{IV.23})$$

donde \mathbf{A} es una matriz a determinar. Tal solución satisface las (IV.22b) y (IV.22c), en la medida que los autovalores de la matriz \mathbf{A} tengan parte real positiva.

Tenemos en cuenta que para cualquier función $f(x)$ definida para un escalar x (propiedad 2, sección 7 del Apéndice A) se cumple que:

$$d f(t\mathbf{B})/dt = \mathbf{B} f'(t\mathbf{B}) \quad (\text{IV.24})$$

donde \mathbf{B} es una matriz cuadrada, t es cualquier escalar y $f'(x) = df(x)/dx|_{x=t\mathbf{B}}$. Reemplazando (IV.23) en (IV.22a) surge que debe verificarse que:

$$\mathbf{A}^2 + \Gamma_S \mathbf{A} = a_S \Phi^2 \quad (\text{IV.25})$$

Proponemos como solución para \mathbf{A}

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \Gamma_S \mathbf{I} + \frac{1}{2} \{ \Gamma_S^2 \mathbf{I} + 4 a_S \Phi^2 \}^{1/2} \quad (\text{IV.26})$$

La validez de (IV.26) se verifica reemplazando en (IV.25) las expresiones resultantes de \mathbf{A} y de \mathbf{A}^2 .

A partir de (IV.26) los autovalores de \mathbf{A} resultan de aplicar la propiedad 6 de la sección 7 del Apéndice A. Si ϕ_i^2 son los autovalores de Φ^2 , por lo tanto $\alpha_i = f(\phi_i^2)$ son los autovalores de $\mathbf{A} = f(\Phi^2)$:

$$\alpha_i = -\frac{1}{2} \Gamma_S + \frac{1}{2} \{ \Gamma_S^2 + 4 a_S \phi_i^2 \}^{1/2} \quad (\text{IV.27})$$

donde se recuerda que los autovalores ϕ_i^2 de Φ^2 son positivos (o con parte real positiva). La ecuación (IV.27) garantiza que independientemente de los valores de Γ_S (pueden ser positivos o negativos) los autovalores α_i sean positivos (o tengan parte real positiva).

El flujo en la superficie para los componentes involucrados puede evaluarse a partir de:

$$\left(-\frac{d\underline{Y}}{d\zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} = \mathbf{A} \underline{Y}_S \quad (\text{IV.28})$$

Se caracteriza el *régimen asintótico* exigiendo que $|\phi_i^2| \gg \Gamma_S^2$ (esta es una condición necesaria referida al valor de la curvatura en la superficie, condiciones más restrictivas

se encuentran en el trabajo de Keegan y col. 2005). En estas condiciones podemos simplificar la expresión (IV.26) para la matriz \mathbf{A} , para lo cual analizamos la matriz $\mathbf{\Lambda} = \{\Gamma_S^2 \mathbf{I} + 4 a_S \mathbf{\Phi}^2\}^{1/2}$. Podemos interpretar que $\mathbf{\Lambda}$ es la matriz resultante de aplicar sobre la matriz $\mathbf{\Phi}^2$ la función $g(x) = \{\Gamma_S^2 + 4 a_S x\}^{1/2}$.

Los autovalores de $\mathbf{\Lambda}$ son $\lambda_i = (\Gamma_S^2 + 4 a_S \phi_i^2)^{1/2}$. Si desarrollamos λ_i en serie alrededor de $\Gamma_S^2=0$, tendremos,

$$\lambda_i = (4a_S)^{1/2} \phi_i + \frac{1}{2} \frac{1}{(4a_S)^{1/2} \phi_i} \Gamma_S^2 - \frac{1}{8} \frac{1}{(4a_S)^{3/2} \phi_i^3} (\Gamma_S^2)^2 + \dots$$

$$\lambda_i = (4a_S)^{1/2} \phi_i \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Gamma_S^2}{4a_S \phi_i^2} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{\Gamma_S^2}{4a_S \phi_i^2} \right)^2 + \dots \right]$$

donde $\phi_i = (\phi_i^2)^{1/2}$ es un autovalor con parte real positiva de $(\mathbf{\Phi}^2)^{1/2}$. Puesto que se ha supuesto $|\phi_i^2| \gg \Gamma_S^2$, podemos aproximar $\lambda_i = (4a_S)^{1/2} \phi_i$.

Se puede demostrar que para el caso matricial resulta $\mathbf{\Lambda} \approx (4a_S)^{1/2} \mathbf{\Phi}$. Por lo tanto, se tiene que $\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \Gamma_S \mathbf{I} + \frac{1}{2} \mathbf{\Lambda} \approx -\frac{1}{2} \Gamma_S \mathbf{I} + a_S^{1/2} \mathbf{\Phi}$, y la (IV.28) puede escribirse aproximadamente

$$\left(-\frac{d\underline{Y}}{d\zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} = [a_S^{1/2} \mathbf{\Phi} - \frac{1}{2} \ell(\mathcal{Y}_S + \mathcal{A}_S) \mathbf{I}] \underline{Y}_S \quad (IV.29)$$

donde se entiende que $\mathbf{\Phi}$ es la única raíz de $\mathbf{\Phi}^2$ con autovalores positivos (o con parte real positiva). Para el *régimen límite* resulta:

$$\left(-\frac{d\underline{Y}_0}{d\zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} = a_S^{1/2} \mathbf{\Phi} \underline{Y}_S \quad (IV.30)$$

Las expresiones (IV.29) y (IV.30) permiten evaluar el flujo de materia en la superficie para el *régimen asintótico* y *límite*, respectivamente, para los sectores lisos en un sistema de múltiples reacciones lineales.

IV.3.1.b Aristas

Cuando se obtiene el flujo total de materia a través de la superficie externa de la pastilla en condiciones de altas velocidades de reacción por medio de una ecuación análoga a la (IV.30) pero para una única reacción (Keegan y col., 2005), contabilizando el aporte de todos los sectores lisos, se está incurriendo en una sobre-estimación del mismo por la razón que se explicita a continuación.

En los sectores lisos, los reactivos difunden una distancia hacia el interior de la pastilla en dirección normal a la superficie hasta alcanzar una concentración residual respecto al valor en la misma, la cual se denomina espesor de penetración χ . Considerando (véase la Figura IV.1a) ahora dos sectores lisos de superficie (I, II) que se intersectan sobre una arista, siendo Π el plano perpendicular en un punto genérico de la misma y tr_I y tr_{II} las trazas de la intersección de Π con ambos sectores de superficie, pueden dibujarse las franjas (“strips”) que sobre Π definen los espesores de penetración calculados sobre cada sector. Como se visualiza en la Figura IV.1a ambas franjas se inter-penetran en la región rayada, a partir de lo cual resulta evidente que al llevar a cabo la integración del flujo de materia en ambos sectores lisos justo hasta la arista, dicha región rayada en la Figura IV.1a se contabiliza dos veces. En este contexto debe incorporarse una corrección al cálculo del flujo de materia realizado sobre las superficies lisas para descontar el efecto de la región cercana a las aristas. Para proceder a hacerlo Keegan y col. (2006a) propusieron, bajo ciertas restricciones referidas a la curvatura de la arista, tratarla como una cuña recta infinitamente larga (Figura IV.1b) caracterizada por el ángulo de intersección θ .

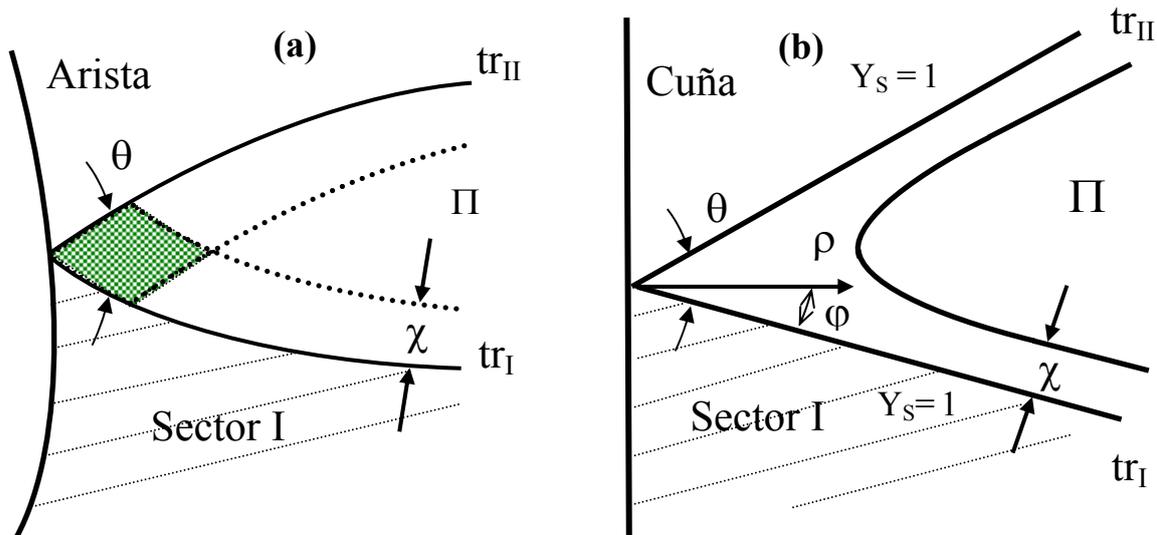


Figura IV.1: Perspectiva de la región cercana a la arista (a) Intersección de dos regiones curvas (b) Intersección de dos regiones planas

Consideramos el balance de conservación para una única reacción química de primer orden isotérmica en la cuña (Keegan y col., 2006a), para el cual definimos la variable radial de las coordenadas polares de manera tal que incorpore a la actividad catalítica local en la arista a_w y la adimensionalizamos por medio de ℓ [$\rho=R/(\ell a_w^{1/2})$, donde R es la coordenada radial], siendo ϕ la coordenada angular y recordando que para una única reacción se define $C_{ref}=(C_{A,S}-C_{A,e})$ de modo tal que $Y_S = 1$, resulta:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial Y}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = \phi^2 Y \quad (IV.31a)$$

$$Y = 1, \text{ en } \varphi=0 \text{ y } \varphi=\theta \quad (\text{IV.31b})$$

$$Y = 1, \text{ en } \rho=0; \quad Y = 0, \text{ para } \rho \rightarrow \infty \quad (\text{IV.31c})$$

Se recuerda que en (IV.31a) ϕ es el módulo de Thiele escalar (para una única reacción).

Se propone la solución $Y = Y_w$ donde:

$$Y_w(\rho\phi, \varphi; \theta) = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \sin(\zeta\varphi) \Xi_n(\rho\phi) \quad (\text{IV.32a})$$

$$\text{con } \zeta = (2n+1)\pi/\theta \quad (\text{IV.32b})$$

donde $\Xi_n(\rho\phi)$ son funciones a especificar.

Vemos que Y_w cumple con las condiciones de contorno (IV.31b) respecto a φ . Dado que $\sin(\zeta\varphi)|_{\varphi=0} = \sin(\zeta\varphi)|_{\varphi=\theta} = 0$, al reemplazar en la ecuación (IV.32a) resulta $Y_w = Y_s$. Reemplazando (IV.32a) en (IV.31a) resulta:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sin(\zeta\varphi) \left[-\Xi_n''(\rho\phi) - \frac{1}{\rho\phi} \Xi_n'(\rho\phi) + \left(\frac{\zeta}{\rho\phi} \right)^2 \Xi_n(\rho\phi) + \Xi_n(\rho\phi) \right] = 1 \quad (\text{IV.33})$$

Desarrollamos el valor "1" del segundo miembro en serie de Fourier con $\sin(\zeta\varphi)$ sobre $0 \leq \varphi \leq \theta$:

$$1 = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\zeta\varphi)}{2n+1} \quad (\text{IV.34})$$

Reemplazando (IV.34) en (IV.33) y reordenando

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sin(\zeta\varphi) \left[-\Xi_n''(\rho\phi) - \frac{1}{\rho\phi} \Xi_n'(\rho\phi) + \left[1 + \left(\frac{\zeta}{\rho\phi} \right)^2 \right] \Xi_n(\rho\phi) - \frac{4}{\pi(2n+1)} \right] = 0 \quad (\text{IV.35})$$

de donde que para que se verifique para cualquier valor de φ :

$$n=0, 1, 2, \dots, \infty \quad -\Xi_n''(\rho\phi) - \frac{1}{\rho\phi} \Xi_n'(\rho\phi) + \left[1 + \left(\frac{\zeta}{\rho\phi} \right)^2 \right] \Xi_n(\rho\phi) - \frac{4}{\pi(2n+1)} = 0 \quad (\text{IV.36})$$

La solución $\Xi_n(\rho\phi)$ debe cumplir con (IV.36) y permitir que se satisfagan las condiciones de contorno (IV.31c). Para $\rho=0$, vemos de (IV.32a) que deberá cumplirse que $\Xi_n(0)=0$. Respecto a $\rho \rightarrow \infty$, usamos en primer lugar la (IV.34) en (IV.32a):

$$Y_w(\rho\phi, \phi; \theta) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\zeta\phi)}{2n+1} - \sum_{n=0}^{\infty} \sin(\zeta\phi) \Xi_n(\rho\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sin(\zeta\phi) \left[\frac{4}{\pi(2n+1)} - \Xi_n(\rho\phi) \right]$$

Vemos que para que $Y_w = 0$ si $\rho \rightarrow \infty$, tendrá que resultar $\Xi_n(\infty) = \frac{4}{\pi(2n+1)}$.

Para satisfacer la ecuación diferencial (IV.36) se requiere que

$$\Xi_n(\rho\phi) = \frac{4}{\theta} \int_0^{\infty} \frac{J_{\zeta}(\rho\phi v) dv}{v(1+v^2)} \quad (\text{IV.37a})$$

donde $J_{\zeta}(z)$ es la función de Bessel de orden ζ . Alternativamente se puede escribir la ecuación (IV.37a) realizando el cambio de variables $u = \rho\phi v$,

$$\Xi_n(\rho\phi) = \frac{4}{\theta} (\rho\phi)^2 \int_0^{\infty} \frac{J_{\zeta}(u) du}{u \left[(\rho\phi)^2 + u^2 \right]} \quad (\text{IV.37b})$$

A fin de comprobar que la (IV.37a) cumple con (IV.36), se deben tener en cuenta las siguientes relaciones generales

$$J_{\zeta}''(z) + \frac{1}{z} J_{\zeta}'(z) = \left[\left(\frac{\zeta}{z} \right)^2 - 1 \right] J_{\zeta}(z) \quad (\text{IV.38a})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{J_{\zeta}(z) dz}{z} = \frac{1}{\zeta} \quad (\text{IV.38b})$$

Cabe aclarar que para la función $J_{\zeta}(z)$, la notación $J_{\zeta}'(z)$ se reserva a la función $dJ_{\zeta}(z)/dz$. En general, $J_{\zeta}^{(k)}(z) = d^k J_{\zeta}(z)/dz^k$. Para $J_{\zeta}(ax)$, con "a" considerado un parámetro, las derivadas se expresan explícitamente, e.g. $dJ_{\zeta}(ax)/dx$. Cuando se emplea la notación $J_{\zeta}'(ax)$ ello indica $J_{\zeta}'(z)|_{z=ax}$. Por lo tanto, $dJ_{\zeta}(ax)/dx = a J_{\zeta}'(ax)$.

Teniendo en cuenta las (IV.38), es sencillo comprobar que la (IV.37a) satisface la (IV.36). Específicamente, debe tenerse en cuenta que, suponiendo que v^* sea un parámetro independiente de ρ se cumple que:

$$\frac{d^2 J_\zeta(\rho v^*)}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dJ_\zeta(\rho v^*)}{d\rho} = (v^*)^2 \left[J_\zeta''(\rho v^*) + \frac{1}{(\rho v^*)} J_\zeta'(\rho v^*) \right] = (v^*)^2 \left[\left(\frac{\zeta}{\rho v^*} \right)^2 - 1 \right] J_\zeta(\rho v^*)$$

donde la segunda igualdad resulta usando (IV.38a).

La (IV.37b) es útil para comprobar que $\Xi_n(\infty) = \frac{4}{\pi(2n+1)}$. Dado que $(\rho\phi)^2 \gg u^2$, este

factor puede extraerse de la integral y la misma puede resolverse teniendo en cuenta las ecuaciones (IV.38b) y (IV.32b). A su vez, puesto que $J_\zeta(0)=0$ si $\zeta > 0$, se comprueba de (IV.37a) que $\Xi_n(0)=0$. De esta manera, se concluye que la ecuación (IV.32a) junto con la (IV.37a) corresponde a la solución del problema (IV.31).

Como se mencionó previamente para evaluar la corrección en la cuña se le debe restar al flujo en la arista, que se obtiene a partir de la ecuación (IV.32a), el flujo para las regiones lisas en *régimen límite*. A tal fin, de acuerdo a Keegan y col. (2006a) debemos evaluar:

$$\mathcal{I}_3(\theta) = \omega(\theta)/2 = 2 \int_0^\infty \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial Y_w(\rho\phi, \varphi; \theta)}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} + \phi \right] d\rho. \quad (IV.39)$$

donde

$$\mathcal{I}_3(\theta) = \omega(\theta) \mathcal{I}_2, \quad \mathcal{I}_2 = \frac{1}{\mathcal{I}_1} \int_0^1 [\mathcal{I}(Y)]^{1/2} dY, \quad \mathcal{I}_1 = [\mathcal{I}(1)]^{1/2}, \quad \mathcal{I}(Y) = 2 \int_0^Y r(Y_0) dY_0$$

Para una única reacción de primer orden $\mathcal{I}_1 = 1$ e $\mathcal{I}_2 = 1/2$, resultando entonces $\mathcal{I}_3(\theta) = \omega(\theta)/2$.

Como se mencionó en la sección I.4, el coeficiente ω depende fuertemente del ángulo θ y muy débilmente de la forma de la expresión cinética.

Dado que la integral sobre ρ en (IV.39) sólo depende de θ , podemos re-expresarla del siguiente modo

$$\mathcal{I}_3(\theta) = 2[P(\infty; \theta) - P(0; \theta)] \quad (IV.40)$$

donde $P(\rho\phi; \theta)$ es la primitiva

$$P(\rho\phi; \theta) = \phi \int G(\rho\phi; \theta) d\rho \quad (IV.41)$$

$$G(\rho\phi; \theta) = \left[\frac{1}{\rho\phi} \left(\frac{\partial Y_w(\rho\phi, \varphi; \theta)}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} + 1 \right] \quad (IV.42)$$

Puesto que $P(\infty;\theta)$ está acotada (dado que la solución Y_w está acotada cuando $\rho \rightarrow \infty$), podemos definir directamente por conveniencia

$$P(\infty;\theta)=0 \quad (IV.43)$$

y por lo tanto

$$\mathcal{I}_3(\theta) = -2P(0;\theta) \quad (IV.44)$$

Consideramos ahora el caso de reacciones múltiples para el cual las ecuaciones de balance en la cuña pueden escribirse

$$\frac{\partial^2 \underline{Y}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \underline{Y}}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \underline{Y}}{\partial \varphi^2} = \Phi^2 \underline{Y} \quad (IV.45a)$$

$$\underline{Y} = \underline{Y}_s, \text{ en } \varphi=0 \text{ y } \varphi=\theta \quad (IV.45b)$$

$$\underline{Y} = \underline{Y}_s, \text{ en } \rho=0; \quad \underline{Y}=0, \rho \rightarrow \infty \quad (IV.45c)$$

donde se recuerda que $\underline{Y} = (\underline{C}_A - \underline{C}_{A,e})/C_{ref}$ (ecuación IV.18b).

Se propone la solución

$$\underline{Y} = Y_w(\rho\Phi, \varphi; \theta) \underline{Y}_s \quad (IV.46a)$$

donde

$$Y_w(\rho\Phi, \varphi; \theta) = \mathbf{I} - \sum_{n=0}^{\infty} \sin(\zeta\varphi) \Xi_n(\rho\Phi) \quad (IV.46b)$$

Recordando de (IV.32b) que: $\zeta = (2n+1)\pi/\theta$

En forma análoga al caso escalar, las funciones $\Xi_n(\rho\Phi)$ se definen:

$$\Xi_n(\rho\Phi) = \frac{4}{\theta} \int_0^{\infty} \frac{J_{\zeta}(\rho\Phi v) dv}{v(1+v^2)} = \frac{4}{\theta} (\rho\Phi)^2 \int_0^{\infty} \left[(\rho\Phi)^2 + u^2 \mathbf{I} \right]^{-1} \frac{J_{\zeta}(u)}{u} du \quad (IV.46c)$$

La primera igualdad en (IV.46c) es la análoga a la (IV.37a) para el caso escalar, mientras que la segunda es la análoga a la (IV.37b). Para verificar la segunda igualdad en el caso escalar se requiere una simple sustitución. Para el caso matricial puede demostrarse, empleando la propiedad 7 de la sección 7 del Apéndice A.

Por lo tanto, definiendo a partir de las (IV.37)

$$f_1(z) = \int_0^\infty \frac{J_\zeta(zv) dv}{v(1+v^2)}; \quad f_2(z) = z^2 \int_0^\infty \frac{J_\zeta(u) du}{u(z^2+u^2)}$$

resulta que

$$Q(z) = f_1(z) - f_2(z) = 0$$

para cualquier valor de z (por lo que las derivadas de Q respecto a z también son nulas para cualquier valor de z). La matriz $\mathbf{A} = \rho\Phi$ posee autovalores ϕ_i positivos o con parte real positiva y por lo tanto no hay dudas de que f_1 y f_2 están definidos sobre el espectro de \mathbf{A} . De acuerdo con la propiedad 7, resulta $f_1(\rho\Phi) - f_2(\rho\Phi) = 0$, es decir vale la ecuación (IV.46c).

Ahora pasamos a verificar que \underline{Y} satisface la ecuación diferencial (IV.45a), primero introduciendo (IV.46b) en (IV.46a) y reemplazando luego el resultado en (IV.45a), haciendo uso adicionalmente de la propiedad 2 para las derivadas matriciales (sección 7 del Apéndice A) y teniendo en cuenta el desarrollo en serie para el número 1 (ecuación IV.34), se deberá verificar que

$$\left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \sin(\zeta\varphi) \Phi^2 \left[-\Xi_n''(\rho\Phi) - \frac{1}{\rho\Phi} \Xi_n'(\rho\Phi) + \left[1 + \left(\frac{\zeta}{\rho\Phi} \right)^2 \right] \Xi_n(\rho\Phi) - \frac{4}{\pi(2n+1)} \mathbf{I} \right] \right\} \underline{Y}_S = 0 \quad (\text{IV.47})$$

de donde debe cumplirse que cada uno de los términos entre corchetes de la sumatoria se anulen

$$n=0, 1, 2, \dots, \infty : -\Xi_n''(\rho\Phi) - \frac{1}{\rho\Phi} \Xi_n'(\rho\Phi) + \left[1 + \left(\frac{\zeta}{\rho\Phi} \right)^2 \right] \Xi_n(\rho\Phi) - \frac{4}{\pi(2n+1)} \mathbf{I} = 0 \quad (\text{IV.48})$$

teniendo en cuenta la ecuación “escalar” (IV.36), y aplicando la propiedad 7 (sección 7 del Apéndice A) para

$$g_1(z) = \Xi_n''(z); \quad g_2(z) = \frac{1}{z} \Xi_n'(z); \quad g_3(z) = \left[1 + \left(\frac{\zeta}{z} \right)^2 \right] \Xi_n(z); \quad g_4(z) = \frac{4}{\pi(2n+1)},$$

se alcanza la conclusión de que la ecuación (IV.48) se verifica para la matriz $\mathbf{A} = \rho\Phi$.

Análogamente al caso escalar, debemos ahora comprobar que las funciones $\Xi_n(\rho\Phi)$ cumplen con las condiciones de borde (IV.45c), para lo cual es necesario que $\Xi_n(\rho\Phi) \rightarrow 0$ si $\rho \rightarrow 0$ y $\Xi_n(\rho\Phi) \rightarrow \left[\frac{4}{\pi(2n+1)} \mathbf{I} \right]$ si $\rho \rightarrow \infty$. A tal efecto utilizamos la forma de Hermite para $\Xi_n(\rho\Phi)$ (sección 8 del Apéndice A):

$$\Xi_n(\rho\Phi) = \sum_{i=1}^k H_i(\Phi) \left\{ \Xi_n(\rho\phi_i) + \rho \Xi'_n(\rho\phi_i)(\Phi - \phi_i \mathbf{I}) + \dots + \frac{\rho^{d_i-1} \Xi_n^{(d_i-1)}(\rho\phi_i)}{(d_i-1)!} (\Phi - \phi_i \mathbf{I})^{d_i-1} \right\} \quad (\text{IV.49})$$

donde ϕ_i son los autovalores de Φ .

Si cada uno de los sumandos de los términos entre llaves en (IV.49) es igual a cero cuando $\rho \rightarrow 0$, habremos comprobado que $\Xi_n(\rho\Phi)|_{\rho \rightarrow 0} = 0$. Ya se vió que $\Xi_n(0) = 0$ en el caso escalar. Para los restantes términos resulta útil emplear las (IV.37a) y tener en cuenta que las derivadas primera y sucesivas de $J_\zeta(\rho)$ se pueden expresar en términos de $J_\zeta(\rho)$ y de $J_{\zeta+1}(\rho)$ [e.g. $J'_\zeta(\rho) = \frac{\zeta}{\rho} J_\zeta(\rho) - J_{\zeta+1}(\rho)$]. De esta manera se puede comprobar que $(\rho^m \Xi_n^{(m)}(\rho))|_{\rho \rightarrow 0} = 0$ para cualquier $m \geq 0$. Por lo tanto, en (IV.49) se comprueba que $\Xi_n(\rho\Phi)|_{\rho \rightarrow 0} = 0$.

Con respecto al límite para $\rho \rightarrow \infty$, también analizamos los sumandos de los términos entre llaves en (IV.49). Ya se vió que $\Xi_n(\rho\phi_i)|_{\rho \rightarrow \infty} = \frac{4}{\pi(2n+1)}$. Para comprobar que $(\rho^m \Xi_n^{(m)}(\rho\phi_i))|_{\rho \rightarrow \infty} = 0$ para cualquier $m \geq 1$ se puede proponer para $\Xi_n(\rho\phi_i)$ una expresión de la siguiente forma $\Xi_n(\rho\phi_i) \propto \frac{4}{\pi(2n+1)} + \rho^{-p}$ con $p > 0$ (la cual verifica la condición $\Xi_n(\rho\phi_i)|_{\rho \rightarrow \infty} = \frac{4}{\pi(2n+1)}$). Teniendo en cuenta que ningún ϕ_i es nulo, y la propiedad $\sum_{i=1}^k H_i(\Phi) = \mathbf{I}$, surge de (IV.49) que $\Xi_n(\rho\Phi) \rightarrow \left[\frac{4}{\pi(2n+1)} \mathbf{I} \right]$.

Si al flujo en la cuña (que se obtiene a partir de la ecuación (IV.46a)) se le resta el flujo en las regiones lisas para *régimen límite* (que se obtiene a partir de la ecuación (IV.30) con $a_s^{1/2} = a_w^{1/2}$), se obtiene la corrección por el efecto de la cuña, análoga a la ecuación (IV.39) para el caso de una única reacción:

$$\underline{\mathcal{I}}_3(\theta) = 2 \left\{ \int_0^\infty \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial Y_w(\rho\Phi, \varphi; \theta)}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} + \Phi \right] d\rho \right\} \underline{Y}_s$$

o bien

$$\underline{\mathcal{I}}_3(\theta) = 2 \left\{ \Phi \int_0^\infty \left[(\rho\Phi)^{-1} \left(\frac{\partial Y_w(\rho\Phi, \varphi; \theta)}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} + \mathbf{I} \right] d\rho \right\} \underline{Y}_s \quad (\text{IV.50})$$

Definimos $G(\rho\Phi; \theta)$, en forma análoga a lo que se realizó para el caso escalar:

$$\underline{\mathcal{I}}_3(\theta) = 2 \left[\Phi \int_0^\infty G(\rho\Phi; \theta) d\rho \right] \underline{Y}_s \quad (\text{IV.51a})$$

$$G(\rho\Phi;\theta) = (\rho\Phi)^{-1} \left(\frac{\partial Y_w(\rho\Phi, \varphi; \theta)}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} + \mathbf{I} \quad (\text{IV.51b})$$

Teniendo en cuenta la propiedad 2 para las derivadas matriciales (sección 7 del Apéndice A), pero escrita (recordar que \mathbf{B} es una matriz y t un escalar) en forma integral:

$$f(t\mathbf{B}) = \mathbf{B} \int f'(t\mathbf{B}) dt \quad (\text{IV.52})$$

Puede definirse en forma análoga al caso escalar:

$$P(\rho\Phi;\theta) = \Phi \int G(\rho\Phi;\theta) d\rho \quad (\text{IV.53})$$

Reemplazando (IV.53) en (IV.51a) surge que:

$$\underline{\mathcal{I}}_3(\theta) = 2 \left[P(\rho\Phi;\theta) \Big|_{\rho \rightarrow \infty} - P(\rho\Phi;\theta) \Big|_{\rho \rightarrow 0} \right] \underline{Y}_s \quad (\text{IV.54})$$

Analizamos los valores que asumen $P(\rho\Phi;\theta) \Big|_{\rho \rightarrow \infty}$ y $P(\rho\Phi;\theta) \Big|_{\rho \rightarrow 0}$ usando el polinomio de Hermite para la función $P(\rho\Phi;\theta)$,

$$P(\rho\Phi;\theta) = \sum_{i=1}^k H_i(\Phi) \left\{ P(\rho\phi_i;\theta) + \rho P'(\rho\phi_i;\theta) (\Phi - \phi_i \mathbf{I}) + \dots + \frac{\rho^{d_i-1} P^{(d_i-1)}(\rho\phi_i;\theta)}{(d_i-1)!} (\Phi - \phi_i \mathbf{I})^{d_i-1} \right\} \quad (\text{IV.55})$$

Analizamos primero el caso en el que $\rho \rightarrow \infty$. $P(\rho\phi_i;\theta) = 0$ si $\rho \rightarrow \infty$, para cualquier valor finito ϕ_i (la matriz Φ no tiene autovalores nulos, ya que nos quedamos solamente con los componentes que son linealmente independientes), en virtud de la definición (IV.43). Con respecto al término $\rho P'(\rho\phi_i;\theta)$ en (IV.55), notemos que $P' = G$. Para que la integral de $G(\rho;\theta)$ en la ecuación (IV.51a) sea finita al integrarse hasta infinito, debe cumplirse que $G \rightarrow 0$ cuando $\rho \rightarrow \infty$ con una velocidad al menos de la forma $G \propto \rho^{-m}$ con $m > 1$ (Si $m=1$ la integral de G crece logarítmicamente cuando $\rho \rightarrow \infty$). Ello asegura que $[\rho P'(\rho\phi_i;\theta)] \rightarrow 0$ si $\rho \rightarrow \infty$, y puede inferirse que lo mismo ocurre con los términos de mayor orden. Por lo tanto $P(\rho\Phi;\theta) \Big|_{\rho \rightarrow \infty} = 0$.

Para el caso $\rho \rightarrow 0$, $P(\rho\phi_i;\theta) \Big|_{\rho \rightarrow 0} = P(0;\theta) = -\frac{1}{2} \underline{\mathcal{I}}_3(\theta)$ (el resultado escalar, ecuación IV.44). Los valores $P'(\rho\phi_i;\theta) = G(\rho\phi_i;\theta) \rightarrow \infty$ cuando $\rho \rightarrow 0$ para $\theta > \pi$, pero lo hacen conforme a ρ^{-m} con $m < 1$, por lo que se verifica que $[\rho P'(\rho\phi_i;\theta)] \rightarrow 0$ cuando $\rho \rightarrow 0$; mientras que valores de $\theta \leq \pi$ hacen que $P'(\rho\phi_i;\theta) = G(\rho\phi_i;\theta) = \text{“valor finito”}$, con lo

cual $[\rho P'(\rho\phi_i; \theta)] = 0$ (Keegan y col., 2006b). Puede inferirse que los términos de orden superior también se anulan si $\rho \rightarrow 0$. Concluimos, recordando que $\sum_{i=1}^k H_i(\Phi) = \mathbf{I}$, entonces $P(\rho\Phi; \theta) \Big|_{\rho \rightarrow 0} = -\frac{1}{2} \mathcal{I}_3(\theta) \mathbf{I}$. Por lo tanto, de (IV.54):

$$\underline{\mathcal{I}}_3(\theta) = \mathcal{I}_3(\theta) \underline{Y}_S \quad (IV.56)$$

Como se mencionó anteriormente, $\mathcal{I}_3(\theta) = \omega(\theta)/2$.

IV.3.2 Evaluación del flujo total de materia a través de la superficie externa en régimen asintótico

Multiplicando la ecuación (IV.29) por $1/\ell$ e integrando sobre la cantidad total de sectores lisos S_P (n_S) se obtiene la integral del gradiente cambiado de signo sobre toda la superficie lisa:

$$\frac{1}{\ell} \int_{S_P} \left(-\frac{d\underline{Y}}{d\underline{\zeta}} \right) \Big|_{\zeta=0} dS = (S_P / \ell) \left[(a_S^{1/2})_{av} \Phi - \frac{1}{2} \ell (\Upsilon_S + \mathcal{A}_S)_{av} \mathbf{I} \right] \underline{Y}_S \quad (IV.57)$$

donde:

$$(a_S^{1/2})_{av} = S_P^{-1} \sum_{n_S} \left[\int_{S_P} (a_S^{1/2}) dS \right]$$

$$(\Upsilon_S + \mathcal{A}_S)_{av} = S_P^{-1} \sum_{n_S} \left[\int_{S_P} (\Upsilon_S + \mathcal{A}_S) dS \right]$$

Integrando la ecuación (IV.56) sobre la cantidad total de aristas W_k (n_W), resulta el término de corrección debido a la presencia de las mismas:

$$\int_{W_k} \underline{\mathcal{I}}_3(\theta) dW = \frac{1}{2} S_P \Omega_{av} \underline{Y}_S \quad (IV.58)$$

donde:

$$\Omega_{av} = S_P^{-1} \sum_{n_W} \left[\int_{W_k} \omega(\theta) dW \right]$$

Restando la ecuación (IV.58) de la ecuación (IV.57) obtenemos la integral del gradiente cambiado de signo sobre toda la superficie:

$$\int_{S_P} \left(-\frac{d\underline{Y}}{d\underline{\zeta}} \right) \Big|_{\zeta=0} dS = \frac{S_P}{\ell} (a_S^{1/2})_{av} \Phi \left[\mathbf{I} - \frac{1}{2} \Phi^{-1} \Gamma \right] \underline{Y}_S \quad (IV.59a)$$

donde:

$$\Gamma = \ell [(Y_S + A_S)_{av} + \Omega_{av}] / (a_S^{1/2})_{av} \quad (IV.59b)$$

coincidente con la expresión de Γ obtenida para el caso escalar (Keegan y col., 2006a). Para obtener la cantidad de materia transferida de las especies A, calculamos primero la expresión de los respectivos flujos a partir de (IV.11a)

$$\underline{N} = -\mathfrak{R}^{-1} \nabla \underline{C}$$

Definimos $\mathfrak{R}^{-1} = \mathfrak{S}$ y particionamos $\mathfrak{S} = \begin{bmatrix} \mathfrak{S}_{AA} & \mathfrak{S}_{AB} \\ \mathfrak{S}_{BA} & \mathfrak{S}_{BB} \end{bmatrix}$, a partir de lo cual podemos escribir el flujo para las especies A como:

$$\underline{N}_A = -(\mathfrak{S}_{AA} \nabla \underline{C}_A + \mathfrak{S}_{AB} \nabla \underline{C}_B)$$

Teniendo en cuenta de (IV.13) que $\nabla \underline{C}_B = \mu_{BA} \nabla \underline{C}_A$, resulta:

$$\underline{N}_A = -(\mathfrak{S}_{AA} + \mathfrak{S}_{AB} \mu_{BA}) \nabla \underline{C}_A$$

Luego el flujo de materia de las especies A sobre la superficie resulta:

$$\underline{N}_{A,S} = -(\mathfrak{S}_{AA} + \mathfrak{S}_{AB} \mu_{BA}) \nabla \underline{C}_{A,S} = -(\mathfrak{S}_{AA} + \mathfrak{S}_{AB} \mu_{BA}) C_{ref} \left(-\frac{dY}{d\zeta} \right) \Big|_{\zeta=0}$$

La cantidad total de moles de las especies A transferidos se calculan como:

$$\underline{R}_A = \int_{S_p} \underline{N}_{A,S} dS = (\mathfrak{S}_{AA} + \mathfrak{S}_{AB} \mu_{BA}) C_{ref} \int_{S_p} \left(-\frac{dY}{d\zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} dS$$

Finalmente reemplazando por (IV.59a) y (IV.18b) resulta para el *régimen asintótico*:

$$\underline{R}_A = (\mathfrak{S}_{AA} + \mathfrak{S}_{AB} \mu_{BA}) \frac{S_p}{\ell} a_S^{1/2} \Phi [\mathbf{I} - \frac{1}{2} \Gamma \Phi^{-1}] (C_{A,S} - C_{A,e}) \quad (IV.60)$$

A partir del desarrollo realizado se pudo concluir que el parámetro Γ (ecuación (IV.59b)) para un sistema de reacciones de primer orden isotérmicas presenta un único valor coincidente con el caso de una reacción única también de primer orden isotérmica.

IV.4 EMPLEO DE MODELOS UNIDIMENSIONALES PARA PREDECIR LAS VELOCIDADES EFECTIVAS EN EL CASO DE REACCIONES MÚLTIPLES. CASOS DE APLICACIÓN

Se utilizarán los modelos 1D-CG y 1D-DV para predecir las velocidades de reacción en dos casos de aplicación. En un primer lugar se estudiará un sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas (sección IV.5) y luego se evaluará un conjunto de reacciones que corresponden al proceso de hidrogenación selectiva (sección IV.6). Ambos sistemas presentan un esquema de reacciones irreversibles análogo (con diferentes expresiones cinéticas) que pueden ser escritas del siguiente modo:



donde π_1 y π_2 son las velocidades de reacción para las reacciones 1 y 2, respectivamente. Las velocidades netas de consumo de A, B y C resultan entonces:

$$\pi_A = \pi_1 \quad (IV.62a)$$

$$\pi_B = \pi_2 - \pi_1 \quad (IV.62b)$$

$$\pi_C = -\pi_2 \quad (IV.62c)$$

Los balances de materia para una pastilla real 3D (ver sección IV.2), considerando actividad catalítica uniforme ($a=1$) resultan:

$$D_A \mathcal{L}(C_A) = \ell^2 \pi_A \quad (IV.63a)$$

$$D_B \mathcal{L}(C_B) = \ell^2 \pi_B \quad (IV.63b)$$

$$C_A = C_{A,S}, C_B = C_{B,S}, \text{ en } S_p \quad (IV.63c)$$

donde:

C_A y C_B son las concentraciones de A y B, respectivamente

$C_{A,S}$ y $C_{B,S}$ son las concentraciones de A y B sobre la superficie de la pastilla S_p , respectivamente

Se definen las velocidades de reacción y consumo observadas (Froment y col., 2010) como:

$$(\pi_A)^{\text{obs}} = (\pi_1)^{\text{obs}} = \int_{V_p} \pi_A dV \quad (IV.64a)$$

$$(\pi_B)^{\text{obs}} = \int_{V_p} \pi_B dV \quad (IV.64b)$$

$$(\pi_C)^{\text{obs}} = -(\pi_2)^{\text{obs}} = - \int_{V_P} (\pi_A + \pi_B) dV \quad (\text{IV.64c})$$

Respecto a los parámetros de forma γ , β y Γ , en el caso de reacciones múltiples los mismos se calculan con las expresiones (I.12e-f) y (I.21.d). En referencia a Γ se demostró en la sección IV.3 que para reacciones múltiples lineales tienen un único valor, a la vez que, si se trata de reacciones no lineales la débil dependencia de Γ con la forma de la expresión cinética permite adoptar el valor que resulta para el caso lineal. En relación a γ y β , los mismos no tienen dependencia alguna con la forma de la expresión cinética sino que son magnitudes exclusivamente dependientes de la geometría de la pastilla.

Los balances de materia para el modelo 1D-CG (ver sección II.5) resultan:

$$D_A z^{-\sigma} \frac{d}{dz} \left(z^\sigma \frac{dC_A}{dz} \right) = (1+\sigma)^2 \ell^2 \pi_A \quad (\text{IV.65a})$$

$$D_B z^{-\sigma} \frac{d}{dz} \left(z^\sigma \frac{dC_B}{dz} \right) = (1+\sigma)^2 \ell^2 \pi_B \quad (\text{IV.65b})$$

$$C_A = C_{A,S}, C_B = C_{B,S} \quad \text{en } z=1 \quad (\text{IV.65c})$$

$$dC_A/dz = dC_B/dz = 0 \quad \text{en } z=0 \quad (\text{IV.65d})$$

siendo σ el parámetro a ajustar, estableciendo que el modelo replique exactamente el valor de la velocidad de reacción observada de la pastilla real 3D a altos o bajos valores de la misma (es decir, altos o bajos módulos de Thiele, ϕ). Las relaciones existentes entre el parámetro del modelo 1D-CG (σ) y los de la pastilla real (γ o Γ) pueden consultarse en el Capítulo II (ecuaciones II.7 y II.9, respectivamente).

Las velocidades de reacción y consumo observadas para el modelo 1D-CG resultan:

$$(\pi_A)_{\text{1D-CG}}^{\text{obs}} = (\pi_1)_{\text{1D-CG}}^{\text{obs}} = \int_0^1 \pi_A dz \quad (\text{IV.66a})$$

$$(\pi_B)_{\text{1D-CG}}^{\text{obs}} = \int_0^1 \pi_B dz \quad (\text{IV.66b})$$

$$(\pi_C)_{\text{1D-CG}}^{\text{obs}} = -(\pi_2)_{\text{1D-CG}}^{\text{obs}} = - \int_0^1 (\pi_A + \pi_B) dz \quad (\text{IV.66c})$$

Los balances de materia para el modelo 1D-DV (ver sección II.2) resultan:

$$D_A \frac{d}{dx} \left[D^*(x) \frac{dC_A}{dx} \right] = \ell^2 \pi_A \quad (\text{IV.67a})$$

$$D_B \frac{d}{dx} \left[D^*(x) \frac{dC_B}{dx} \right] = \ell^2 \pi_B \quad (\text{IV.67b})$$

$$C_A = C_{A,S}, C_B = C_{B,S} \quad \text{en} \quad x=0 \quad (\text{IV.67c})$$

$$dC_A/dx = dC_B/dx = 0 \quad \text{en} \quad x=1 \quad (\text{IV.67d})$$

Como ya se mencionó en el Capítulo III, se asume que la difusividad de la especie i varía de acuerdo con:

$$D_i D^*(x), \quad D^*(0) = 1 \quad (i=A,B) \quad (\text{IV.67e})$$

donde $D^*(x)$ es la siguiente función positiva:

$$D^*(x) = \exp(C_1 x + C_2 x^\alpha)$$

siendo C_1 , C_2 y α parámetros a ajustar, haciendo que el modelo replique exactamente el valor de la velocidad de reacción observada de la pastilla real 3D a altos y bajos valores de la misma en forma simultánea (es decir, altos y bajos módulos de Thiele, ϕ). Las relaciones que surgen entre los parámetros del modelo (C_1 , C_2 y α) y los de la pastilla real (γ , β y Γ) pueden consultarse en el Capítulo II (ecuaciones II.15a-c).

Las velocidades de reacción y consumo observadas para el modelo 1D-DV resultan:

$$(\pi_A)_{1D-DV}^{obs} = (\pi_1)_{1D-DV}^{obs} = \int_0^1 \pi_A dx \quad (\text{IV.68a})$$

$$(\pi_B)_{1D-DV}^{obs} = \int_0^1 \pi_B dx \quad (\text{IV.68b})$$

$$(\pi_C)_{1D-DV}^{obs} = -(\pi_2)_{1D-DV}^{obs} = -\int_0^1 (\pi_A + \pi_B) dx \quad (\text{IV.68c})$$

Se definió el error relativo como:

$$\varepsilon_j = 100 \frac{(\pi_j)_m^{obs} - (\pi_j)^{obs}}{(\pi_j)^{obs}} \quad j = 1, 2 \quad (\text{IV.69a})$$

$$\varepsilon_i = 100 \frac{(\pi_i)_m^{obs} - (\pi_i)^{obs}}{(\pi_i)^{obs}} \quad i = A, B, C \quad (\text{IV.69b})$$

donde el subíndice m indica que corresponde a los modelos 1D-CG o 1D-DV.

Para valorar la precisión de los modelos 1D, para cada esquema cinético y forma de pastilla, se compararán los errores máximos para cada una de las velocidades observadas

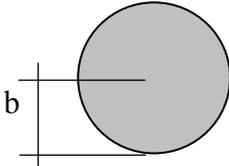
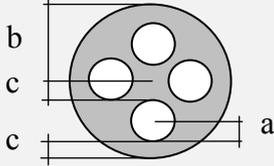
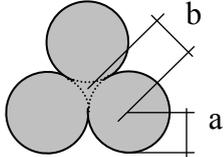
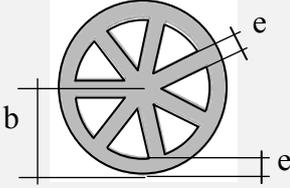
$$\varepsilon_j^{\max} = \max_{\phi} \{ |\varepsilon_j| \} \quad j = 1, 2$$

$$\varepsilon_i^{\max} = \max_{\phi} \{ |\varepsilon_i| \} \quad i = A, B, C$$

Pastillas catalíticas

Se seleccionó el conjunto de formas de pastilla de catalizador de catálogo (cilindro sólido, trilobular, 4-agujeros, 7-agujeros triangulares) mostrado en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1: Secciones transversales y parámetros geométricos de las pastillas analizadas ($y=a/b$; $h=H/(H+b)$). H corresponde a la altura de la pastilla).

Pastilla	Sección transversal	Dimensiones
Cilindro sólido		$h=0.4 / 1.7$
4-agujeros		$y=0.273$ $c=0.833 a$ $h=0.645$
Trilobular		$y=0.866$ $h=0.684$
7-agujeros triangulares		$e=0.2 b$ $h=0.477$

Se eligieron pastillas con múltiples agujeros internos ya que estas presentaban los mayores errores cuando se utilizaron las aproximaciones 1D para una única reacción.

Para el sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas (sección IV.5) se analizaron, al igual que en el Capítulo III, dos situaciones: por un lado se utilizaron las relaciones mostradas en la Tabla IV.1 (H finito) y por el otro se analizó el caso de $h=1$ (correspondiente $H \rightarrow \infty$).

En cambio, para el proceso de hidrogenación selectiva (sección IV.6) solamente se estudió el caso de $h=1$ ya que, como se mencionó en el Capítulo III y se comprobó en la sección IV.5.2 para el sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas, es en general, en este extremo donde se encuentran los mayores niveles de errores en el uso de los modelos 1D.

Parámetros de los modelos 1D

En la Tabla IV.2 se muestran los valores de Γ , γ y β para las pastillas de la Tabla IV.1 con cinéticas irreversibles isotérmicas de primer orden, así como también los parámetros derivados para los modelos 1D (σ_γ , σ_Γ , α , C_1 y C_2).

Se aclara que el parámetro Γ , así como sus derivados (σ_Γ , α , C_1 y C_2), se evaluaron para una cinética irreversible isotérmica de primer orden, razón por la cual difieren levemente de los que se encuentran en la Tabla III.2, ya que en dicho Capítulo se emplearon otras expresiones cinéticas y estos parámetros dependen, aunque en forma débil, de la misma.

A diferencia de lo realizado en el Capítulo III, tanto para resolver el balance de materia en la pastilla 3D (ecuaciones IV.63), como para los balances de los modelos 1D (ecuaciones IV.65 y IV.67) se utilizó el *software* COMSOL Multiphysics®. En ambos casos se ajustó el tamaño de la malla en la evaluación numérica para garantizar una precisión superior al 0.1%.

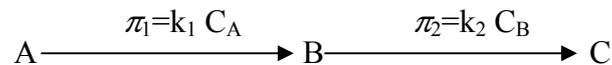
Tabla IV.2: Parámetros de forma para las partículas 3D de la Tabla IV.1 y valores de los parámetros de las aproximaciones 1D, para reacciones irreversibles isotérmicas de 1er orden.

	Parámetro	Pastilla							
		Cilindro sólido		4 agujeros		Trilobular		7 agujeros triangulares	
		$h = 1.7$	$h = 0.4$	$h=1$	$h=0.645$	$h=1$	$h=0.684$	$h=1$	$h=0.477$
Pastilla 3D	Γ	0.792	0.561	-0.241	0.164	0.377	0.732	-0.173	0.297
	γ	0.680	0.500	0.366	0.448	0.443	0.625	0.347	0.448
	β	0.690	0.334	0.185	0.290	0.255	0.566	0.180	0.307
1D-CG γ	σ_γ	3.246	0.996	0.157	0.622	0.595	2.333	0.063	0.624
1D-CG Γ	σ_Γ	3.809	1.275	-0.194	0.195	0.606	2.726	-0.148	0.423
1D-DV	α	3.14	4.835	5.229	5.795	4.156	3.356	12.375	11.302
	C_1	-1.584	-1.574	0.482	-0.327	-0.754	-1.463	0.346	-0.594
	C_2	-2.567	-2.476	-6.381	-5.970	-1.976	-2.483	-9.938	-8.497

IV.5 CASO DE APLICACIÓN 1: CINÉTICAS EN SERIE IRREVERSIBLES DE PRIMER ORDEN

IV.5.1 Esquema de reacciones utilizado

En este caso el compuesto D incluido en el esquema de reacciones genérico (ecuaciones IV.61 a y b) no se encuentra considerado dado que se supone en exceso, resultando el siguiente esquema correspondiente a dos reacciones en serie irreversibles de primer orden isotérmicas:



Las expresiones para las velocidades de consumo de A, B y C; π_A , π_B y π_C (ecuaciones IV.62a, b y c) resultan:

$$\begin{aligned}\pi_A &= k_1 C_A \\ \pi_B &= k_2 C_B - k_1 C_A \\ \pi_C &= -k_2 C_B\end{aligned}$$

donde:

k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de las reacciones 1 y 2, respectivamente

C_A y C_B son las concentraciones de A y B, respectivamente.

Se asumió que las difusividades efectivas de A y B son idénticas.

IV.5.2 Resultados obtenidos

En primer lugar, se tomaron los siguientes valores para las concentraciones de A y B en la superficie: $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S} = 0$.

Para cada forma de pastilla se analizaron tres casos $\phi_2/\phi_1 = 0.1 / 1 / 10$ buscando tener en cuenta las posibilidades de que la segunda reacción sea más lenta, igual o más rápida que la primera, respectivamente. Contemplando las tres relaciones ϕ_2/ϕ_1 mencionadas, los rangos de ϕ_j cubiertos fueron: $0.003 \leq \phi_j \leq 1000$ ($j=1,2$).

En la Tabla IV.3 se muestran los valores de ϵ^{\max} , para las reacciones 1 y 2 y la sustancia B, obtenidos empleando los modelos 1D para las dimensiones mostradas en la Tabla IV.1 (específicamente, para las alturas finitas definidas por medio del parámetro h).

Tabla IV.3: Error máximo ($\varepsilon_1^{\max}/\varepsilon_2^{\max}/\varepsilon_B^{\max}$) en la predicción de las velocidades observadas usando aproximaciones 1D para partículas comerciales (altura finita) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S}=0$

Modelo	Pastilla [$\varepsilon_1^{\max}/\varepsilon_2^{\max}/\varepsilon_B^{\max}$]				
	Cilindro sólido h = 1.7	Cilindro sólido h = 0.4	4-agujeros	Trilobular	7- agujeros triangulares
1D-DV	0.3/0.6/0.3	0.3/0.7/0.3	0.5/0.3/0.6	0.4/0.6/1.0	0.8/0.6/0.9
1D-CG γ	0.2/0.4/0.3	0.4/0.6/0.4	3.3/4.3/2.9	0.3/0.4/1.0	2.1/3.3/3.1
1D-CG Γ	0.5/3.7/0.5	1.3/6.6/1.8	2.8/16.1/3.5	0.6/3.0/1.0	0.8/8.2/1.0

Se puede advertir que ε_2^{\max} alcanza valores relativamente altos (aproximadamente 16%), principalmente para el modelo 1D-CG Γ . Se observó que estos máximos corresponden al caso en que $\pi_1 \rightarrow 0$ ($\phi_1 \rightarrow 0$), resultando mayores aún cuando simultáneamente $\pi_2 \rightarrow 0$ ($\phi_2 \rightarrow 0$), y se debe a que los errores se magnifican al tomar como referencia un valor muy bajo. Esta situación puede solucionarse re-definiendo el error relativo como:

$$\varepsilon_2^* = 100 \frac{(\pi_2)_m^{\text{obs}} - (\pi_2)^{\text{obs}}}{(\pi_A)^{\text{obs}}} \quad (\text{IV.70})$$

De esta forma, al cambiar la referencia y dividir siempre por $(\pi_A)^{\text{obs}}$ se evita que se generen errores relativos muy altos cuando $(\pi_A)^{\text{obs}} \gg (\pi_B)^{\text{obs}}$, lo cual se da como consecuencia de que $C_{B,S} = 0$. En la Tabla IV.4 se muestran los resultados obtenidos empleando ambas definiciones para estimar el error de la reacción 2, ε_2 (ecuación IV.69a) y ε_2^* (ecuación IV.70), donde se observa que el ε_2^{\max} disminuye considerablemente al emplear $(\pi_A)^{\text{obs}}$ como referencia, principalmente para el modelo 1D-CG Γ .

Tabla IV.4: Error máximo ($\varepsilon_2^{\max}/\varepsilon_2^{*\max}$) en la predicción de la velocidad observada de la reacción 2 ($(\pi_2)^{\text{obs}}$) usando aproximaciones 1D para partículas comerciales (altura finita) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S} = 0$

Modelo	Pastilla [$\varepsilon_2^{\max}/\varepsilon_2^{*\max}$]				
	Cilindro sólido h = 1.7	Cilindro sólido h = 0.4	4-agujeros	Trilobular	7- agujeros triangulares
1D-DV	0.6/0.3	0.7/0.3	0.3/0.1	0.6/0.5	0.6/0.3
1D-CG γ	0.4/0.2	0.6/0.4	4.3/3.3	0.4/0.4	3.3/2.1
1D-CG Γ	3.7/0.5	6.6/1.3	16.1/2.9	3.0/0.5	8.2/0.6

El hecho de que sea el modelo 1D-CG Γ el que presenta los mayores errores cuando $\phi_2 \rightarrow 0$, se debe a que la información que usa para ajustar el parámetro σ es la correspondiente a altos valores de ϕ , a diferencia de los modelos 1D-CG γ y 1D-DV, que

usan la correspondiente a bajos valores de ϕ y ambas (altos y bajos valores de ϕ), respectivamente.

Observando las Tablas IV.3 y 4, se puede advertir que para este caso ambos modelos se presentan como adecuados, ya que el error máximo en la estimación de $(\pi)^{\text{obs}}$ resulta, en general, inferior al 1% si se usa el modelo 1D-DV, y de hasta un 4 % si se utiliza modelo 1D-CG (independientemente del criterio utilizado para fijar el parámetro σ).

Se hicieron cálculos similares a los presentados en la Tabla IV.3 pero para pastillas con $H \rightarrow \infty$. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.5, donde se puede observar que se presenta la misma situación para ε_2 que para el caso de H finito.

Tabla IV.5: Error máximo ($\varepsilon_1^{\text{max}} / \varepsilon_2^{\text{max}} / \varepsilon_B^{\text{max}}$) en la predicción de las velocidades observadas usando aproximaciones 1D para partículas comerciales (altura infinita) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S} = 0$

Modelo	Pastilla [$\varepsilon_1^{\text{max}} / \varepsilon_2^{\text{max}} / \varepsilon_B^{\text{max}}$]		
	4-agujeros	Trilobular	7- agujeros triangulares
1D-DV	0.05/0.1/0.1	0.1/0.3/0.1	0.2/0.2/0.2
1D-CG γ	4.3/6.2/6.6	0.3/0.3/0.3	2.6/4.4/5.0
1D-CG Γ	4.9/21.7/6.4	0.4/0.5/0.4	2.0/13.7/2.0

En la Tabla IV.6 se muestran los resultados obtenidos empleando ambas definiciones para estimar el error de la reacción 2, ε_2 (ecuación IV.69a) y ε_2^* (ecuación IV.70), donde nuevamente se observa que el $\varepsilon_2^{\text{max}}$ disminuye considerablemente al emplear $(\pi_A)^{\text{obs}}$ como referencia.

Observando las Tablas IV.5 y 6, el error máximo en la estimación de $(\pi)^{\text{obs}}$ resulta inferior al 0.2% si se usa el modelo 1D-DV, y de hasta un 7 % si se utiliza modelo 1D-CG (independientemente del criterio utilizado para fijar el parámetro σ).

Los resultados de las Tablas IV.3-6 demuestran que el modelo 1D-DV permite alcanzar una precisión completamente aceptable para el rango completo de módulos de Thiele ya que es capaz de predecir la velocidad de reacción efectiva con un error máximo del orden del 1%.

Tabla IV.6: Error máximo ($\varepsilon_2^{\text{max}} / \varepsilon_2^{*\text{max}}$) en la predicción de la velocidad observada de la reacción 2 ($(\pi_2)^{\text{obs}}$) usando aproximaciones 1D para partículas comerciales (altura infinita) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S} = 0$

Modelo	Pastilla [$\varepsilon_2^{\text{max}} / \varepsilon_2^{*\text{max}}$]		
	4-agujeros	Trilobular	7- agujeros triangulares
1D-DV	0.1/0.03	0.3/0.2	0.2/0.1
1D-CG γ	6.2/3.5	0.3/0.1	4.4/2.6
1D-CG Γ	21.7/4.1	0.5/0.2	13.7/2.0

El modelo 1D-CG puede resultar adecuado para predecir las velocidades de reacción efectivas de algunas formas de pastillas catalíticas, como la trilobular. No obstante, la posibilidad de utilizar este modelo requiere de un análisis previo para la pastilla específica, a menos que se acepten errores de hasta el 7%.

En ambos casos, los errores máximos se presentan para valores intermedios de ϕ_1 y/o ϕ_2 (entre 0.5 y 2). En la Figura IV.2 se muestran los valores de $(\pi_2)^{\text{obs}}/\pi_{1,S}$ vs. ϕ para la pastilla de 4-agujeros con altura infinita ($h=1$) y el sistema de reacciones isotérmicas en serie de primer orden. El modelo 1D-DV reproduce adecuadamente la curva completa correspondiente a los resultados obtenidos para la pastilla real. El modelo 1D-CG no solamente introduce diferencias en la región de valores intermedios de ϕ , sino que además los errores se propagan a altos valores de ϕ (en el caso de 1D-CG γ , curva en color rojo) o a bajos valores (en el caso de 1D-CG Γ , curva en color azul), de acuerdo con el criterio adoptado para ajustar el valor de σ .

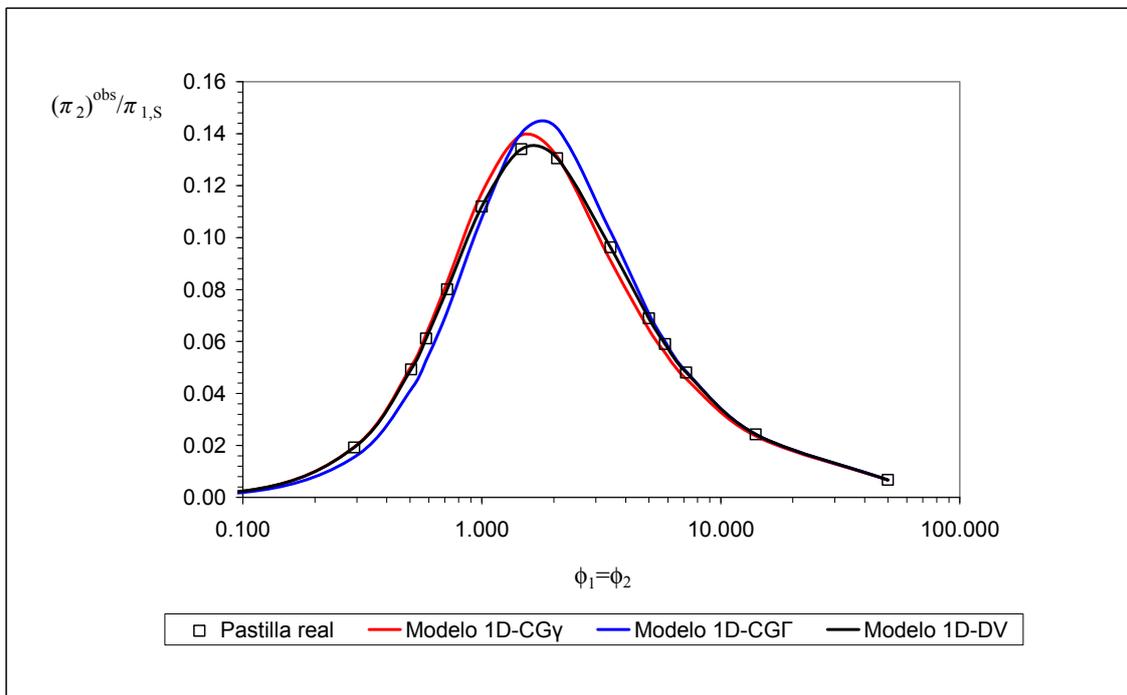


Figura IV.2: $(\pi_2)^{\text{obs}}/\pi_{1,S}$ vs. $\phi_1 = \phi_2$ para la pastilla de 4-agujeros ($h=1$) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S} = 0$

Se consideraron adicionalmente dos casos en los cuales $C_{B,S} \neq 0$ ($C_{B,S}$ [mol/l] = 0.5 y 1), manteniéndose $C_{A,S} = 1$ mol/l, para la pastilla de 4-agujeros con $h=1$. Se eligió esta pastilla ya que fue la que presentó los mayores errores para $C_{B,S} = 0$.

En la Tabla IV.7 se muestran los valores de ε^{max} obtenidos para estos casos. Ambos modelos resultan adecuados para estimar $(\pi_1)^{\text{obs}}$ y $(\pi_2)^{\text{obs}}$. Sin embargo, se puede advertir que aparecen errores muy elevados al calcular $(\pi_B)^{\text{obs}}$, del orden del 10 % para el modelo 1D-DV y mayores a 20 % para el 1D-CG. Se detectó que estos valores corresponden a los casos en los cuales $(\pi_B)^{\text{obs}} \rightarrow 0$ (es decir, $(\pi_1)^{\text{obs}} \approx (\pi_2)^{\text{obs}}$) y son el resultado de estar tomando como referencia a π_B , la cual tiene un valor muy pequeño y hace que $\varepsilon_B^{\text{max}}$ se vea magnificado.

Tabla IV.7: Error máximo ($\varepsilon_1^{\max} / \varepsilon_2^{\max} / \varepsilon_B^{\max}$) en la predicción de las velocidades observadas usando aproximaciones 1D para la pastilla de 4-agujeros (altura infinita) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S}$ [mol/l] = 0.5 y 1

Modelo	[$\varepsilon_1^{\max} / \varepsilon_2^{\max} / \varepsilon_B^{\max}$]	
	$C_{B,S}=0.5$ mol/l	$C_{B,S}=1.0$ mol/l
1D-DV	0.03/0.05/9.1	0.03/0.03/0.1
1D-CG γ	3.6/5.0/>20	3.5/4.4/6.2
1D-CG Γ	4.3/6.3/>20	4.1/4.1/>20

En la Figura IV.3 se muestra ε_B para el modelo 1D-CG γ en función de la relación $(\pi_2)^{\text{obs}}/(\pi_1)^{\text{obs}}$ para la pastilla de 4-agujeros ($h=1$) con $C_{A,S} = 1$ mol/l y $C_{B,S} = 0.5$ mol/l, donde se puede visualizar que el error aumenta abruptamente cuando $(\pi_2)^{\text{obs}}/(\pi_1)^{\text{obs}} \rightarrow 1$.

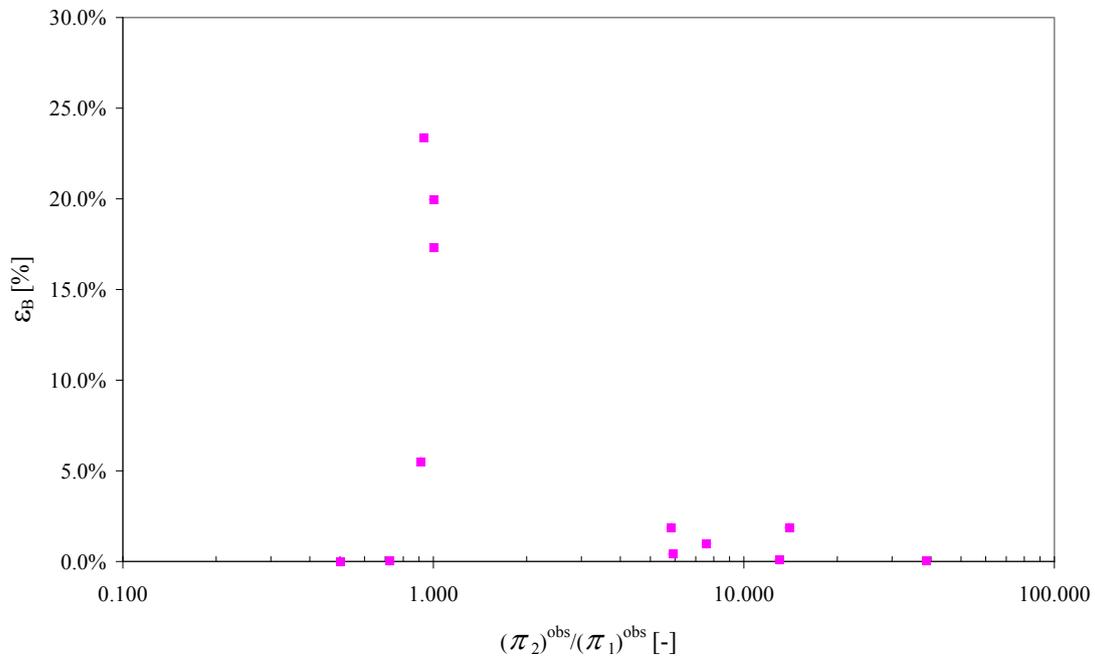


Figura IV.3: ε_B vs. $(\pi_2)^{\text{obs}}/(\pi_1)^{\text{obs}}$ para la pastilla de 4-agujeros ($h=1$) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S} = 0.5$ mol/l

Claramente, en situaciones como las analizadas para las cuales $(\pi_B)^{\text{obs}} \rightarrow 0$, los modelos permiten estimar con razonable certidumbre $(\pi_2)^{\text{obs}}$ y $(\pi_1)^{\text{obs}}$ (errores despreciables para el modelo 1D-DV e inferiores al 6.3% para el 1D-CG, de acuerdo a la Tabla IV.7). Simultáneamente la predicción de $(\pi_B)^{\text{obs}}$ en estos casos no resulta de significación, en virtud de su extremadamente bajo valor, y por ende no debe ser considerada para valorar la *performance* de los modelos en cuestión.

Si bien de los valores de los errores presentados en las Tablas IV.5 y IV.7 no se desprende cual es el comportamiento del mismo cuando se aumenta la concentración de B en la superficie, se puede demostrar matemáticamente que al hacerlo los errores no pueden resultar mayores que para el caso de $C_{B,S}=0$ como se muestra a continuación.

Planteamos los balances de materia para la pastilla real 3D reemplazando en las ecuaciones (IV.63a-c), las expresiones de las velocidades netas de consumo correspondientes a este caso de aplicación (sección IV.5.1):

$$D_A \mathcal{L}(C_A) = -\ell^2 k_1 C_A \quad (\text{IV.71a})$$

$$C_A = C_{A,S}, \quad \text{sobre } S_p \quad (\text{IV.71b})$$

$$D_B \mathcal{L}(C_B) = \ell^2 (k_1 C_A - k_2 C_B) \quad (\text{IV.72a})$$

$$C_B = C_{B,S}, \quad \text{sobre } S_p \quad (\text{IV.72b})$$

Proponemos la siguiente transformación para C_B

$$C_B = C_{B1} + C_{B2} \quad (\text{IV.73})$$

siendo las concentraciones sobre la superficie de la pastilla para las especies ficticias B1 y B2: $C_{B1,S}=0$ y $C_{B2,S}=C_{B,S}$.

Introduciendo (IV.73) en el balance para la especie B en la pastilla real 3D (ecuación IV.72a) resulta:

$$D_B [\mathcal{L}(C_{B1}) + \mathcal{L}(C_{B2})] = \ell^2 [k_1 C_A - k_2 (C_{B1} + C_{B2})] \quad (\text{IV.74})$$

que puede escribirse como:

$$D_B \mathcal{L}(C_{B1}) = \ell^2 [k_1 C_A - k_2 C_{B1}] \quad (\text{IV.75a})$$

$$C_A = C_{A,S}; C_{B1}=0 \quad \text{sobre } S_p \quad (\text{IV.75b})$$

$$D_B \mathcal{L}(C_{B2}) = -\ell^2 k_2 C_{B2} \quad (\text{IV.76a})$$

$$C_{B2} = C_{B,S} \quad \text{sobre } S_p \quad (\text{IV.76b})$$

El sistema a resolver resulta el dado por las ecuaciones (IV.71a y b), (IV.75a y b) y (IV.76a y b). Una vez resuelto el sistema obtengo C_B de (IV.73). Observando dicho sistema de ecuaciones se concluye que está compuesto por el sistema de ecuaciones resuelto para reacciones en serie de primer orden con $C_{B,S}=0$ (ecuaciones IV.71a-b y IV.75a-b) más el balance correspondiente a una única reacción de primer orden isotérmica (ecuaciones IV.76a-b). Por lo tanto la precisión alcanzada no debe ser inferior a la obtenida para el sistema de reacciones en serie de primer orden con $C_{B,S}=0$ (ya que se tenía un error menor para el caso de una única reacción de primer orden isotérmica).

En la Tabla IV.8 se comparan los errores obtenidos para $C_{B,S}=0$ y $C_{B,S}=0.5$ mol/l con $(\pi_2)^{\text{obs}}/(\pi_1)^{\text{obs}}=0.5$, donde se puede comprobar que al aumentar $C_{B,S}$ no sólo no se supera el error obtenido para $C_{B,S}=0$, sino que resulta inferior. La misma conclusión se obtiene para $C_{B,S} = 1$ mol/l.

Tabla IV.8: Error ($\varepsilon_1/\varepsilon_2/\varepsilon_B$) en la predicción de las velocidades observadas usando aproximaciones 1D para la pastilla de 4-agujeros ($h=1$) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S}$ [mol/l] = 0 y 0.5, $(\pi_2)^{obs}/(\pi_1)^{obs}=0.5$

Modelo	[$\varepsilon_1/\varepsilon_2/\varepsilon_B$]	
	$C_{B,S}=0$ mol/l	$C_{B,S}=0.5$ mol/l
1D-DV	0.03/0.03/0.1	0.0/0.0/0.0
1D-CG γ	3.5/3.1/0.4	0.03/0.03/0.03
1D-CG Γ	0.7/1.3/0.6	0.1/0.1/0.2

IV.6 CASO DE APLICACIÓN 2: HIDROGENACIÓN SELECTIVA

IV.6.1 Aspectos generales del proceso de Hidrogenación Selectiva

La tecnología 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 n-butenos como monómeros en la producción de polibutenos y al empleo de 1-buteno como comonomero 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.

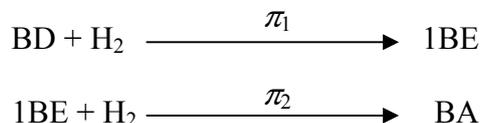
En la Argentina, YPF posee dos procesos de hidrogenación selectiva en su Polo de Ensenada y un tercero en Luján de Cuyo, Mendoza. Uno de los procesos de Ensenada está destinado a la obtención de una corriente de butenos (lineales e isobuteno) para poliisobutileno y el otro a la obtención de 1-buteno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

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 5 % de acetilénicos y 1,3 butadieno. Por lo tanto, la corriente a tratar siempre presenta mayor cantidad de 1-buteno que de 1,3-butadieno.

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

Se seleccionó este caso porque resulta de interés práctico ya que existen fuertes efectos de inhibición de uno de los componentes (el 1,3- butadieno).

Para este análisis se utilizó el siguiente esquema de reacciones simplificado ($A \equiv BD$, $B \equiv 1BE$, $C \equiv BA$ y $D \equiv H_2$ en el esquema general planteado en las ecuaciones IV.61a y b):



donde: BD: 1,3- butadieno
 1BE: 1-buteno
 BA: n-butano

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 esquelética del mismo. Por otra parte, en ciertos procesos el isobuteno es eliminado previamente a través de la producción de MTBE.

Como se puede observar, la especie 1,3-butadieno, puede “a priori” hidrogenarse irreversiblemente para producir 1-buteno, reacción identificada como r_1 , mientras que el 1-buteno generado (más el que puede venir como impureza con la corriente de 1,3-butadieno), puede producir de su hidrogenación irreversible butano, reacción r_2 .

No se consideraron las reacciones de isomerización del 1BE, ya que a los efectos de analizar el sistema una reacción de consumo de 1BE.

De la información disponible en el grupo de trabajo (Bressa, 2001; Ardiaca, 2002) se cuenta con los mecanismos de reacción para este sistema y sus expresiones cinéticas completas asociadas. Para el análisis llevado a cabo en esta tesis se emplearon las siguientes expresiones simplificadas para π_1 y π_2 :

$$\pi_1 = \frac{\left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) k_1 C_{BD}}{\left(\frac{C_T}{K_{ad}^{1BE}} \right) + \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) C_{BD} + C_{1BE}}$$

$$\pi_2 = \frac{k_2 C_{1BE}}{\left(\frac{C_T}{K_{ad}^{1BE}} \right) + \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) C_{BD} + C_{1BE}}$$

donde:

K_{ad}^{BD} y K_{ad}^{1BE} son las constantes de equilibrio de adsorción-desorción del 1,3-butadieno y 1-buteno, respectivamente

k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de las reacciones 1 y 2, respectivamente

C_{BD} y C_{1BE} son las concentraciones de 1,3-butadieno y 1-buteno en fase líquida, respectivamente

C_T es la concentración total de la corriente.

El H_2 no aparece explícitamente en las expresiones de las velocidades de reacción, ya que se encuentra normalmente en exceso.

Para las concentraciones más altas de 1,3-butadieno (en general $C_T/K_{ad}^{1BE} \ll 1$) las expresiones anteriores tomarán la forma:

$$\pi_1 = \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) k_1 \quad ; \quad \pi_2 = \left(\frac{K_{ad}^{1BE}}{K_{ad}^{BD}} \right) k_2 \frac{C_{1BE}}{C_{BD}}$$

surgiendo un orden cero para la reacción 1.

En cambio, para concentraciones de 1-buteno elevadas y de 1,3-butadieno muy pequeñas, las expresiones anteriores resultarán:

$$\pi_1 = \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) k_1 \frac{C_{BD}}{C_{1BE}} \quad ; \quad \pi_2 = k_2$$

surgiendo un orden cero para la reacción 2. Este caso es el que se presenta en la práctica al finalizar el proceso de purificación.

Las expresiones para las velocidades de consumo de BD, 1BE y BA; π_{BD} , π_{1BE} y π_{BA} (ecuaciones IV.62a, b y c) pueden escribirse:

$$\pi_{BD} = \frac{\left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) k_1 C_{BD}}{\left(\frac{C_T}{K_{ad}^{1BE}} \right) + \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) C_{BD} + C_{1BE}}$$

$$\pi_{1BE} = \frac{k_2 C_{1BE} - \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) k_1 C_{BD}}{\left(\frac{C_T}{K_{ad}^{1BE}} \right) + \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) C_{BD} + C_{1BE}}$$

$$\pi_{BA} = \frac{-k_2 C_{1BE}}{\left(\frac{C_T}{K_{ad}^{1BE}} \right) + \left(\frac{K_{ad}^{BD}}{K_{ad}^{1BE}} \right) C_{BD} + C_{1BE}}$$

IV.6.2 Resultados obtenidos

En virtud de lo discutido en la sección IV.6.1 y buscando darle generalidad a este estudio, se tomaron los siguientes valores para los parámetros anteriores:

$$C_T/K_{ad}^{1BE} \approx 10^{-4}$$

$$K_{ad}^{BD}/K_{ad}^{1BE} = 5 - 1000$$

$$k_1 / k_2 = 1$$

$$D_{BD} / D_{1BE} \approx 1$$

$$C_{BD,S} [\text{mol/l}] = 0.01 - 0.05$$

$$C_{1BE,S} [\text{mol/l}] = 0 - 0.2$$

A partir de la información experimental disponible y teniendo en cuenta que estos parámetros no son los más relevantes, se decidió adoptar $k_1 = k_2$.

De acuerdo a los distintos valores de K_{ad}^{BD}/K_{ad}^{1BE} , $C_{BD,S}$ y $C_{1BE,S}$ los rangos de ϕ_j cubiertos fueron: $0.6 < \phi_1 < 20.7$ y $0.02 < \phi_2 < 9.25$. Los mayores errores se obtuvieron para $K_{ad}^{BD}/K_{ad}^{1BE} = 1000$ y no se observó un efecto importante cuando se varió la concentración en la superficie para el BD y el 1BE.

En la Figura IV.4 se muestran los perfiles de concentración obtenidos (para el BD y el 1BE se encuentran adimensionalizados con las concentraciones de los mismos en la superficie) con el modelo 1D-DV, para distintos valores de ϕ_1 y ϕ_2 y empleando los parámetros correspondientes a la geometría trilobular. En la Figura IV.5 se muestran los correspondientes perfiles de las velocidades de consumo de las distintas especies (adimensionalizados con la velocidad de consumo de BD en la superficie).

Las Figuras IV.4a y IV.5a, correspondientes a altos valores de ϕ , reflejan que el 1-buteno recién comienza a reaccionar cuando se agotó el 1,3-butadieno (indicado con la línea punteada). Esto se observa claramente en la Figura IV.5a y también en el cambio de pendiente que presenta el perfil de concentración de 1BE (curva rosa) de la Figura IV.4a luego de la línea punteada, ya que a la izquierda de dicha línea sólo se tiene el flujo por difusión. Además en la Figura IV.5a se observa una línea horizontal para π_{1BE} desde $x \approx 0.1$ hasta $x \approx 0.3$, correspondiente a la presencia del orden cero de reacción para π_2 . En las Figuras IV.4b y IV.5b, correspondiente a valores intermedios de ϕ , se observa que el 1-buteno primero se produce a partir de la reacción 1 y que comienza a consumirse por medio de la reacción 2 una vez que se agotó el 1,3-butadieno. Mientras que en las Figuras IV.4c y IV.5c, puede verse al 1-buteno comportándose únicamente como producto de reacción, ya que al no consumirse el 1,3-butadieno, la adsorción del 1-buteno está inhibida.

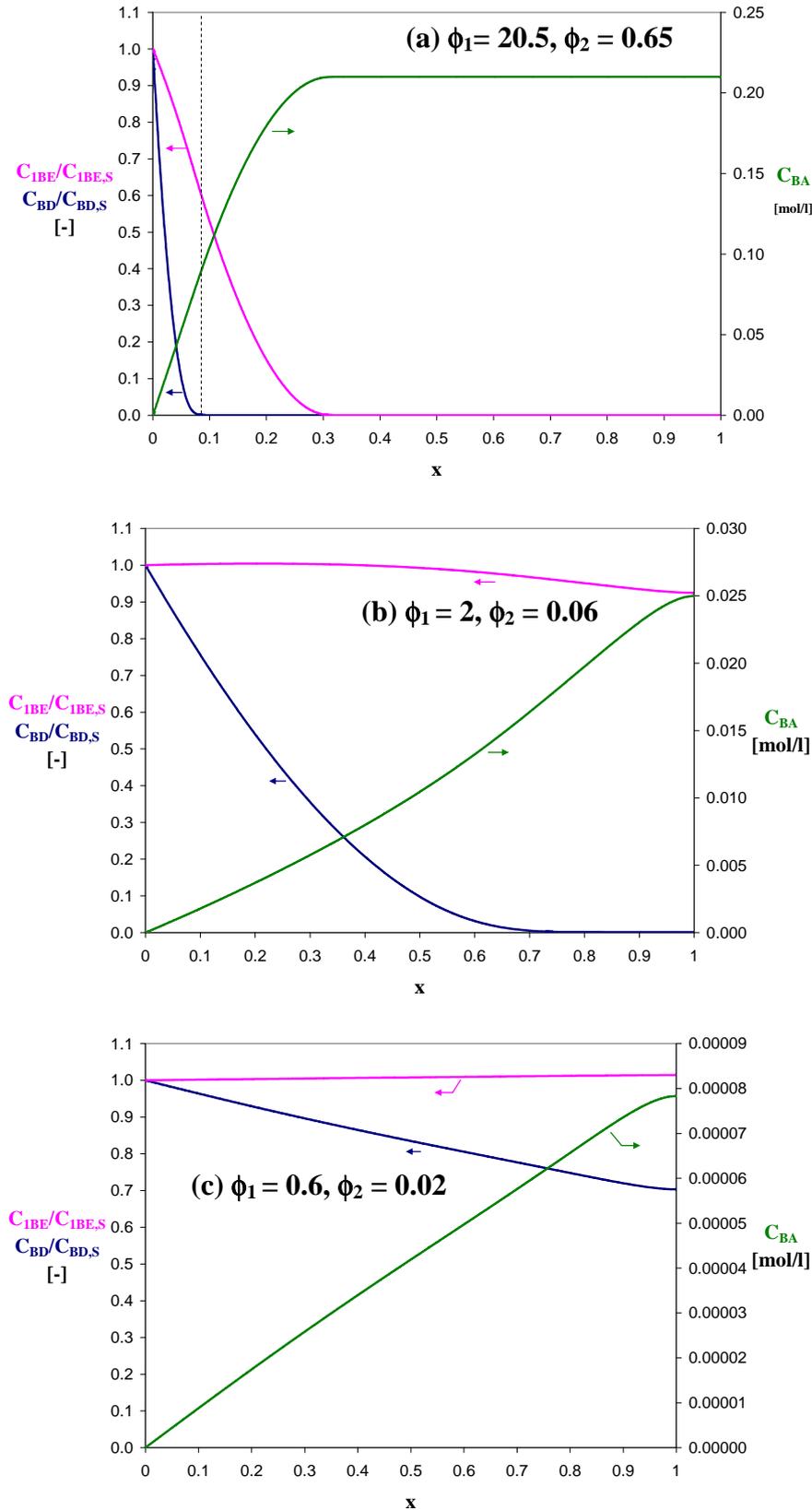


Figura IV.4: Perfiles de concentración obtenidos para el sistema de hidrogenación selectiva usando la aproximación 1D-DV para la pastilla trilobular ($h=1$) con $C_{BD,S}=0.01$, $C_{1BE,S}=0.2$ y $K_{ad}^{BD}/K_{ad}^{1BE}=1000$

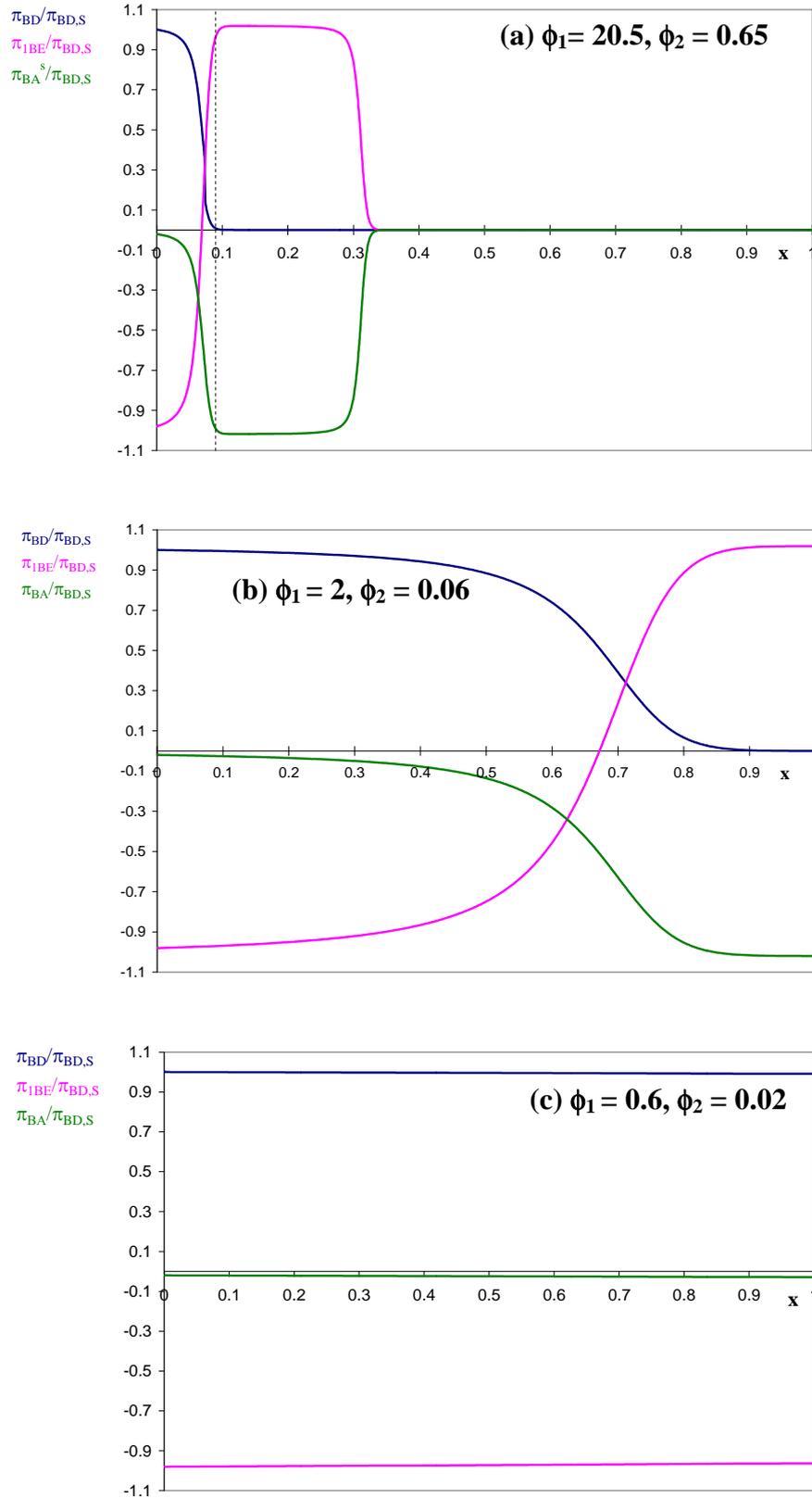


Figura IV.5: Perfiles de velocidad de consumo de las especies para el sistema de hidrogenación selectiva usando la aproximación 1D-DV para la pastilla trilobular ($h=1$) con $C_{BD,S}=0.01$, $C_{IBE,S}=0.2$ y $K_{ad}^{BD}/K_{ad}^{IBE}=1000$

En la Tabla IV.9 se muestran los valores de ε^{\max} obtenidos empleando los modelos 1D para tres de las pastillas cuyas dimensiones se muestran en la Tabla IV.1 (y para $h=1$, ya que como se mencionó en la sección IV.4 fue la única longitud analizada con este esquema cinético), $C_{BD,S}=0.01$ mol/l, $C_{1BE,S}=0.2$ mol/l y $K_{ad}^{BD}/K_{ad}^{1BE}=1000$. Se puede advertir que el error máximo en la estimación de $(\pi)^{obs}$ resulta, en general, inferior al 1.3% si se usa el modelo 1D-DV, mientras que el modelo 1D-CG puede conducir a valores de ε^{\max} de hasta 12% (independientemente del criterio utilizado para fijar el parámetro σ).

Al igual que para las cinéticas en serie de primer orden, se puede observar en la Tabla IV.9 que el modelo 1D-CG puede resultar adecuado para predecir las velocidades de reacción efectivas de algunas formas de pastillas catalíticas (la trilobular). No obstante, la posibilidad de utilizar este modelo requiere de un análisis para la pastilla específica.

Del mismo modo que para el caso de aplicación 1, los errores máximos se dan para valores intermedios de ϕ_1 y/o ϕ_2 (del orden de 1-5).

También puede observarse en la Tabla IV.9 que en todos los casos ε_B^{\max} aparece como el mayor de los tres errores. Esto se debe, como se mencionó en la sección IV.5.2, a que estos valores resultan cuando $(\pi_B)^{obs} \rightarrow 0$ (es decir, $(\pi_1)^{obs} \approx (\pi_2)^{obs}$), situación que no resulta de significación para valorar la capacidad predictiva de los modelos.

Tabla IV.9: Error máximo ($\varepsilon_1^{\max}/\varepsilon_{1BE}^{\max}/\varepsilon_2^{\max}$) en la predicción de las velocidades observadas usando aproximaciones 1D para el sistema de hidrogenación selectiva con $C_{BD,S}=0.01$ mol/l, $C_{1BE,S}=0.2$ mol/l y $K_{ad}^{BD}/K_{ad}^{1BE}=1000$ y para partículas comerciales de altura infinita

Modelo	Pastilla [$\varepsilon_1^{\max}/\varepsilon_2^{\max}/\varepsilon_{1BE}^{\max}$]		
	4-agujeros	Trilobular	7- agujeros triangulares
1D-DV	0.5/1.0/1.9	0.8/1.3/5.0	0.1/0.4/0.4
1D-CG γ	5.8/11.8/22.7	0.2/0.4/0.9	5.3/12.0/19.9
1D-CG Γ	5.2/10.8/20.5	0.3/0.6/1.1	1.6/3.8/5.6

IV.7 CONCLUSIONES

En este Capítulo se desarrolló en primer lugar la formulación correspondiente a los balances de materia en una pastilla catalítica para el caso de sistemas de reacciones múltiples lineales, llegándose a la conclusión de que el parámetro Γ para cada una de las reacciones coincide con el de una única reacción de primer orden. Los parámetros γ y β son estrictamente geométricos, por lo tanto no dependen de la expresión cinética y serán los mismos para una dada pastilla independientemente del número de reacciones involucrado.

Luego se emplearon dos modelos diferentes para aproximar el comportamiento de pastillas de catalizador 3D y sistemas de reacciones múltiples: el del Cilindro Generalizado (1D-CG) y el de Difusividad Variable (1D-DV). Los parámetros de ambos modelos fueron obtenidos haciendo que los mismos repliquen el comportamiento de la

pastilla real 3D a altas y bajas velocidades de reacción (es decir, altos y bajos módulos de Thiele, ϕ).

Se analizó la capacidad predictiva de ambos modelos para un conjunto de pastillas catalíticas con múltiples agujeros internos ya que estas presentaban los mayores errores cuando se utilizaron aproximaciones 1D para una única reacción.

Se pudo observar que el modelo 1D-CG arroja errores en la estimación de la velocidad efectiva de las reacciones de hasta el 7% para el sistema más simple (reacciones isotérmicas en serie de primer orden) y de hasta el 12% para el sistema más complejo (hidrogenación selectiva), independientemente del criterio utilizado para fijar su parámetro. Por lo tanto, se llega a la conclusión de que no puede recomendarse el uso generalizado del mismo para sistemas de reacciones múltiples.

Por el contrario, el modelo 1D-DV presenta una precisión completamente adecuada para los casos de reacciones múltiples analizados con un nivel máximo de error en el orden del 2%. Por lo tanto, el modelo 1D-DV se muestra como mucho más robusto para trabajar con sistemas de reacciones múltiples.

Los errores máximos para ambos modelos se producen siempre a valores intermedios de ϕ .

Apéndice A

Funciones de Matrices

Apéndice A. Funciones de Matrices

A.1. INTRODUCCIÓN

En el presente Apéndice se presentan las definiciones y propiedades de las funciones de matrices necesarias para el desarrollo del Capítulo IV

A.2. AUTOVALORES Y AUTOVECTORES DE UNA MATRIZ

Sea $\underline{X} \neq 0$ un vector fila de n componentes y \underline{X}^T el vector columna obtenido al trasponer \underline{X} . Sea \mathbf{B} una matriz cuadrada ($n \times n$). Decimos que β es un autovalor de \mathbf{B} si existe un vector columna $\underline{X}^T \neq 0$ tal que:

$$\mathbf{B} \underline{X}^T = \beta \underline{X}^T$$

El vector \underline{X}^T se denomina autovector asociado al autovalor β .

A.3. FUNCIÓN DE MATRIZ

Para una función escalar $f(x)$ de un escalar x , la correspondiente función matricial de una matriz \mathbf{B} cuadrada de coeficientes reales o complejos se indica con $f(\mathbf{B})$ [el resultado tiene la misma dimensión que \mathbf{B}].

A.4. DEFINICIÓN DE ÍNDICE

Si el número de autovalores β_i distintos (genéricamente complejos) de la matriz \mathbf{B} es k , $1 \leq i \leq k$, y cada uno de ellos posee r_i autovectores linealmente independientes, por lo tanto existen $\delta = r_1 + r_2 + \dots + r_k$ autovectores linealmente independientes. Si la multiplicidad de β_i es m_i , deberá cumplirse que $1 \leq r_i \leq m_i$. Puesto que $n = m_1 + m_2 + \dots + m_k$, resulta $k \leq \delta \leq n$.

El *índice* de un autovalor β_i , que indicaremos con d_i , se encuentra asociado con la multiplicidad, m_i , y el número de autovectores linealmente independientes, r_i . Por ejemplo:

$$\text{Si } m_i = r_i = 1, \quad d_i = 1$$

$$\text{Si } m_i = r_i = 2, \quad d_i = 1$$

Si	$m_i = 2$ y $r_i = 1$,	$d_i = 2$
Si	$m_i = r_i = 3$,	$d_i = 1$
Si	$m_i = 3$ y $r_i = 2$,	$d_i = 2$
Si	$m_i = 3$ y $r_i = 1$,	$d_i = 3$

De lo anterior se puede inferir que:

Si	$r_i = m_i$,	$d_i = 1$
Si	$r_i = m_i - 1$,	$d_i = 2$
Si	$r_i = 1$,	$m_i = d_i$

En general solo podremos acotar d_i con los elementos antedichos. Si fuera necesario especificar d_i en un caso general puede seguirse el procedimiento generalizado mencionado por Kahan (2000).

Los casos de multiplicidad superior a 3 no son frecuentemente encontrados en los sistemas con reacción química, por lo cual no serán analizados en este trabajo.

A.5. DEFINICIÓN DE ESPECTRO DE UNA MATRIZ

Se dice que una función $g(z)$, con z escalar; está *definida sobre el espectro de una matriz \mathbf{B}* si $g^{(m)}(\beta_i)$ está definido para $(i=1, \dots, k)$ y $(m=0, \dots, d_i-1)$, siendo $g^{(m)} = d^m g / dz^m$, β_i uno de los k autovalores distintos de \mathbf{B} y d_i el índice de β_i .

A.6. DEFINICIÓN DE ESPACIO NULO DE UNA MATRIZ

Sea \mathbf{B} una matriz de $n \times m$, se define el espacio nulo de \mathbf{B} como el vector $\underline{\mathbf{X}}$ que verifica:

$$\mathbf{B} \underline{\mathbf{X}} = \underline{\mathbf{0}}$$

donde $\underline{\mathbf{0}}$ es el vector nulo.

A.7. PROPIEDADES DE LAS FUNCIONES DE MATRICES

1. *Conmutación*: Si las matrices \mathbf{Z} y \mathbf{B} conmutan, es decir que $\mathbf{ZB} = \mathbf{BZ}$, se cumple que

$$\mathbf{Z} f(\mathbf{B}) = f(\mathbf{B}) \mathbf{Z}$$

donde \mathbf{Z} es una matriz cuadrada de la misma dimensión de \mathbf{B} .

[en particular, se cumple siempre que $\mathbf{B} f(\mathbf{B}) = f(\mathbf{B}) \mathbf{B}$].

2. *Producto con un escalar*: Si hacemos $\mathbf{A} = t \mathbf{B}$, con t que es una función escalar, se verifica que:

$$d f(t\mathbf{B})/dt = \mathbf{B} f'(t\mathbf{B})$$

3. *Adición*: Si $F(x) = g(x) + f(x)$, se verifica que:

$$F(\mathbf{B}) = g(\mathbf{B}) + f(\mathbf{B})$$

4. *Producto conmutable*: Si $F(x) = g(x) f(x)$, se cumple que:

$$F(\mathbf{B}) = g(\mathbf{B}) f(\mathbf{B}) = f(\mathbf{B}) g(\mathbf{B})$$

5. *Función de función*: Si $F(x) = f(g(x))$, se verifica que:

$$F(\mathbf{B}) = f(g(\mathbf{B}))$$

6. *Autovalores*: Si β_i son los autovalores de la matriz \mathbf{B} , se puede demostrar que $\alpha_i = f(\beta_i)$ son los autovalores de $\mathbf{A} = f(\mathbf{B})$, manteniendo cada α_i la misma multiplicidad que el correspondiente β_i .

7. Sea una función escalar $Q(z)$ (no necesariamente un polinomio) definida sobre el espectro de $\mathbf{A} \in \mathbb{C}^{n \times n}$ y nula sobre tal espectro. Luego, $Q(\mathbf{A}) = \mathbf{0}$ (Lancaster y Tismenetsky, 1985; Higham, 2013).

Ejemplo: A partir de la identidad trigonométrica $\sin^2(z) + \cos^2(z) = 1$ se puede expresar $Q(z) = \sin^2(z) + \cos^2(z) - 1 = 0$. Haciendo uso de la propiedad mencionada recientemente resultará $Q(\mathbf{A}) = \sin^2(\mathbf{A}) + \cos^2(\mathbf{A}) - \mathbf{I} = \mathbf{0}$, es decir, $\sin^2(\mathbf{A}) + \cos^2(\mathbf{A}) = \mathbf{I}$.

Estas propiedades permiten, a partir de la expresión de $f(x)$, expresar la función $f(\mathbf{B})$ por sustitución de x por \mathbf{B} y para calcular $f(\mathbf{B})$ llevar a cabo la cadena de operaciones de manera análoga a lo que se realiza para calcular $f(x)$.

Ejemplo: si $f(x) = x^2 + x \ln(\cos(x))$, se expresa $f(\mathbf{B}) = \mathbf{B}^2 + \mathbf{B} \ln(\cos(\mathbf{B}))$, lo cual implica que es válido llevar a cabo las operaciones $\mathbf{B}\mathbf{C} = \mathbf{B}^2$ (propiedad 4); $\mathbf{L} = \ln(\cos(\mathbf{B}))$ (propiedad 5), $f(\mathbf{B}) = \mathbf{B}\mathbf{C} + \mathbf{B}\mathbf{L}$ (propiedades 3 y 4).

A.8. FORMA DE HERMITE PARA UNA FUNCIÓN DE MATRIZ

La función $f(\mathbf{B})$ puede expresarse como un polinomio finito de la matriz \mathbf{B} . Consideremos una dada función $f(x)$ y la correspondiente función $f(\mathbf{B})$, que resulta determinada a partir de los conjuntos de valores denominado espectro de \mathbf{B} $\{f(\beta_i), f'(\beta_i), \dots, f^{(d_i-1)}(\beta_i)\}$, $1 \leq i \leq k$, siendo β_i un autovalor de \mathbf{B} y d_i su índice

El polinomio de Hermite $\mathcal{H}(\mathbf{B})$ es el polinomio de menor orden que satisface el espectro de \mathbf{B} :

$$f(\mathbf{B}) = \mathcal{H}(\mathbf{B}) = \sum_{i=1}^k H_i(\mathbf{B}) \left\{ f(\beta_i) + f'(\beta_i)(\mathbf{B} - \beta_i \mathbf{I}) + \dots + \frac{f^{(d_i-1)}(\beta_i)}{(d_i-1)!} (\mathbf{B} - \beta_i \mathbf{I})^{d_i-1} \right\}$$

donde: $H_i(\mathbf{B}) = L_i(\mathbf{B}) \mathbf{A}_{d_i-1}^i$

$$\text{con } L_i(\mathbf{B}) = \prod_{j=1, j \neq i}^k \left(\frac{\mathbf{B} - \beta_j \mathbf{I}}{\beta_i - \beta_j} \right)^{d_j}$$

$$\mathbf{A}_0^i = \mathbf{I}$$

$$\mathbf{A}_1^i = \mathbf{A}_0^i - L_i'(\beta_i)(\mathbf{B} - \beta_i \mathbf{I})$$

$$\mathbf{A}_2^i = \mathbf{A}_1^i - \left[\frac{1}{2} L_i''(\beta_i) - (L_i'(\beta_i))^2 \right] (\mathbf{B} - \beta_i \mathbf{I})^2$$

$$\mathbf{A}_3^i = \mathbf{A}_2^i - \left[\frac{1}{3!} L_i'''(\beta_i) - L_i'(\beta_i) L_i''(\beta_i) + (L_i'(\beta_i))^3 \right] (\mathbf{B} - \beta_i \mathbf{I})^3, \text{ etc.}$$

Se incluyeron solamente las expresiones de los términos $\mathbf{A}_{d_i-1}^i$ hasta $d_i=4$, ya que como se mencionó en la sección A.3 los casos de multiplicidad superior a 3 no son frecuentemente encontrados en los sistemas con reacción química. Los términos de orden superior pueden consultarse en Lancaster y Tismenetsky (1985).

Cabe aclarar que la forma de Hermite no es la única disponible para expresar funciones de matrices, también pueden emplearse por ejemplo la forma de MacLaurin o la de Jordan, entre otras. El hecho de que solamente se haya incluido la primera, es porque resultó la más adecuada para el desarrollo realizado en el Capítulo IV.

Nomenclatura

Parte 2

Nomenclatura – Parte 2

a	actividad catalítica, [-]
\underline{C}	vector de concentraciones, $\underline{C}=(C_1, C_2, \dots, C_n)$, [mol/ m ³]
C_A	concentración molar del reactivo A, [mol/ m ³]
$C_{A,e}$	concentración en equilibrio de la especie A en el interior del catalizador, [mol/ m ³]
$C_{A,e}^*$	concentración adimensional en equilibrio de la especie A en el interior del catalizador, $C_{A,e}/C_{A,S}$, [-]
D_i	difusividad del componente i, [m ² / s]
E	constante de Arrhenius, [J/mol]
G	solución de la ecuación (I.12b) del Capítulo I, [m ²]
\mathcal{G}	$\mathcal{G}(x) = \int_0^x \frac{1-x}{D^*(x)} dx$, [m ²]
H	altura de la pastilla, [m]
\mathcal{I}	$\mathcal{I}(Y) = 2 \int_0^Y r(Y_0) dY_0$, [-]
\mathcal{I}_1	$\mathcal{I}_1 = [\mathcal{I}(1)]^{1/2}$, [-]
\mathcal{I}_2	$\mathcal{I}_2 = \frac{1}{\mathcal{I}_1} \int_0^1 [\mathcal{I}(Y)]^{1/2} dY$, [-]
\mathcal{J}_A	$\mathcal{J}_A = \int_{C_{A,e}}^{C_{A,S}} D(C_A) dC_A$, [mol/ (m s)]
k	constante cinética
K_{ad}	constante de adsorción, [m ³ /mol]
K_{eq}	constante de equilibrio, [-]
ℓ	longitud característica, $\ell=V_p/S_p$, [m ⁻¹]
L	longitud de difusión del modelo 1D-CG y del modelo 1D-DV [m]
n_{ap}	orden de reacción aparente, $d[\ln r(Y)]/d(\ln Y)$, [-]
N_i	flujos molares, [mol/ (m ² s)]
n_s	número de regiones lisas de una geometría, [-]

n_W	número de aristas de una geometría, [-]
q	flujo de calor, [cal/(m ² s)]
r	$r=r(Y)=\pi_A(Y)/\pi_{A,S}$, [-]
\mathcal{R}	velocidad de consumo, [mol/s]
\mathbb{R}	$\mathbb{R} = \mathcal{I}_2 / \mathcal{I}_1$, [-]
R_i	radios principales de curvatura local, [m]
S_{CG}	sección transversal del cuerpo del modelo 1D-CG, [m ²]
S_N	porción sellada de la superficie externa de la pastilla catalítica inaccesible para los reactivos, [m ²]
S_P	superficie externa de la pastilla catalítica accesible a los reactivos, [m ²]
T	temperatura, [K]
V_{CG}	volumen del cuerpo del modelo 1D-CG, [m ³]
V_P	volumen de la pastilla, [m ³]
x'	coordenada geométrica del modelo 1D-DV, [m]
x	coordenada adimensional del modelo 1D-DV, $x=x'/L$, [-]
\underline{x}	vector posición, $\underline{x}=(x_1, x_2, x_3)$, [m]
Y	$Y = \frac{1}{\mathcal{I}_A} \int_{C_{A,e}}^{C_A} D(C_A) dC_A$, [-]
z'	coordenada geométrica del modelo 1D-CG, [m]
z	coordenada adimensional del modelo 1D-CG, $z=z'/L$, [-]

LETRAS GRIEGAS

α_A	número de Arrhenius, $E/(RT^s)$, [-]
β	$\beta = (\ell^4 V_P)^{-1} \int_{V_P} a G^2 dV$, [-]
β_P	número de Prater, $(-\Delta H)(D_A/\lambda_T)(C_{A,S}/T_S)$, [-]
$(-\Delta H)$	calor de reacción, [J/mol]
ε	$\varepsilon = 100 \frac{(\eta_m - \eta)}{\eta}$, [-]

ϕ	módulo de Thiele, $\phi = \ell/\lambda = \ell \left(\pi_{A,S} / \mathcal{J}_A \right)^{1/2}$, [-]
γ	$\gamma = \left(\ell^2 V_P \right)^{-1} \int_{V_P} a G dV$, [-]
Γ	$\Gamma = \ell \left[\left(Y_S \right)_{av} + \Omega_{av} \right]$, [-]
η	factor de efectividad, $\eta = \frac{1}{V_P \pi_{A,S}} \int_{S_P} N_{A,S} dS$, [-]
$\left(Y_S \right)_{av}$	$S_P^{-1} \sum_{n_S} \left[\int_{S_P} Y_S dS \right]$, [-]
κ	constante de adsorción adimensional, $K_{ad} C_{A,S}$, [-]
λ	escala global de reacción, $\lambda^2 = \mathcal{J}_A / \pi_{A,S}$, [m]
λ_S	escala local de reacción, $\lambda_S = \lambda / a_S^{1/2}$, [m]
λ_T	conductividad térmica, [W m ⁻¹ °C ⁻¹]
π	velocidad de reacción, [mol/(m ³ s)]
π	velocidad de consumo, [mol/(m ³ s)]
θ	ángulo entre regiones lisas, [°]
σ	parámetro del modelo 1D-CG, [-]
ω	$\omega(\theta) = \frac{2}{\mathcal{I}_2} \int_0^\infty \left[\frac{1}{\rho} \left(\partial Y / \partial \phi \right)_{\phi=0} + \mathcal{I}_1 \right] d\rho$, [-]
Ω_{av}	$S_P^{-1} \sum_{n_W} \left[\int_{W_k} \omega(\theta) dW \right]$, [-]

SUBÍNDICES

m	modelo
∞	correspondiente a altura infinita
asin	régimen asintótico
lim	régimen limite
low	bajas velocidades de reacción
e	equilibrio químico
S	evaluado en la superficie externa de la pastilla catalítica, S_p

Conclusiones y Perspectivas

Conclusiones y Perspectivas

Los reactores catalíticos de lecho fijo que operan procesando dos fases fluidas en cocorriente descendente (comúnmente denominados reactores *trickle-bed*-RTB) han sido objeto de estudio durante las últimas cinco décadas por tratarse de una de las unidades de reacción más empleadas en la industria de procesos en general, y en la industria de la refinación del petróleo y petroquímica en particular. No sorprende entonces encontrar una cantidad importante de trabajos en los que se han abordado distintos tópicos que hacen al diseño y a la operación de los RTB. No obstante, subyacen aún muchas cuestiones que ameritan tanto una profundización conceptual como esfuerzos destinados a mejorar la capacidad de predicción. Es en este contexto, que la presente contribución se propuso estudiar el efecto de la forma de la pastilla catalítica sobre dos fenómenos de significación que tienen lugar en el reactor: la transferencia de calor a nivel del lecho y la difusión y simultánea reacción química dentro de la pastilla catalítica.

PARTE 1: TRANSFERENCIA DE CALOR EN LECHOS RELLENOS CON FLUJO BIFÁSICO DESCENDENTE

Conclusiones

Existen en la bibliografía numerosos trabajos que describen la estructura y fluidodinámica de los RTB para relleno esférico, al tiempo que este número se reduce sustancialmente para partículas con otras geometrías. Esta diferencia se profundiza de modo sustancial cuando se analiza la bibliografía referida a la transferencia de calor en los RTB y emerge como la razón principal que motivó estos estudios.

En una primera etapa se llevó a cabo una revisión crítica sobre la bibliografía disponible para transferencia de calor en RTB, a partir de la cual se concluyó que para la interpretación de los datos experimentales se ha empleado mayoritariamente un modelo bidimensional pseudohomogéneo con dos parámetros de ajuste: la conductividad térmica efectiva radial (k_{er}) y el coeficiente de transferencia de calor en la pared (h_w). A partir de la información experimental, se generó una base de datos concienzudamente elaborada, la cual esencialmente contiene información para partículas esféricas y datos de una sola fuente para partículas cilíndricas. En todos los casos los fluidos empleados fueron agua y aire. Analizando exclusivamente los datos mayoritarios, correspondientes a esferas, los mismos se discriminaron desde el punto de vista fluidodinámico en pertenecientes al régimen de baja interacción (RBI) y al régimen de alta interacción (RAI). En general, se observó que los valores obtenidos para h_w presentan mucha mayor dispersión que los correspondientes a k_{er} . De las correlaciones disponibles en la literatura, las de Lamine y col. (1996) y la de Mariani y col. (2001) se presentan como las más adecuadas para k_{er} en RBI; mientras que para RAI sólo la de Lamine y col. (1996) provee una estimación razonable. Para h_w la correlación propuesta por Mariani y col. (2001) es la única que aparece con una consistencia razonable. Esta revisión crítica permitió verificar la marcada falencia de estudios de transferencia de calor que utilicen partículas con geometrías diferentes a la esférica, así como aquellos que empleen fluidos diferentes al agua o soluciones acuosas.

En una segunda etapa se llevó a cabo el acondicionamiento de un equipo experimental disponible en el grupo de trabajo y se desarrolló un plan de experiencias para el estudio de la transferencia de calor en un sistema del tipo *trickle-bed* relleno con partículas del tipo esférico de un tamaño, cilíndrico de dos tamaños y un catalizador comercial trilobular (geometría para la cual no se conocen trabajos previos sobre transferencia de calor en RTB). Se variaron los caudales de líquido y gas y la altura de relleno y operando en régimen de goteo (*trickle*) y pulsante alcanzándose un total 618 ensayos experimentales. La información registrada en cada ensayo consistió en: caudales de los fluidos empleados, temperatura de entrada de los mismos, temperatura de pared, distribución radial de temperatura dentro del lecho y temperatura de mezcla en taza para diferentes longitudes de lecho.

Los datos obtenidos se ajustaron, conjuntamente con información experimental correspondiente a cuatro tamaños de relleno esférico obtenida previamente por Mariani (2000) y Mariani y col. (2001) con el mismo equipo experimental. Para el ajuste se emplearon dos modelos: un modelo unidimensional pseudohomogéneo (con un parámetro de ajuste: el coeficiente global de transferencia de calor, h_T) y el modelo bidimensional pseudohomogéneo mencionado previamente.

En cuanto al modelo unidimensional pseudohomogéneo, los resultados alcanzados permitieron analizar el efecto de las variaciones de los caudales de gas y líquido y del tamaño y forma de pastilla sobre h_T y plantear una expresión para correlacionar los datos experimentales. El efecto del tamaño de partícula fue correctamente cuantificado por el diámetro equivalente definido como el diámetro de la esfera con igual relación volumen/superficie externa que la partícula, d_e , y el efecto de la forma pudo ser adecuadamente tenido en cuenta a través de la utilización de la relación de aspecto para la partícula, $\phi=d_p/L_p$. La correlación propuesta (ecuaciones IV.4a y IV.4b) incluye todos los tipos de partículas y presenta una desviación promedio de aproximadamente el 11%, resultando en consecuencia completamente adecuada para ser empleada en el rango de condiciones operativas analizado.

Para el modelo bidimensional pseudohomogéneo se estableció en primer lugar, en acuerdo con las conclusiones alcanzadas por Mariani (2000), que el mismo no es aplicable para relaciones de aspecto bajas y medianas (aproximadamente menores a quince), por lo que solo los resultados de una de las partículas cilíndricas, las más pequeñas, pueden ser analizadas empleando este modelo.

Utilizando datos experimentales propios, obtenidos en esta Tesis, para partículas no esféricas, y los de Mariani (2000) para partículas esféricas, se alcanzó una correlación única para el coeficiente de transferencia de calor en la pared, h_w . El empleo de la relación de aspecto para la partícula, ϕ , resultó esencial para poder agrupar, en una única correlación todos los resultados experimentales. La desviación promedio entre los valores medidos y predichos de h_w , resultó de aproximadamente 15 %. Se verificó que, para relaciones de aspecto similares, la resistencia a la transferencia de calor en la zona de la pared es mucho más importante para las partículas no esféricas que para las esferas, especialmente si las partículas no esféricas presentan un valor de ϕ mucho menor a uno.

Para el análisis y búsqueda de una correlación general para la conductividad térmica efectiva radial se emplearon datos propios y los de la base de datos generada a partir de información de la literatura. La expresión propuesta presenta una dependencia lineal de la conductividad con la velocidad intersticial de líquido, evaluada como la relación entre la velocidad superficial y la saturación líquida incorporándose, a través de esta última, la influencia del caudal de gas. La correlación alcanzada representa satisfactoriamente un conjunto amplio de datos experimentales, incorporando correctamente la influencia

de las variables geométricas y operativas observada experimentalmente. La desviación promedio entre los valores medidos y predichos de k_{er} , resultó de 15.6%.

Perspectivas de trabajos futuros

La posibilidad de alcanzar herramientas de mayor confiabilidad para la predicción de la capacidad de transferencia de calor en RTB requiere esfuerzos en diferentes caminos.

Por una parte, se consideran necesarios estudios experimentales adicionales, particularmente cubriendo otras geometrías de partícula, incluso otras relaciones de aspecto para algunas de las partículas estudiadas, como las trilobulares, e incluyendo otros tipos de líquido (fundamentalmente orgánicos) aún no estudiados. Simultáneamente, la presión de operación es una variable de interés por cuanto afecta la fluidodinámica del sistema y, por ende, tendrá una incidencia sobre el proceso de transferencia de calor.

Por otro lado, se debe avanzar en el empleo del modelo de dos zonas (especialmente en bajas y medias relaciones de aspecto) para partículas con geometría diferente a la esférica. A estos efectos resulta de capital importancia el conocimiento tanto de la estructura del relleno como del comportamiento fluidodinámico.

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

Conclusiones

Esta parte de la Tesis estuvo dirigida al empleo de modelos unidimensionales aproximados con el objetivo de minimizar el esfuerzo numérico requerido al tratar el problema de reacción-difusión en pastillas tridimensional con cualquier tipo de forma geométrica.

Los modelos utilizados fueron desarrollados previamente en el grupo de trabajo y se denominan: Cilindro Generalizado (1D-CG), que tiene un parámetro de ajuste, y de Difusividad Variable (1D-DV), que tiene tres parámetros de ajuste. A los fines de ajustar los parámetros asociados a cada modelo se utilizó como criterio que ambos modelos permitan replicar el comportamiento catalítico (velocidad efectiva de reacción) de la pastilla real a bajas y/o altas velocidades de reacción, caracterizados por las magnitudes γ y β , y Γ , respectivamente.

Dado que la aplicación de ambos modelos para casos que involucran una única reacción con expresiones cinéticas de tipo normal (i.e., la velocidad de reacción siempre disminuye con la disminución de la concentración de los reactivos) y una variedad de pastillas de catálogo fue analizada previamente, en la presente Tesis se planteó como objetivo explorar los límites de aplicación de los mencionados modelos unidimensionales para expresiones cinéticas con comportamiento anormal (i.e., la velocidad de reacción puede aumentar con la disminución de la concentración de los reactivos) en reacciones únicas y el caso de reacciones múltiples.

En el caso de una única reacción, se analizaron diferentes tipos de expresiones cinéticas que presentan un comportamiento anormal extendiendo el análisis hasta el límite de los estados estacionarios múltiples (reversible exotérmica de segundo orden, irreversible exotérmica de primer y segundo orden y expresiones del tipo LHHW-Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) con efectos de auto-inhibición. Para cada expresión cinética, se identificó un parámetro cuya variación permite alcanzar estados estacionarios múltiples. Para valores de dicho parámetro del 90% de su valor crítico, entendido este como el que introduce los estados múltiples, el modelo 1D-DV es capaz de predecir la velocidad de reacción efectiva con errores máximos inferiores al 10% para el rango completo de módulos de Thiele. En las mismas condiciones, el error en el que se incurre empleando el modelo 1D-CG alcanza valores que superan el 40%.

Resumiendo, se comprobó que el modelo 1D-DV resulta una aproximación adecuada para estimar las velocidades efectivas de reacciones únicas aún para los casos de expresiones cinéticas anormales en el límite de los estados estacionarios múltiples.

Los resultados anteriormente comentados constituyen una sólida base para representar el comportamiento de reacciones únicas empleando modelos 1D, no obstante, es muy frecuente en los procesos industriales encontrar sistemas de reacciones múltiples, donde no solo la evaluación de la efectividad de la pastilla, sino también la selectividad hacia el producto deseado deben ser cuantificadas. En este sentido, no hay, en nuestro conocimiento, estudios que aborden de una manera sistemática el desarrollo de herramientas que permitan aproximar las velocidades de reacción de una pastilla 2D ó 3D mediante un modelo 1D, cuando existen reacciones múltiples.

A través de un desarrollo teórico se comprobó que para una pastilla catalítica de forma cualquiera en la que se lleven a cabo múltiples reacciones con expresiones cinéticas lineales isotérmicas, el parámetro Γ , que caracteriza el comportamiento catalítico a altos módulos de Thiele, para cada una de las reacciones coincide con el de una única reacción de primer orden isotérmica. Por otra parte, los parámetros γ y β (relacionados con el comportamiento a bajos módulos de Thiele) son estrictamente geométricos y por lo tanto, no dependen de la forma de la expresión cinética. Se concluyó entonces que pueden usarse estos parámetros de la pastilla real para calcular los correspondientes parámetros de los modelos 1D-CG y 1D-DV con el mismo procedimiento que se emplea para una reacción única.

Se analizó la capacidad de los mencionados modelos 1D para aproximar el comportamiento catalítico en casos de reacciones múltiples, para lo cual se consideraron dos esquemas cinéticos: un sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas y un conjunto de reacciones que corresponden al proceso de hidrogenación selectiva de corrientes de C_4 . Con el objetivo de valorar acabadamente la capacidad predictiva de los modelos unidimensionales se seleccionaron un conjunto de formas de pastillas de catalizador de catálogo. Se comprobó que el modelo 1D-CG arroja errores en la estimación de la velocidad de reacción efectiva de hasta el 7% para el sistema más simple (reacciones isotérmicas en serie de primer orden) y de hasta el 12% para el sistema más complejo (hidrogenación selectiva), para el rango completo de módulos de Thiele. Por el contrario, el modelo 1D-DV puede ser utilizado con una precisión completamente adecuada para ambos sistemas de reacciones con un error máximo del orden de 2%.

Perspectivas de trabajos futuros

En el desarrollo de la Tesis Doctoral se abordó el caso de reacciones en serie de primer orden y un esquema simplificado de reacciones con efectos de inhibición, representativo del proceso de hidrogenación selectiva en corrientes de C₄, por lo que queda abierta la necesidad de estudiar otros esquemas de reacción, como serie-paralelo o independientes con efectos de inhibición cruzados.

Por otra parte, también resulta de interés valorar la capacidad de los modelos 1D en presencia de efectos de resistencia a la transferencia de materia externa y en el caso de sistemas de reacción en los cuales el transporte de materia y calor sea anisotrópico (hasta el presente se consideraron sólo medios isotrópicos). Cabe aclarar que la anisotropía puede aparecer como consecuencia del uso de la tecnología de extrudado para la fabricación de las pastillas de catalizador.

Dos cuestiones adicionales que resultan importantes también, es ampliar el estudio a casos donde la actividad catalítica no sea uniforme y estudiar la no uniformidad de la concentración en la superficie de la pastilla, esta última es una situación que se presenta claramente en RTB cuando el mojado externo de la pastilla no es uniforme.

Referencias bibliográficas

Referencias bibliográficas

Achenbach E., Müller M. "*Lueckengrad und Druckverlust einer Raschig-Ring-Fuellkoerperschuetzung*", Kernforschungsanlage Jilich GmbH Institut für Reaktorelemente (1986).

Al-Dahhan M.H., Larachi F., Dudukovic M.P., Laurent A., "*High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review*", Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3292-3314 (1997).

Alopaeus V., Hynynen K., Aittamaa J., "*A cellular automata model for liquid distribution in trickle bed reactors*", Chem. Eng. Sci., 61, 4930-4943 (2006)

Anadon L.D., Sederman A.J., Gladden L.F., "*Rationalising MRI, conductance and pressure drop measurements of the trickle-to-pulse transition in trickle bed*", Chem. Eng. Sci., 63, 4640-4648 (2008).

Ancheyta J., "*Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining*", New Jersey: J. Wiley & Sons Inc. (2011)

Ardiaca N.O., "*Hidrogenación catalítica de hidrocarburos insaturados en fase líquida*", Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería – UNLP, Argentina (2002).

Aris R., "*A Normalization for the Thiele Modulus*", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 4, 227-229 (1965).

Aris R., "*The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*", Oxford University Press, London (1975).

Asensio D. A., Zambon M. T., Mazza G. D., Barreto G. F., "*Heterogeneous two-region model for low-aspect ratio fixed-bed catalytic reactors. Analysis of fluid-convective contributions*", Ind. Eng. Chem. Res., 53, 3587–3605 (2014).

Attou A., Boyer C., "*Revue des Aspects Hydrodynamiques des Réacteurs Catalytiques Gaz-Liquide-Solide à Lit Fixe Arrosé*", Oil & Gas Sci. and Tech. - Revue de l'IFP, 54, 29-6 (1999).

Attou A., Ferschneider G., "*A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in a cocurrent gas-liquid packed-bed reactor*", Chemical Engineering Science, 55, 491-511 (2000).

Aydin B., Larachi F., "*Trickle bed hydrodynamics and flow regime transition at elevated temperature for a Newtonian and a non-Newtonian liquid*", Chem. Eng. Sci., 60, 6687-6701 (2005).

Babu B. V., Sastry K. K. N., “*Estimation of Heat Transfer Parameters in a Trickle-Bed Reactor using Differential Evolution and Orthogonal Collocation*”, *Comp. & Chem. Eng.*, 23, 327-339 (1999).

Babu B.V., Rao V.G., “*Thermal Resistance Models for Effective Heat Transfer Parameters in Trickle Bed Reactors*”, Proceedings of Sixth International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors (CAMURE-6) and fifth International Symposium on Multifunctional Reactors (ISMR-5), NCL-Pune, January 14-17 (2007).

Babu B.V., Shah K. J., Rao V.G., “*Lateral mixing in trickle bed reactors*” *Chemical Engineering Science*, 62, 7053 – 7059 (2007).

Bansal A., Wanchao R.K., Sharma S.K., “*Flow regime transition in a trickle bed reactor*”, *Chemical Engineering Communications* 192, 1046-1066 (2005).

Barreto G. F., Martínez, O.M., “*Prediction of Overall Heat Transfer Coefficients for the Simulation of Multitubular Catalytic Fixed Bed Reactor*”, *Trends in Heat, Mass & Momentum Transfer*, 2, 1-33 (1992).

Barreto G.F., Martínez O.M., Mariani N.J., “*Modelo Geométrico uni-dimensional equivalente para el problema de difusión-reacción en pastillas catalíticas de forma arbitraria*”, *Actas del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis en CD*, 2152-2157, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porlamar, Isla Margarita (Venezuela), 15-21 Septiembre (2002).

Bauer R., Schlünder E.U., “*Effective Radial Thermal Conductivity of Packings in Gas Flow. Part II: Thermal Conductivity of Packing Fraction without Gas Flow*”, *Int. Chem. Eng.*, 18 (2), 189-204 (1978a).

Bauer R, Schlünder E.U., “*Effective Radial Thermal Conductivity of Packings in Gas Flow. Part I: Convective Transport Coefficient*”, *Int. Chem. Eng.*; 18 (1), 181–188 (1978b)

Bazmi M., Hashemabadi S.H., Bayat H., “*CFD simulation and experimental study for two-phase flow through the trickle bed reactors, sock and dense loaded by trilobe catalysts*”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38, 391-397 (2011).

Bazmi M., Hashemabadi S.H., Bayat H., “*Extrude trilobe catalyst and loading effects on pressure drop and dynamic liquid holdup in porous media of trickle bed reactors*”, *Transport in porous media*, 99(3), 535-553 (2013).

Benyahia F., “*On the global and local structural properties of packed beds of nonequilateral cylindrical particles*”, *Particulate Science and Technology*, 14, 221-237 (1996).

Bergault I., Rajashekharam M.V., Chaudari R.V., Scheweich D., Delmas H., “*Modeling and Comparison of Acetophenone Hydrogenation in Trickle-Bed and Slurry Airlift Reactors*”, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 4033-4043 (1997).

Béttega R., Pinto Moreira M.F., Guimarães Corrêac R., Teixeira Freire J., “*Mathematical simulation of radial heat transfer in packed beds by pseudohomogeneous modeling*”, *Particuology*, 9 (2), 107-113, (2011).

Bey O., Eigenberger G., “*Fluid flow through catalyst filled tubes*”, *Chem. Eng. Sci.*, 52 (8), 1365-1376 (1997)

Biardi G., Baldi G., “*Three-Phase Catalytic Reactors*”, *Catal. Today*, 52, 223-234 (1999).

Bischoff K.B., “*Effectiveness factor for general reaction rate forms*”, *AIChE Journal*, 11, 351-355 (1965).

Blok J. R., Varkevisser J. y H. Drinkenburg A. A., “*Transition to pulsing flow, holdup and pressure drop in packed bed columns with cocurrent gas-liquid downflow*”, *Chemical Engineering Science* 38(5), 687-699 (1983).

Boitiaux J-P, Cosyns J., Derrien M.L., Leger G., « *Newest Hydrogenation Catalysts*”, *Hydrocarbon Processing*, 64, 51 (1985).

Borkink, J.G.H., Westerterp, K.R., “*Influence of tube and particle diameter on heat transport in packed beds*”, *A.I.Ch.E. Journal* 38 (5), 703–715 (1992).

Borkink J.G.H., Van De Watering C.G., Westerterp K.R., “*The Statistical Character of Bed-Scale Effective Heat Transport Coefficients for Packed-Bed*”, *Trans. IChemE.*, 70 (Part A), 610-619 (1992).

Borremans D., Rode S., Carré P. y Wild G., “*The influence of the periodic operation on the effective radial thermal conductivity in trickle bed reactors*”, *CJChE*, 81 (3-4), 795–801 (2003).

Borremans D., Rode S., Wild G.; “*Liquid flow distribution and particle – fluid heat transfer in trickle – bed reactors: the influence of periodic operation*”, *Chemical Engineering and Processing* 43, 1403-1410 (2004)

Bressa S.P., “*Purificación catalítica de 1-buteno: Estudio cinético y simulación de un reactor industrial de hidrogenación selectiva*”, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería – UNLP, Argentina (2001).

Bressa S.P., Ardiaca N.O., Martínez O.M., Barreto G.F., “*Analysis of Operating Variables in the Catalytic Purification of 1-butane in a Trickle-Bed*”, *Chinesse J. of Chem. Eng.*, 6 (3), 103-115 (1998).

Bruno S. P., Barreto G. F., Gonzalez M. G., “*Effect of Geometric Characteristics of Commercial Catalysts for Steam Reforming*”, *The Chem. Eng. Journal*, 39, 147-156 (1988).

Burghardt A., “*Transport phenomena and chemical reactions in porous catalysts for multicomponent and multireaction systems*”, *Chem. Eng. Process* 21, 229–244 (1986).

Burghardt A., Kubaczka A., "Generalization of the Effectiveness Factor for Any Shape of a Catalyst Pellet", Chem. Eng. & Proc., 35, 65 (1996).

Burghardt A., Bartelmus G., Szlemp A., "Hydrodynamics of pulsing flow in three-phase fixed-bed reactor operating at an elevated pressure", Ind. Eng. Chem. Res., 43, 4511-4521 (2004)

Carbonell R.G., "Multiphase Flow Models in Packed Beds", Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP, 55, 417-425 (2000).

Charpentier J.C., Favier M., "Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons", AIChE J., 21 (6), 1213-1218 (1975).

Chou T.S., Worley Jr. F.L., Luss D, "Transition to pulsed flow in mixed-phase cocurrent downflow trough a fixed bed", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 16 (3), 424-427 (1977).

Chu C.F., Ng K.M., "Effective Thermal Conductivity in Trickle-Bed Reactors: Application of Effective Medium Theory and Random Walk Analysis", Chem. Eng. Commun., 37, 127-140 (1985).

Chu C.F., Ng K.M., "Pressure Drop Hysteresis Trickle-Beds", AIChE J., 35 (8), 1365-1369 (1989).

Cohen Y., Metzner A.B., "Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds", AIChE J., 27 (5), 705 – 715 (1981).

Colli Serrano M.T., "Hydrodynamique et transfert de chaleur dans un reacteur fi lit fixe gaz-liquide-solide",. Disertación Doctoral, French: Institut National Polytechnique de Lorraine (1993).

Crane R. A., Vachon R. I., "A Prediction of the Bounds on the Effective Thermal Conductivity of Granular Materials", Int. J. Heat Mass Transfer, 20, 711-723 (1977).

Crine M., "Heat Transfer Phenomena in Trickle-Bed Reactors", Chem. Eng. Commun., 19, 99-114 (1982).

Datta R. y Leung S.W.K., "Shape generalized isothermal effectiveness factor for first-order kinetics", Chem. Eng. Commun., 39, 155-173 (1985).

de Wasch A. P. y Froment G.F., "Heat transfer in packed beds", 27(3), 567-576 (1972).

Delmas H., Froment G.F., "A Simulation Model Accounting for Structural Radial Nonuniformities in Fixed Bed Reactors", Chem. Eng. Sci., 43 (8), 2281-2287 (1988).

Dixon A.G., "Thermal Resistance Models of Packed-Bed Effective Heat Transfer Parameters", AIChE Journal, 31 (5), 826-834 (1985).

Dixon, A. G., "Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage", *Can. J. Chem. Eng.* 66, 705-708 (1988a)

Dixon A.G., "Wall and Particle-Shape Effects on Heat Transfer in Packed Beds", *Chem. Eng. Commun.*, 71, 217-237 (1988b)

Dixon A.G., "Fixed bed catalytic reactor modeling - the radial heat transfer problem", *Can. J. Chem. Eng.*, 90, No 3, 505 (2012)

Dixon A.G., Creswell D.L., "Theoretical Predictions of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds", *AIChE J.*, 25, 663-676 (1979).

Dixon G. A., Labua L. A., "Wall-to-Fluid Coefficients for Fixed Bed Heat and Mass Transfer", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 28, 879-881 (1985).

Dorai, F., Rolland M., Wachs A., Marcoux M., Climent E., "Packing fixed bed reactors with cylinders: Influence of particle length distribution", *Procedia Engineering*, 42, 1335-1345 (2012).

Dudukovic M.P., Larachi F., Mills P.L., "Multiphase Reactors - Revisited", *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1975-1995 (1999).

Fahien R. W., Smith J. M., "Mass Transfer in Packed Beds", *AIChE J.*, 1 (1), 28-37 (1955).

Fortuny A., Bengoa C., Font J., Castells F., Fabregat A., "Water Pollution Abatement by Catalytic Wet Air Oxidation in a Trickle Bed Reactor", *Catal. Today*, 53, 107-114 (1999).

Froment G.F., Bischoff K.B., De Wilde J., "Chemical Reactor Analysis and Design Third (3rd) Edition", John Wiley & Sons (2010)

Furimsky E., "Selection of Catalysts and Reactors for Hydroprocessing", *Catal. Today*, 171, 177-206 (1998).

Fukushima S., Kusaka K., "Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 10 (6), 461-467 (1977).

Gan M., Gopinathan N., Jia X., Williams R.A., "Predicting Packing Characteristics of Particles of Arbitrary Shapes", *KONA Powder and Particle Journal*, 22, 82-93(2004).

Germain A.H., Lefebvre A.G., L'Homme G.A., "Experimental study of a catalytic trickle bed reactor", *Chem. React. Eng. II*, ACS Monograph Series 133, pag. 164 (1974).

Gianetto A., Specchia V., "Trickle-Bed Reactors: State of Arts and Perspectives", *Chem. Eng. Sci.*, 47 (13/14), 3197-3213 (1992).

Grosser K., Carbonell R.G., Sundaresan S., "Onset of Pulsing in Two-Phase Cocurrent Downflow through a Packed Bed", *AIChE J.*, 34, 1850-1860 (1988).

Grosser K., Carbonell R.G., Cavero A., Sáez A.E., "Lateral Thermal Dispersion in Gas-Liquid Cocurrent Downflow through Packed Beds", *AIChE J.*, 42 (10), 2977-2983 (1996).

Hassenni W., Laurent A., Midoux N., Charpentier J.C., "Régimes d'Écoulement dans un Réacteur Catalytique à Lit Fixe Arrosé Fonctionnant sous Pression (0.1-10 MPa) à Co-courant de Gaz et de Liquide vers le Bas", *Entropie*, 137/138, 127-133 (1987).

Hashimoto K., Murayoma K., Nagata S., Fujiyoshi K., "Effective Radial Thermal Conductivity in Concurrent Flow of Gas and Liquid Through Packed Bed", *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, 2, 53-59 (1976).

Herskowitz M., Smith J.M., "Liquid distribution in trickle-bed reactors", *AIChE Journal*, 24 (3), 439-454 (1978).

Higham N. J., "Functions of Matrices", Manchester Institute for Mathematical Sciences School of Mathematics (2013).

Horowitz G.I., Cukierman A.L., Cassanello M.C., "Flow regime transition in trickle bed reactors packed with mixtures of particles of different wetting characteristics", *Chem. Eng. Sci.*, 52, 3747-3755 (1997).

Horowitz G.I., Martínez O.M., Cukierman A. L., Cassanello M.C., "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 (1999).

Iliuta I., Thyron F.C., Muntean O., "Hydrodynamic Characteristics of Two-Phase Flow Through Fixed Beds: Air/Newtonian and Non-Newtonian Liquids", *Chem. Eng. Sci.*, 51 (22), 4987-4995 (1996).

Iliuta I., Aydin B., Larachi F., "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 (2006).

Joubert R., Nicol W., "Multiplicity behavior of trickle flow liquid-solid mass transfer", *Ind Eng Chem Res*; 48, 8387-8392 (2009).

Kahan W.; "Jordan's Normal Form" (2000).

site: <http://www.cs.berkeley.edu/~wkahan/MathH110/index.html>

Keegan S.D., Mariani N.J., Bressa S.P., Mazza G.D., Barreto G.F., "Approximation of the Effectiveness Factor in Catalytic Pellets", *Chemical Engineering Journal*, 94 (2), 107-112 (2003).

Keegan S.D., Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F., "Behaviour of smooth catalyst at high reaction rates", *Chemical Engineering Journal*, 110, 41-56 (2005).

Keegan S.D., Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F., “*Behaviour of Catalytic Pellets at High Reaction Rates. The Effect of the Edges*”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, 85-97 (2006a).

Keegan S.D., Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F., “*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 (2006b).

Kiared K., Zoulalian A., “*A Study and Modelling of Catalytic Sulfur Dioxide Oxidation in Verlifix Three-Phase Reactor*”, Chem. Eng. Sci., 47, 3705-3712 (1998).

Kondelik P., Horak J., Tesarova J., “*Heat and Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. Variation of Local Void Fraction in Randomly Packed Beds of Equilateral Cylinders*”, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 7 (2), 250-252 (1968).

Krishna R., Sie S.T., “*Strategies for Multiphase Reactor Selection*”, Chem. Eng. Sci., 49 (24A), 4029-4065 (1994).

Kulkarni B. D., Doraiswamy L. K., “*Estimation of Effective Transport Properties in Packed Bed Reactors*”, Catal. Rev. Sci. Eng., 22, 431-483 (1980).

Kundu A., Saroha A. K., Nigam K. D. P., “*Liquid distribution studies in trickle-bed reactors*”, Chemical Engineering Science, 56, 5963–5967(2001).

Küfner R., Hoffmann H., “*Implementation of radial porosity and velocity distribution in a reactor model for heterogeneous catalytic gasphase reactions (TORUS-Model)*”, Chem. Eng. Sci., 45, 2141-2146 (1990).

Kunii D., Smith J. M., “*Heat Transfer Characteristic of Porous Rocks*”, AIChE J., 6, 71-78 (1960).

Lamine A.S., Gerth L., Le Gall H., Wild G., “*Heat Transfer in a Packed Bed Reactor with Cocurrent Downflow of a Gas and a Liquid*”, Chem. Eng. Sci., 51 (15), 3813-3827 (1996).

Lancaster P., Tismenetsky, M., “*The Theory of Matrices*”, Academic Press (1985)

Larachi F., Laurent A., Midoux N., Wild G., “*Experimental Study of a Trickle-Bed Reactor Operating at High Pressure Drop and Liquid Saturation*”, Chem. Eng. Sci., 46 (5/6), 1233-1246 (1991).

Larachi F., Laurent A., Wild G., Midoux N., “*Effet de la Pression sur la Transition Ruisselant-Pulsé dans le Réacteurs Catalitiques à Lit Fixe Arrosé*”, Canadian J. of Chem. Eng., 71, 319-321 (1993).

Larachi F., Illiuta I., Chen M., Grandjean B. P. A., “*Onset of pulsing in trickle beds: Evaluation of current tools and state-of-the-art correlation*”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 77, 751-758 (1999).

Larachi F., Belfares L., Iliuta I., Grandjean B.P.A., "Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas-Liquid Packed Beds. Analysis, Recommendations, and New Correlations", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 222-242 (2003).

Li Y., Wu D., Zhang J., Chang L., Wu D., Fang Z., Shi Y., "Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts", *Powder Tech.*, 113, 176-184 (2000)

Llamas J.D., "Etude expérimentale de la maldistribution des fluids dans un réacteur à lit fixe en écoulement co-courant descendet de gaz et de liquide", Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Lorraine, Francia (2009)

Lemcoff N.O., Pereira Duarte S.I., Martínez O.M., "Heat Transfer in Fixed Bed", *Reviews in Chem. Eng.*, 6, 229-292 (1990).

Loudon D, van der Merwe W, Nicol W., "Multiple hydrodynamic states in trickle flow: quantifying the extent of pressure drop, liquid holdup and gas-liquid mass transfer variation", *Chem Eng Sci*; 61, 7551-7562 (2006).

Lutran P.G., Ng Ka M., Delikat E.P., "Liquid Distribution in Trickle Bed. An Experimental Study using Computer-Assisted Tomography", *Ind. Chem. Eng. Res.*, 30, 1270-1280 (1991).

Maiti R., Khanna R., Nigam K. D. P., "Hysteresis in Trickle-Bed Reactors: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5185-5198 (2006).

Mantle M.D., Sederman A.J., Gladden L.F., "Single- and two-phase flow in fixed-bed reactors: MRI flow visualization and lattice-Boltzmann simulations", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 523-529 (2001).

Mariani, N.J., "Transferencia de calor en sistemas multifásicos", Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (2000).

Mariani N.J., Mazza G.D., Martínez O.M., Barreto G.F., "The distribution of particles in cylindrical packed beds", *Trends in Heat Mass & Momentum Transfer*, 4, 95-114 (1998).

Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F., "Evaluation of Heat Transfer Parameters in Packed Beds with Cocurrent Downflow of Liquid and Gas", *Chem. Eng. Sci.*, 56 No.21-22, 5995-6001 (2001).

Mariani N.J., Salvat W.I., Martínez O.M., Barreto G.F., "Packed bed structure: Evaluation of radial particle distribution", *Can. J. Chem. Eng.*, 80(2), 186-193 (2002)

Mariani N.J., Keegan S.D., Martínez O.M., Barreto G.F., "A One-Dimensional Equivalent Model to Evaluate Overall Reaction Rates in Catalytic Pellets", *Chemical Engineering Research and Design*, 81(Part A), 1033-1042 (2003a).

Mariani N.J., Mazza G.D., Martínez O.M., Cukierman A.L., Barreto G.F., "On the influence of Liquid Distribution on Heat Transfer Parameters in Trickle Bed Systems", *Can. J. Chem. Eng.*, 81, 814-819 (2003b).

Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F., “*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 Agosto (2005).

Mariani N.J., Keegan S.D., Martínez O.M., Barreto G.F., “*On the evaluation of effective reaction rates on commercial catalyst by means a one-dimensional model*”, Catalysis Today, 133-135, 770-774 (2008).

Mariani N.J., Mocciaro C., Martínez O.M., Barreto G.F., “*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 (2009a).

Mariani N.J., Mocciaro C., Martínez O.M., Barreto G.F., “*Estimation of Effectiveness Factor for Arbitrary Particle Shape and Non-Linear Kinetics*”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 48,1172-1177 (2009b).

Mariani N.J., Salvat W.I., Campesi M.A., Martínez O.M., Barreto G.F., “*Evaluation of structural properties of cylindrical packed beds using numerical simulations and tomographic experiments*”, Int. J. Chem. React. Eng. 7 (A82) (2009c)

Martin H., “*Low Peclet number particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds*”, Chem. Eng. Sci., 33 (7), 913-919 (1978)

Martínez O.M., Cassanello M.C., Cukierman A.L., “*Three-Phase Fixed Bed Catalytic Reactors: Application to Hydrotreatment Proceses*”, Trenes in Chem. Eng., 2, 393- (1994).

Matsuura A., Hitaka Y., Akehata T., Shirai T., “*Friction Factor of Gas-Liquid Concurrent Downflow through Packed Beds*”, Kagaku Kogaku Rombunshu, 3, 122-126 (1977).

Matsuura A., Hitaka Y., Akehata T., Shirai T., “*Effective Radial Thermal Conductivity in Packed Beds with Gas-Liquid Downflow*”, Kagaku Kogaku Rombunshu, 5, 269-274 (1979a).

Matsuura A., Hitaka Y., Akehata T., Shirai T., “*Apparent Wall Heat Transfer Coefficient in Packed Beds with Downward Concurrent Gas-Liquid Flow*”, Kagaku Kogaku Rombunshu, 5, 263-268 (1979b).

Matsuura A., Hitaka Y., Akehata T., Shirai T., “*Flow Pattern of Cocurrent Gas-Liquid Downflow in Packed Beds*”, Kagaku Kogaku Rombunshu, 5, 167-172 (1979c).

Matsuura A., Hitaka Y., Akehata T., Shirai T., “*Correlation for Dynamic Holdup in Packed Beds with Cocurrent Gas-Liquid Downflow*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 12 (4), 263-268 (1979d).

Mederos F.S., Ancheyta J., Chen J., "Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors", Applied Catalysis A, General 355, 1-19 (2009)

Mocciaro C., "Fenómenos de transporte en reactores trickle-bed", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2010)

Mocciaro C., Mariani N.J., Martínez O.M., Barreto G.F., "A three parameter one-dimensional model to predict effectiveness factor for an arbitrary pellet shape with linear kinetics", Ind. & Eng. Chem. Res., 50, 2746–2754 (2011).

Morsi B.I., Midoux N., Charpentier J.C., "Flow Patterns and some holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming, nonfoaming and viscous organic liquids", AIChE J., 24, 357-360 (1978).

Morsi B.I., Midoux N., Laurent A., Charpentier J.C., "Hydrodynamics and Intefacial Areas in Downward Cocurrent Gas-Liquid Flow Through Fixed Beds. Influence of the Nature of Liquid", Int. Chem. Eng., 22 (1), 142-151 (1982).

Mousazadeh F., van den Akker H.H.A, Mudde R.F., "Eulerian simulation of heat transfer in a trickle bed reactor with constant wall temperature", Chem Eng J, 207–208, 675–682 (2012).

Mueller, G. E., "Narrow Annular Packed Bed Radial Void Fraction Correlation", Chemical Engineering Science., 46 (2), 706-708 (1991).

Mueller, G. E., "Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers ", Powder Technol., 72, 269-275 (1992).

Muñoz Tavera E., "Analytical expression for the non-isothermal effectiveness factor: the nth-order reaction in a slab geometry", Chemical Engineering Science, 60 (4), 907–916 (2005)

Murayoma K., Masatoshi U., Hashimoto K., Nagata S., "Radial Liquid Dispersion in Gas – Liquid Cocurrent Flow through Packed Beds", Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1 (5), 520-526 (1975).

Murayoma K., Hashimoto K., Tomita T., "Heat Transfer from the Wall in Gas-Liquid Concurrent Packed Beds", Kagaku Kogaku Ronbunshu, 3, 612-616 (1977).

Nguyen, N.L., "Análisis of the influence of the hydrodinamics in hydrotreating of diesel oil in trickle bed reactors via MRI-measurements", Disertación Doctoral, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) (2011).

Nguyen N.L., V.van Buren A. Von Garnier, Hardy E.H., Reimert R., "Application of Magnetic Resonance Imaging (MRI) for investigation of fluid dynamics in trickle bed reactors and of droplet separation kinetics in packed beds", Chem. Eng. Sci., 60, 6289-6297 (2005).

Olbrich W. E., "A Two Phase Diffusional Model to Describe Heat Transfer Processes in a non Adiabatic Packed Tubular Bed", Proceedings Chemeca 70 Conference. Butterworths, London, 101-119 (1970).

Papageorgiou J.N., Froment, G.F., "Simulation Models Accounting for Radial Voidage Profiles in Fixed-Bed Reactors", Chem. Eng. Sci., 50 (19), 3043-3056 (1995).

Pereira Duarte, S.I., Barreto G.F., Lemcoff N.O., "Comparison of Two-Dimensional Models for Fixed-Bed Catalytic Reactors", Chem. Eng. Sci., 39, 1017-1024 (1984).

Pereira Duarte, S.I., Martínez O.M., Ferretti O.A., Lemcoff N.O., "Theoretical Predictions of Heterogeneous One-Dimensional Heat Transfer Coefficients for Fixed Bed Reactors", AIChE J., 31, 868-870 (1985).

Pinto Moreira, M.F., "Avaliação de aspectos fluidodinâmicos e da transferência de calor em leito fixo com escoamento gás – líquido concorrente vertical", Tesis Doctoral, Universidad Federal de São Carlos (2004).

Pinto Moreira M.F., Teixeira Freire J., "Influence of Gas and Liquid Flow Rates and the Size and Shape of Particles on the Regime Flow Maps Obtained in Concurrent Gas - Liquid Downflow and Upflow through Packed Beds", Industrial Chemical Engineering Research, 42, 929-936 (2003).

Pinto Moreira M.F., Ferreira M.C., Teixeira Freire J., "Total Liquid Saturation in Gas - Liquid Cocurrent Downflow and Upflow through Packed Beds and Analysis of Correlations for Predicting the Total Liquid Saturation", Industrial Chemical Engineering Research 43 (4), 1096-1102 (2004).

Pinto Moreira M.F., Ferreira M.C., Teixeira Freire J., "Evaluation of pseudohomogeneous models for heat transfer in packed beds with gas flow and gas-liquid cocurrent downflow and upflow", Chem. Eng. Sci., 61, 2056-2068 (2006).

Ranade V. V., Chaudhari R. V., Gunjal P. R., "Trickle Bed Reactors. Reactor Engineering & Applications", Elsevier (2011).

Ranz W.E., "Friction and Transfer Coefficients for Single Particles and Packed Beds", Chem. Eng. Prog., 48 (5), 247-253 (1952).

Rao V.G., Ananth M.S., Varma Y.B.G., "Hydrodynamics of Two-Phase Cocurrent Downflow Through Packed Beds II. Experimental and Correlations", AIChE J., 29, 473 (1983).

Roblee L.H.S., Baird R.M., Tierney J.W., "Radial porosity variations in packed beds", AIChE J., 4 (4), 460-464 (1958).

Sáez A.E., Yépez M.N., Cabrera C., Soria E.M., "Static Liquid Holdup in Packed Beds of Spherical Particles", AIChE J., 37 (11), 1733-1736 (1991).

Sai P.S.T., Varma Y.B.G., "Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas-liquid concurrent downflow through packed beds", The Canadian Journal of Chemical Engineering 66, 353-360 (1988).

Salimi M., Hashemabadi S. H., Noroozi S., Heidari A., "Numerical and Experimental Study of Catalyst Loading and Body Effects on a Gas-Liquid Trickle-Flow Bed", *Chemical Engineering Technology* 36(1), 43–52 (2013).

Saroha A.K., Nigam K.D.P., "Trickle Bed Reactors", *Reviews in Chem. Eng.*, 12 (3-4), 207-347 (1996).

Saroha A.K., Nandi I., "Pressure drop hysteresis in trickle bed reactors", *Chemical Engineering Science*, 63, 3114–3119 (2008).

Schildhauer T.J., Pangarkar K., van Ommen J.R., Nijenhuis J., Moulijn J.A., Kapteijn F., "Heat transport in structured packings with two-phase co-current downflow", *Chem. Eng. J.*, 185-186, 250-266 (2012).

Schlünder, E. U., "Transport Phenomena in Packed Bed Reactors", In: Luss, D. & Weekman, V.W. (Eds.). *ACS Symp. Series*, 72, 110-161 (1978).

Sicardi S., Gerhard H., Hoffmann H., "Flow regime transition in trickle-bed reactors", *The Chemical Engineering Journal*, 18, 173-182 (1979).

Sie S.T., Krishna R., "Process Development and Scale Up: III. Scale-Up and Scale-Down of Trickle Bed Processes", *Rev. Chem. Eng.*, 14, 3 (1998).

Sie S.T., Krishna R., "Fundamentals and Selection of Advanced Fischer-Tropsch Reactors", *Appl. Catal.*, 186, 55-70 (1999).

Sie S.T., Senden M.M.G., Van Wechen H.M.H., "Conversión of Natural Gas to Transportation Fuels via Shell Middle Distillate Síntesis Process", *Catal. Today*, 8, 371-397 (1991).

Smirnov E. I., Kuzmin V. A., Zolotarskii I. A., "Radial thermal conductivity in cylindrical beds packed by shaped particles", *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A2), 293–296 (2004).

Smith F.L., Sorial G.A., Suidan M.T., Pandit A., Biswas P., Brenner R.C. "Evaluation of Trickle Bed Air Biofilter Performance as a Function of Inlet VOC Concentration and Loading, and Biomass Control", *J. Air & Waste Management Assoc.*, 48, 627-636 (1998).

Specchia V., Baldi G., "Pressure Drop and Liquid Holdup for Two Phase Concurrent Flow in Packed Beds", *Chem. Eng. Sci.*, 32, 515-523 (1977).

Specchia V., Baldi G., "Heat Transfer in Trickle-bed Reactors", *Chem. Eng. Commun.*, 3, 483-499 (1979).

Stewart W.E., "Invariant solutions for steady diffusion and reaction in permeable catalysts", *Chemical Engineering Science*, 33, 547-553(1978).

Sundaresan S., "Liquid Distribution in Trickle-Bed Reactors", *Energy & Fuels*, 8, 531-535 (1994).

Talmor E., *"Two-Phase Downflow Through Catalyst Beds. Part I. Flow Maps"*, AIChE J., 23 (6), 868-874 (1977).

Tosun G., *"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 (1984).

Trivizadakis M. E., Giakoumakis D., Karabelas A. J., *"An investigation of liquid maldistribution in trickle beds"*, Chemical Engineering Science, 61, 5534-5543 (2006).

Tsochatzidis N. A., Karabelas A. J., Giakoumakis D., Huff G. A., *"An investigation of liquid maldistribution in trickle beds"*, Chemical Engineering Science, 57, 3543-3555 (2002).

Tsotsas E., Martin H., *"Thermal Conductivity of Packed Beds: A Review"*, Chem. Eng. Process., 22, 19-37 (1987).

Tsotsas E., Schlünder E.U., *"Heat Transfer in Packed Beds with Fluid Flow: Remarks on the Meaning of a Heat Transfer Coefficient at the Wall"*, Chem. Eng. Sci., 45, 819-837 (1990).

Urseau M.I., Boelhouwer J.G., Bosman H.J.M., Schroijen J.C., Kwant G., *"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 (2005).

Wammes W.J.A.; Mechielsen S.J.; Westerterp K.R., *"The Transition Between Trickle Flow and Pulse Flow in a Cocurrent Gas-Liquid Trickle Bed Reactor at Elevated Pressures"*, Chemical Engineering Science, 45, 3149-3158 (1990a).

Wammes W.J.A.; Mechielsen S.J.; Westerterp K.R., *"The Influence of the Reactor Pressure on the Hydrodynamics in a Cocurrent Gas-Liquid Trickle Bed Reactor"*, Chemical Engineering Science, 45, 2247-2254 (1990b).

Wang R., Mao Z., Chen J., *"A study of trickling-to-pulsing flow transition in trickle-bed reactors"*, Chemical Engineering Communications, 127, 109-124 (1994).

Weekman V., Jr., Myers J., *"Fluid-Flow Characteristics of Concurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds"*, AIChE J., 10 (6), 951-957 (1964).

Weekman V., Jr., Myers J., *"Heat Transfer Characteristics of Concurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds"*, AIChE J., 11 (1), 13-17 (1965).

Wedel S., Luss D., *"A Rational Approximation of the Effectiveness Factor"*, Chemical Engineering Communications, 11, 245-259 (1980).

Wilhite B.A., Blackwell B., Kacmar J., Varma A., McCready M.J., *"Origins of pulsing regime in cocurrent packed-bed flows"*, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 6056-6066 (2005).

Wijffels J.B., Verloop J., Zuiderweg F.J., "*Wetting of Catalyst Particles under Trickle Flow Conditions*", ACS Monograph Series, No 133, 151-163 (1974).

Wijngaarden R.J., Westerterp K.R., "*Incorporation of Statistical Distribution of Particle Properties in Chemical Reactor Design and Operation: The Cooled Tubular Reactor*", Chem. Eng. Sci., 47 (8), 1881-1895 (1992a).

Wijngaarden R.J., Westerterp K.R., "*The Statistical Character of Packed-Bed Heat Transport Properties*", Chem. Eng. Sci., 47 (12), 3125-3129 (1992b).

Wu D., Zhou J., Li Y., "*Mechanical strength of solid catalysts: Recent developments and future prospects*", AIChE Journal, 53 (10), 2618–2629 (2007).

Yagi S., Kunii D., "*Studies on Effective Thermal Conductivities in Packed Beds*", AIChE J., 3, 373-381 (1957).

Yagi S., Kunii D., "*Studies on Heat Transfer near Wall Surface in Packed Beds*", AIChE J., 6 (1), 97-104 (1960).

Zanon Zotin F.M., "*O Efeito de parede em colunas de recheio*", Tesis de Maestría, Centro de Ciencias y Tecnología, Universidad Federal de San Carlos (1985).

Zhu X., "*A study of radial heat transfer in fixed bed Fischer-Tropsch synthesis reactors*", Disertación Docotoral, University of the Witwatersrand (2013).

Zhukova T.B., Pisarenko V.N., Kafarov V.V., "*Modelling and Design of Industrial Reactors with Stationary Bed of Catalyst and Two-Phase Gas-Liquid Flow. A Review*", Int. Chem. Eng., 30 (1), 57-102 (1990).

Zou RP, Yu AB, "*Packing of spheres in a cylindrical container: the thickness effect*", Chem Eng Sci; 50, 1504–1150 (1995)

Zou, R.P., Yu A.B., "*Wall effect on the packing of cylindrical particles*", Chem. Eng. Sci., 51, 1177-1180 (1996).