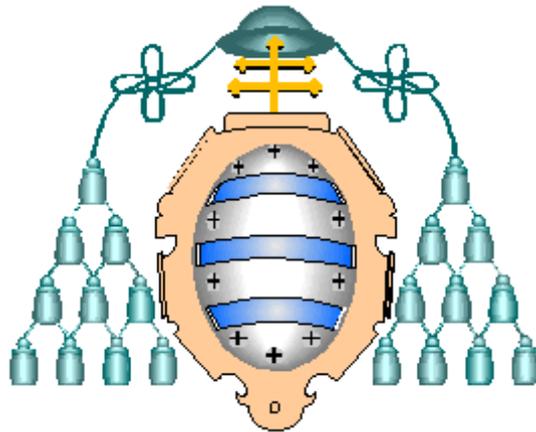


**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE**

UNIVERSIDAD DE OVIEDO



**REACTOR DE GOTEO CON RELLENO
DE ESPUMA CERÁMICA PARA LA
OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN
AGUA**

**TESIS DOCTORAL
POR
RITA RODRÍGUEZ ZAPICO**



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Reactor de goteo con relleno de espuma cerámica para la oxidación catalítica de fenol en agua	Inglés: Trickle-bed reactor with ceramic foam packing for catalytic oxidation of phenol in water
2.- Autor	
Nombre: RITA RODRÍGUEZ ZAPICO	DNI: -Q
Programa de Doctorado: Ingeniería de Procesos y Ambiental	
Órgano responsable: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente	

RESUMEN (en español)

Las reacciones multifásicas tienen lugar entre reactivos presentes en distintas fases, como consecuencia la velocidad global depende de la cinética de la reacción y de la transferencia de materia entre fases. En los reactores de lecho fijo de goteo, el relleno proporciona una superficie de contacto entre fases adecuada para aumentar la velocidad de transferencia de materia. En esta línea las espumas cerámicas constituyen una generación de nuevos materiales que presentan ciertas propiedades ventajosas para llevar a cabo reacciones heterogéneas, como una elevada superficie geométrica externa, alta porosidad y baja caída de presión.

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral consiste en el estudio de las características técnicas y la modelización de un reactor trifásico de lecho fijo de goteo con un relleno de espuma cerámica. Para ello, se ha elegido como reacción modelo la oxidación de fenol catalizada por cobre. El uso de las espumas cerámicas no sólo se limita a los reactores de lecho fijo, sino que se puede extender a otro tipo de reactores, como son los reactores multifásicos de tanque agitado. Por ello, en el presente trabajo también se aborda, de una forma más secundaria, la aplicación de las espumas en un reactor de tanque agitado para la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno.

La correcta modelización de los reactores de lecho fijo de goteo requiere del conocimiento de la cinética de la reacción y de los aspectos hidrodinámicos y de transferencia de materia en el relleno de espuma cerámica. Estos temas son los principales aspectos abordados este trabajo.



En primer lugar (Capítulo 3) se ha estudiado en un reactor discontinuo la cinética de la oxidación de fenol catalizada por cobre en fase homogénea. Se ha analizado la influencia en la velocidad de la reacción de las principales condiciones de operación (pH, concentración de cobre, presión y temperatura). A partir de los resultados obtenidos se ha propuesto un esquema de reacción y un modelo cinético, determinado por regresión los principales parámetros cinéticos del mismo.

En el Capítulo 4, se ha estudiado de forma análoga la oxidación de fenol en fase heterogénea, empleando un catalizador de cobre soportado sobre alúmina. Se ha estudiado la influencia en la velocidad de reacción y la estabilidad del catalizador de los principales parámetros del proceso (pH de la disolución acuosa, temperatura, concentración inicial de fenol, etc.).

En el Capítulo 5, se aborda el estudio de la hidrodinámica y la transferencia de materia en un lecho de espuma cerámica para el sistema agua-oxígeno. En ambos casos, se ha trabajado en régimen de goteo, analizando la influencia de las velocidades superficiales del gas y líquido en la retención dinámica de líquido y el coeficiente volumétrico de transferencia de materia. Los resultados experimentales se han correlacionado en función de los números adimensionales relevantes del proceso. En la última parte de este capítulo, se ha estudiado un reactor de tanque agitado en el que las espumas se encuentran ancladas al rodete del agitador. La transferencia de materia se ha comparado con respecto al caso de emplear un agitador convencional (Rushton).

En el Capítulo 6, se ha estudiado el comportamiento del reactor de lecho fijo de goteo. Se ha considerado la reacción de oxidación de fenol catalizada en fase homogénea, ya que en los capítulos 3 y 4 se determinó que es la forma más eficaz de operar. Además, se han considerado dos configuraciones de operación en relación con la fase líquida: en discontinuo con recirculación total de líquido y en continuo con recirculación parcial de líquido. Para la primera configuración se ha estudiado la influencia en la velocidad de reacción de la hidrodinámica, la concentración de cobre y la temperatura. Para la segunda configuración se ha estudiado la influencia en la velocidad de reacción del tiempo de residencia, la concentración de cobre, la temperatura y el tipo de relleno (espumas cerámicas y esferas de vidrio). Asimismo, para cada configuración se ha propuesto un modelo utilizando el modelo cinético para la reacción



desarrollado en el Capítulo 3 y los modelos hidrodinámicos y de transferencia de materia del Capítulo 5. El modelo se ha validado empleando los resultados experimentales obtenidos en este capítulo.

En el Capítulo 7, se ha estudiado la hidrogenación de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado. En primer lugar, se ha procedido a la preparación y caracterización de los catalizadores de paladio. En el caso de las espumas se ha estudiado la influencia de la velocidad de agitación en la velocidad global de la reacción. Por último, se han comparado los resultados obtenidos utilizando el catalizador en forma de polvo y un agitador Rushton (sistema convencional).

RESUMEN (en Inglés)

Multiphasic reactions involve reagents in different phase, as a result the overall reaction rate depends on reaction kinetics and mass transfer between phases. In trickle-bed reactors, the mass transfer rate is improved using a packing material, which provides a suitable external surface area for phase contact. In this way, ceramic foams are a new generation of materials with advantageous properties to carry out heterogeneous reactions, such as high external surface area, high porosity and low pressure drop.

The scope of this thesis is the study of the technical characteristics and modeling of a three-phase fixed bed reactor using ceramic foam packing. For this purpose, the oxidation of phenol using copper as catalyst was selected as reaction model. Ceramic foams can also be used in other types of multiphasic reactors, such as stirred tanks. In this thesis, the application of foams to the catalytic hydrogenation of m-nitrotoluene in a stirred tank is also investigated.



Trickle-bed reactor modeling requires of the knowledge of reaction kinetics and hydrodynamic and mass transfer in the ceramic packing. These topics are the main aspects addressed in this work.

First (Chapter 3), the kinetics of the homogeneous oxidation of phenol using copper as catalyst was studied in a stirred tank reactor. The influence of the main operating conditions (pH, copper concentration, pressure and temperature) on the reaction rate was investigated. A reaction scheme and a kinetic model were obtained from the experimental results.

In Chapter 4, the phenol oxidation in heterogeneous phase, using a copper catalyst supported on alumina was studied. The influence of the main process parameters (pH of the aqueous solution, temperature, initial concentration of phenol, etc.) on reaction rate and stability of the catalyst was studied.

In Chapter 5, the study of hydrodynamics and mass transfer was carried out in a trickled-bed reactor using a ceramic foam packing for system oxygen-water. In both cases, the influence of the gas and liquid superficial velocities in the dynamic holdup and volumetric mass transfer coefficient has been determined. Experimental results were correlated based on the relevant process dimensionless numbers. In the last part of this chapter, a stirred tank reactor in which ceramic foams are anchored to the impeller of the agitator has been studied. Mass transfer has been compared to the case of using a conventional stirrer (Rushton).

In Chapter 6, the behavior of the trickle bed reactor with ceramic foam has been studied. The phenol oxidation reaction catalyzed in homogeneous phase was selected because in Chapters 3 and 4 was determined to be the most efficient way to operate. Additionally, two configurations related to the liquid phase was considered: batch with total liquid recirculation and continuous with partial liquid recirculation. For the first configuration, the influence on the reaction rate of the hydrodynamics, copper concentration and temperature was determined. For the second configuration, the influence on the reaction rate of residence time, copper concentration, temperature and packing type (foam ceramics and glass spheres) was considered. A model has been developed for each configuration, composed by the kinetic model developed in Chapter 3 and the hydrodynamic and mass transfer models of Chapter 5. This model has been



validated by comparison to the experimental results obtained in this chapter.

In Chapter 7, the hydrogenation of m-nitrotoluene in a three-phase stirred tank reactor was studied. First, palladium catalysts were prepared and characterized. In the case of foams the influence of the stirrer speed on the overall reaction rate was studied. Finally, results were compared using the catalyst in powder form and Rushton stirrer (conventional system).

SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE _____ /
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN _____

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible el desarrollo de esta Tesis Doctoral:

A los doctores Fernando Díez y Pablo Marín, directores de esta Tesis por la dedicación y apoyo que me han brindado, por su asesoramiento científico y por la revisión cuidadosa que ha realizado de este texto y sus valiosas sugerencias en momentos de duda.

Al Prof. Nijhuis y todo el grupo del Departamento de Ingeniería Química y Química (Department of Chemical Engineering and Chemistry, Technische Universiteit Eindhoven (Holanda)) por su excelente acogida durante los tres meses de estancia y su gran ayuda.

A los demás miembros del Grupo de Investigación y, en general, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, por sus consejos, por prestarse a ayudar siempre que lo necesité, especialmente a Celeste por haberme levantado el ánimo en los momentos más difíciles, por ayudarme en la experimentación, por su cariño y amistad.

A todos mis compañeros de sala (236), a los que se han ido y a los que aún están ahí, por todos los buenos momentos que hemos pasado.

A Chema y a Ángel, sin vuestros favores del día a día aún seguiría peleándome con el reactor.

A mis amigas, por los buenos momentos que hemos pasado, por interesarse una y otra vez por mi trabajo; os agradezco el esfuerzo que requiere escucharme e intentar algo de “este mundo”.

A mis padres y hermanos que me han motivado y apoyado siempre.

A la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT), sin cuya ayuda económica, mediante una beca del Programa “Severo Ochoa” de ayudas predoctorales y una beca de estancia breve, este trabajo no hubiera sido posible.

ÍNDICE

RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS	XII
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Reactores trifásicos de lecho fijo: reactor de goteo.....	3
1.1.1 <i>Funcionamiento</i>	3
1.1.2 <i>Aplicaciones</i>	5
1.1.3 <i>Rellenos</i>	6
1.2 Espumas cerámicas.....	8
1.2.1 <i>Definición y características de las espumas</i>	8
1.2.2 <i>Elaboración de las espumas cerámicas</i>	10
1.2.3 <i>Aplicaciones de las espumas</i>	13
1.3 Aguas contaminadas con fenol.....	16
1.3.1 <i>Problemática ambiental del fenol. Legislación</i>	17
1.3.2 <i>Técnicas de eliminación de fenol presente en las aguas residuales</i>	17
1.3.3 <i>Oxidación Húmeda de Fenol</i>	19
1.4 Objetivos de la tesis.....	21
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
2.1 Materiales.....	25
2.1.1 <i>Reactivos</i>	25
2.1.2 <i>Espumas</i>	25
2.2 Técnicas de caracterización de materiales sólidos.....	30
2.2.1 <i>Fisisorción de nitrógeno</i>	30
2.2.2 <i>Oxidación a Temperatura Programada (TPO)</i>	31
2.2.3 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	32
2.3 Reactor discontinuo.....	33
2.3.1 <i>Equipo experimental</i>	33
2.3.2 <i>Procedimiento experimental</i>	35
2.4 Reactor trifásico de goteo.....	36
2.4.1 <i>Equipo experimental</i>	36

2.5	Procedimiento experimental	39
2.5.1	<i>Determinación de la retención de líquido (Holdup)</i>	39
2.5.2	<i>Determinación del coeficiente de transferencia de materia</i>	40
2.5.3	<i>Ensayos de reacción</i>	40
2.6	Metodología analítica	42
2.6.1	<i>Cromatografía de líquidos (HPLC)</i>	42
2.6.2	<i>Absorción atómica</i>	44
2.6.3	<i>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</i>	45
3	CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA DE FENOL	47
3.1	Influencia del pH	49
3.2	Influencia de la presión de oxígeno	62
3.3	Influencia de la concentración del catalizador	66
3.4	Influencia de la temperatura	69
3.5	Obtención del modelo cinético	72
3.6	Obtención de la ecuación cinética según el mecanismo de radicales libres ..	75
4	OXIDACIÓN DE FENOL EN FASE HETEROGÉNEA EN EL RECTOR DISCONTINUO	79
4.1	Preparación y selección del catalizador	81
4.2	Estudio de la estabilidad del catalizador	84
4.3	Estudio de la influencia de las condiciones de operación en la lixiviación del catalizador	91
4.3.1	<i>Influencia del pH</i>	92
4.3.2	<i>Influencia de la temperatura</i>	103
4.3.3	<i>Influencia de la concentración inicial de fenol</i>	105
4.4	Comparación oxidación de fenol en fase homogénea y heterogénea	108
5	HIDRODINÁMICA Y TRANSFERENCIA DE MATERIA	113
5.1	Hidrodinámica en un reactor trifásico de lecho fijo	115
5.1.1	<i>Regímenes de flujo</i>	115
5.1.2	<i>Retención de líquido</i>	119
5.1.3	<i>Modelización</i>	123
5.2	Transferencia de materia en un reactor trifásico de lecho fijo	126
5.2.1	<i>Experimentos</i>	126
5.2.2	<i>Modelización</i>	130
5.3	Transferencia de materia en un reactor trifásico de tanque agitado	133

5.3.1	<i>Metodología</i>	134
5.3.2	<i>Resultados y discusión</i>	137
6	OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN UN REACTOR DE LECHO FIJO DE GOTEO	141
6.1	Reactor discontinuo de lecho fijo de goteo	143
6.1.1	<i>Ensayos preliminares</i>	143
6.1.2	<i>Influencia de la velocidad superficial de líquido</i>	149
6.1.3	<i>Influencia de la concentración de cobre</i>	152
6.1.4	<i>Influencia de la temperatura</i>	155
6.1.5	<i>Efecto de las espumas</i>	158
6.1.6	<i>Modelización</i>	159
6.1.7	<i>Validación del modelo propuesto</i>	164
6.2	Reactor continuo de lecho fijo de goteo con recirculación.....	167
6.2.1	<i>Influencia de la hidrodinámica</i>	168
6.2.2	<i>Influencia del tiempo de residencia</i>	170
6.2.3	<i>Influencia de la concentración de cobre</i>	172
6.2.4	<i>Influencia de la temperatura</i>	173
6.2.5	<i>Influencia del tipo de relleno</i>	175
6.2.6	<i>Modelización</i>	179
6.2.7	<i>Validación del modelo propuesto</i>	180
7	HIDROGENACIÓN DE M-NITROTOLUENO EN UN REACTOR TRIFÁSICO DE TANQUE AGITADO	185
7.1	Preparación y caracterización de los catalizadores.....	187
7.1.1	<i>Metodología</i>	187
7.1.2	<i>Caracterización de los catalizadores</i>	190
7.2	Ensayos de reacción	194
7.2.1	<i>Procedimiento experimental</i>	194
8	CONCLUSIONS	201
9	BIBLIOGRAFÍA	207
A	ANEXOS	227

RESUMEN

Las reacciones multifásicas tienen lugar entre reactivos presentes en distintas fases, como consecuencia la velocidad global depende de la cinética de la reacción y de la transferencia de materia entre fases. En los reactores de lecho fijo de goteo, el relleno proporciona una superficie de contacto entre fases adecuada para aumentar la velocidad de transferencia de materia. En esta línea las espumas cerámicas constituyen una generación de nuevos materiales que presentan ciertas propiedades ventajosas para llevar a cabo reacciones heterogéneas, como una elevada superficie geométrica externa, alta porosidad y baja caída de presión.

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral consiste en el estudio de las características técnicas y la modelización de un reactor trifásico de lecho fijo de goteo con un relleno de espuma cerámica. Para ello, se ha elegido como reacción modelo la oxidación de fenol catalizada por cobre. El uso de las espumas cerámicas no sólo se limita a los reactores de lecho fijo, sino que se puede extender a otro tipo de reactores, como son los reactores multifásicos de tanque agitado. Por ello, en el presente trabajo también se aborda, de una forma más secundaria, la aplicación de las espumas en un reactor de tanque agitado para la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno.

La correcta modelización de los reactores de lecho fijo de goteo requiere del conocimiento de la cinética de la reacción y de los aspectos hidrodinámicos y de transferencia de materia en el relleno de espuma cerámica. Estos temas son los principales aspectos abordados este trabajo.

En primer lugar (Capítulo 3) se ha estudiado en un reactor discontinuo la cinética de la oxidación de fenol catalizada por cobre en fase homogénea. Se ha analizado la influencia en la velocidad de la reacción de las principales condiciones de operación (pH, concentración de cobre, presión y temperatura). A partir de los resultados obtenidos se ha propuesto un esquema de reacción y un modelo cinético, determinado por regresión los principales parámetros cinéticos del mismo.

En el Capítulo 4, se ha estudiado de forma análoga la oxidación de fenol en fase heterogénea, empleando un catalizador de cobre soportado sobre alúmina. Se ha estudiado la influencia en la velocidad de reacción y la estabilidad del catalizador de

los principales parámetros del proceso (pH de la disolución acuosa, temperatura, concentración inicial de fenol, etc.).

En el Capítulo 5, se aborda el estudio de la hidrodinámica y la transferencia de materia en un lecho de espuma cerámica para el sistema agua-oxígeno. En ambos casos, se ha trabajado en régimen de goteo, analizando la influencia de las velocidades superficiales del gas y líquido en la retención dinámica de líquido y el coeficiente volumétrico de transferencia de materia. Los resultados experimentales se han correlacionado en función de los números adimensionales relevantes del proceso. En la última parte de este capítulo, se ha estudiado un reactor de tanque agitado en el que las espumas se encuentran ancladas al rodete del agitador. La transferencia de materia se ha comparado con respecto al caso de emplear un agitador convencional (Rushton).

En el Capítulo 6, se ha estudiado el comportamiento del reactor de lecho fijo de goteo. Se ha considerado la reacción de oxidación de fenol catalizada en fase homogénea, ya que en los capítulos 3 y 4 se determinó que es la forma más eficaz de operar. Además, se han considerado dos configuraciones de operación en relación con la fase líquida: en discontinuo con recirculación total de líquido y en continuo con recirculación parcial de líquido. Para la primera configuración se ha estudiado la influencia en la velocidad de reacción de la hidrodinámica, la concentración de cobre y la temperatura. Para la segunda configuración se ha estudiado la influencia en la velocidad de reacción del tiempo de residencia, la concentración de cobre, la temperatura y el tipo de relleno (espumas cerámicas y esferas de vidrio). Asimismo, para cada configuración se ha propuesto un modelo utilizando el modelo cinético para la reacción desarrollado en el Capítulo 3 y los modelos hidrodinámicos y de transferencia de materia del Capítulo 5. El modelo se ha validado empleando los resultados experimentales obtenidos en este capítulo.

En el Capítulo 7, se ha estudiado la hidrogenación de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado. En primer lugar, se ha procedido a la preparación y caracterización de los catalizadores de paladio. En el caso de las espumas se ha estudiado la influencia de la velocidad de agitación en la velocidad global de la reacción. Por último, se han comparado los resultados obtenidos utilizando el catalizador en forma de polvo y un agitador Rushton (sistema convencional).

ABSTRACT

Multiphase reactions involve reagents in different phase, as a result the overall reaction rate depends on reaction kinetics and mass transfer between phases. In trickle-bed reactors, the mass transfer rate is improved using a packing material, which provides a suitable external surface area for phase contact. In this way, ceramic foams are a new generation of materials with advantageous properties to carry out heterogeneous reactions, such as high external surface area, high porosity and low pressure drop.

The scope of this thesis is the study of the technical characteristics and modeling of a three-phase fixed bed reactor using ceramic foam packing. For this purpose, the oxidation of phenol using copper as catalyst was selected as reaction model. Ceramic foams can also be used in other types of multiphase reactors, such as stirred tanks. In this thesis, the application of foams to the catalytic hydrogenation of m-nitrotoluene in a stirred tank is also investigated.

Trickle-bed reactor modeling requires of the knowledge of reaction kinetics and hydrodynamic and mass transfer in the ceramic packing. These topics are the main aspects addressed in this work.

First (Chapter 3), the kinetics of the homogeneous oxidation of phenol using copper as catalyst was studied in a stirred tank reactor. The influence of the main operating conditions (pH, copper concentration, pressure and temperature) on the reaction rate was investigated. A reaction scheme and a kinetic model were obtained from the experimental results.

In Chapter 4, the phenol oxidation in heterogeneous phase, using a copper catalyst supported on alumina was studied. The influence of the main process parameters (pH of the aqueous solution, temperature, initial concentration of phenol, etc.) on reaction rate and stability of the catalyst was studied.

In Chapter 5, the study of hydrodynamics and mass transfer was carried out in a trickled-bed reactor using a ceramic foam packing for system oxygen-water. In both cases, the influence of the gas and liquid superficial velocities in the dynamic holdup and volumetric mass transfer coefficient has been determined. Experimental results were correlated based on the relevant process dimensionless numbers. In the last part

of this chapter, a stirred tank reactor in which ceramic foams are anchored to the impeller of the agitator has been studied. Mass transfer has been compared to the case of using a conventional stirrer (Rushton).

In Chapter 6, the behavior of the trickle bed reactor with ceramic foam has been studied. The phenol oxidation reaction catalyzed in homogeneous phase was selected because in Chapters 3 and 4 was determined to be the most efficient way to operate. Additionally, two configurations related to the liquid phase was considered: batch with total liquid recirculation and continuous with partial liquid recirculation. For the first configuration, the influence on the reaction rate of the hydrodynamics, copper concentration and temperature was determined. For the second configuration, the influence on the reaction rate of residence time, copper concentration, temperature and packing type (foam ceramics and glass spheres) was considered. A model has been developed for each configuration, composed by the kinetic model developed in Chapter 3 and the hydrodynamic and mass transfer models of Chapter 5. This model has been validated by comparison to the experimental results obtained in this chapter.

In Chapter 7, the hydrogenation of m-nitrotoluene in a three-phase stirred tank reactor was studied. First, palladium catalysts were prepared and characterized. In the case of foams the influence of the stirrer speed on the overall reaction rate was studied. Finally, results were compared using the catalyst in powder form and Rushton stirrer (conventional system).

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Algunas aplicaciones de los reactores de goteo a nivel industrial (Ranade et al., 2011).....	52
Tabla 1.2. Dimensiones típicas de los reactores de goteo a nivel industrial (Winterbottom y King, 1999)	52
Tabla 1.3. Energías de activación para la oxidación no catalítica de fenol, reacción homogénea y heterogénea utilizando catalizadores de cobre.....	21
Tabla 2.1. Reactivos utilizados	25
Tabla 2.2. Propiedades de la espuma.....	26
Tabla 2.3. Condiciones experimentales para análisis de cobre y hierro por absorción atómica.....	44
Tabla 3.1. Mecanismo de reacción para la oxidación de fenol con catalizadores de cobre en medio ácido (basado en los mecanismos propuestos por Wu et. al, 2003 y Santos et al. 2005.....	52
Tabla 3.2. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en la oxidación catalítica de fenol a pH 4.	74
Tabla 3.3. Coeficientes de correlación obtenidas en la oxidación catalítica de fenol a pH 4.....	75
Tabla 4.1. Propiedades texturales de la γ -Al ₂ O ₃	82
Tabla 4.2. Concentración de cobre lixiviado y pérdida de catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de catalizador.	85
Tabla 4.3. Valores de las constantes cinéticas aparentes en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃	88
Tabla 4.4. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃	90
Tabla 4.5. Coeficientes de regresión obtenidos en el ajuste de los productos de reacción al esquema de reacción propuesto Fig. 3.8 (sin ruta directa hacia el CO ₂), en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃	91
Tabla 4.6. Porcentaje de pérdida del catalizador CuO/ γ -Al ₂ O ₃ en función del pH a 50 °C y presión atmosférica.	92
Tabla 4.7. Porcentaje de pérdida del catalizador CuO/ γ -Al ₂ O ₃ en la oxidación heterogénea de fenol a distintos valores de pH, a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol.	94

Tabla 4.8. Valores de las constantes cinéticas aparentes en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y distintos valores de pH (5.5, 7, 10)	95
Tabla 4.9. Propiedades texturales de los catalizadores empleados en la oxidación heterogénea de fenol a diferentes pH.	99
Tabla 4.10. Valores de las constantes cinéticas aparentes en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃	106
Tabla 6.1. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.	148
Tabla 6.2. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.	149
Tabla 6.3. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 70$ mL/min.	151
Tabla 6.4. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.	151
Tabla 6.5. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.	154
Tabla 6.6. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.	154
Tabla 6.7. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.	158

Tabla 6.8. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.....	158
Tabla 6.9. Resistencias relativas a la transferencia de materia y a la reacción al cabo de 5 h, en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando con recirculación total de líquido.....	167
Tabla 6.10. Resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la concentración de cobre en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $Q_{L0} = 9.33$ mL/min, $Q_R = 280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno.	173
Tabla 6.11. Propiedades de las esferas de vidrio de 3 mm de diámetro.	176
Tabla 6.12. Influencia del tipo de relleno en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $Q_{L0} = 9.33$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno.	176
Tabla 6.13. Valores de la porosidad, retención de líquido, área específica y los coeficientes de transferencia de materia para lecho con esferas de vidrio y espumas de 20 ppi a 140 °C, 5 bar de oxígeno y distintas velocidades superficiales.....	177
Tabla 6.14. Resistencias relativas a la transferencia de materia y a la reacción, obtenidas en la oxidación de fenol en el reactor de goteo utilizando espumas cerámicas operando en continuo con recirculación de líquido.	182
Tabla 6. 15. Comparación de las resistencias relativas a la transferencia de materia y a la reacción, obtenidas en el estudio de la hidrodinámica utilizando espumas cerámicas y esferas de vidrio operando en continuo con recirculación de líquido.....	183
Tabla 7.1. Porcentaje del recubrimiento obtenido en las espumas de aluminio de 40 ppi.....	191
Tabla 7.2. Valores de las constantes cinéticas aparentes y los coeficientes de correlación obtenidos en la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando espumas como hélices de agitación a 40 °C, $Q_{H_2} = 10$ mL/min, 1 atm, $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno y distintas velocidades de agitación.....	197

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1. Reactores de goteo en función del tipo de operación: a) corrientes paralelas, b) contra-corriente (Ranade et al., 2011).	83
Fig. 1.2. Resistencias presentes en la reacción gas-líquido sobre la superficie de un catalizador sólido (Levenspiel, 2004).	4
Fig. 1.3. Tipos de rellenos al azar de mayor comercialización (Bendeck et al., 2010).	83
Fig. 1.4. Detalle de la celda unidad de una espuma cuyas caras se encuentran conectadas entre sí.	8
Fig. 1.5. Superficie geométrica específica para espumas con distintas densidades de poros y comparación con rellenos al azar y estructurados con distintas porosidades (Stemmet, 2008).	9
Fig. 1.6. Esquema de las técnicas de elaboración de espumas cerámicas: a) Técnica de la réplica, b) Técnica empleando un material de sacrificio y c) Técnica del espumado directo.	12
Fig. 2.1. a) Espuma cerámica; b) Imagen microscópica de la espuma cerámica.	27
Fig. 2.2. Histograma de distribución de: a) tamaño de poro y b) diámetro de strut.	27
Fig. 2.3. Estructura ideal de un tetracaidecaedro (http://soft-matter.seas.harvard.edu/images/a/a6/Tetraikaidecahedron.png)	28
Fig. 2.4. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C correspondiente a la espuma.	29
Fig. 2.5. Distribución de tamaños de poros BJH para la espuma.	29
Fig. 2.6. Representación de los seis tipos de isothermas según la clasificación de la IUPAC.	31
Fig. 2.7. Esquema del reactor discontinuo: (1) Botella de oxígeno, (2) filtro, (3) controlador de flujo, (4) válvula anti-retorno, (5) depósito de alimentación, (6) reactor, (7) manómetro, (8) válvula de seguridad, (9) termopar, (10) válvula de contrapresión ("back-pressure"), (V1,V2,V3,V4,V5,V7) válvulas de bola y (V6) válvula toma muestra.	34
Fig. 2.8. Esquema del reactor de goteo	36
Fig. 2.9. Detalle del reactor de goteo	37
Fig. 2.10. Cromatogramas obtenidos mediante el HPLC utilizando dos fases móviles distintas: a) fase móvil (agua-acetonitrilo), $\lambda=210$ nm, b) fase móvil (agua-acetonitrilo), $\lambda=254$ nm y c) fosfatos, $\lambda=210$ nm.	43
Fig. 3.1. Influencia del pH en la oxidación catalítica de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L phenol: (▲) pH 2, (◆) pH 3, (●) pH 4, (■) sin control de pH. Líneas: ajuste primer orden respecto al fenol.	50

Fig. 3.2. Detalle del periodo de inducción a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L fenol y pH 4.	51
Fig. 3.3. Influencia del pH en la distribución de los productos de reacción a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol: a) pH 3, b) pH 4 y c) sin control de pH, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.	55
Fig. 3.4. Oxidación catalítica homogénea de fenol (0.011 mol/L), hidroquinona (0.0091 mol/L) y catecol (0.0091 mol/L) a 140 °C, 5 bar oxígeno y $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L Cu(II), (+) fenol, (♦) hidroquinona and (■) catecol. Líneas. Ajuste cinético de primer orden con respecto al reactivo.	56
Fig. 3.5. Mecanismo de reacción, propuesto por Devlin y Harris, para la oxidación de fenol con oxígeno.....	57
Fig. 3.6. Evolución de la DQO en la oxidación catalítica de fenol a diferentes valores de pH, 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol: a) pH 3, b) pH 4 y c) sin control de pH, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.....	59
Fig. 3.7. Selectividades de los productos de reacción a diferentes valores de pH a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol: a) pH 3, b) pH 4 y c) sin control de pH, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO ₂ y (◇) polímero.	60
Fig. 3.8. Esquema de reacción simplificado para la oxidación de fenol.....	61
Fig. 3.9. Influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación catalítica de fenol a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4, (♦) 5 bar, (■) 7.5 bar, (▲) 10 bar y (×) 12.5 bar. Líneas: ajuste según el modelo cinético obtenido.....	62
Fig. 3.10. Influencia de la concentración de oxidación en la constante cinética aparente a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4.	63
Fig. 3.11. Influencia de la concentración de oxígeno en la distribución de los productos de reacción a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu (II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4: a) 5 bar, b) 7.5 bar, c) 10 bar y d) 12.5 bar, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.....	64
Fig. 3.12. Influencia de la presión en la DQO a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4: a) 5 bar, b) 7.5 bar y c) 10 bar, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.....	65
Fig. 3.13. Influencia de la concentración de Cu(II) en la oxidación catalítica de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4, (●) 0 mol/L de Cu(II), (♦) $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), (■) $9.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), (▲) $1.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Cu(II) y (×) $2.4 \cdot 10^{-3}$ Cu(II). Líneas: ajuste según el modelo cinético obtenido.	66

Fig. 3.14. Influencia de la concentración de cobre en la constante cinética aparente a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4.....	67
Fig. 3.15. Influencia de la concentración de cobre en la distribución de los productos de reacción a 140 °C, 5 bar, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4: a) $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, b) $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L y c) $2.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.....	68
Fig. 3.16. Influencia de la temperatura en la oxidación catalítica de fenol a 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y pH 4, (♦) 100 °C, (■) 110 °C, (▲) 120 °C y (●) 140 °C. Líneas: ajuste según el modelo cinético obtenido.....	69
Fig. 3.17. Influencia de la temperatura en la constante cinética a 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol, y $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) pH 4.	83
Fig. 3.18. Influencia de la temperatura en la distribución de los productos de reacción a 5 bar, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y pH 4: a) 100 °C, b) 110 °C, c) 120 °C y d) 140 °C, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.....	71
Fig. 3.19. Representación de la conversión predicha por el modelo frente a la experimental.	73
Fig. 4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C: a) Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , b) CuO/γ-Al ₂ O ₃	83
Fig. 4.2. Influencia del catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 2.4 g de catalizador y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L phenol: (♦) CuO/γ-Al ₂ O ₃ , (■) Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	84
Fig. 4.3. Estudio de la estabilidad de CuO/γ-Al ₂ O ₃ en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de catalizador (♦) 1 ^{er} experimento, (■) 2 ^o experimento, (▲) 3 ^{er} experimento, (×) catalizador regenerado. Líneas: ajuste cinético primer orden respecto al fenol.....	85
Fig. 4.4. Evolución de la DQO en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de catalizador, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.....	86
Fig. 4.5. Perfil TPO para el catalizador CuO/γ-Al ₂ O ₃ tras utilizarlo tres veces en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6.	87
Fig. 4.6. Distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación heterogénea de fenol (primer experimento) a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 5.5 y 2.4 g de CuO/γ-Al ₂ O ₃ , (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.....	89

Fig. 4.7. Selectividades de los productos de reacción en la oxidación heterogénea de fenol (primer experimento) a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO ₂ y (◇) polímero.	89
Fig. 4.8. Lixiviación del catalizador CuO/ γ -Al ₂ O ₃ a distintos valores de pH , 50 °C y presión atmosférica.....	91
Fig. 4.9. Influencia del pH en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , (♦) 1 ^{er} experimento, (■) 2 ^o experimento, (▲) 3 ^{er} experimento: a) pH 5.5, b) pH 7 y c) pH 10. Líneas ajuste cinético de primer orden con respecto al fenol.	93
Fig. 4.10. Oxidación no catalítica de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol, (♦) pH 10, (■) pH 7.....	96
Fig. 4.11. Influencia del pH en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación heterogénea de fenol (primeros experimentos) a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ : a) pH 5.5, b) pH 7 y c) pH 10, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico y (●) ácido oxálico.....	97
Fig. 4.12. Selectividades de los productos de reacción a diferentes valores de pH en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ y 4.7•10 ⁻² mol/L de fenol: a) pH 5.5, b) pH 7, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO ₂ y (◇) polímero.....	98
Fig. 4.13. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C: a) γ -Al ₂ O ₃ , b) Catalizador fresco (CuO/ γ -Al ₂ O ₃), c) Catalizador utilizado en la oxidación heterogénea de fenol sin control pH, d) Catalizador utilizado en la oxidación heterogénea a pH 5.5, e) Catalizador utilizado en la oxidación a pH 7 y f) Catalizador utilizado a pH 10.	100
Fig. 4.14. Difractogramas obtenidos por DRX para el catalizador fresco y los utilizados en la oxidación heterogénea de fenol a distintos valores de pH: a) catalizador fresco, b) sin control de pH, c) pH 5.5, d) pH 7 y e) pH 10, () CuO, () Al ₂ O ₃ y () Al ₂ O ₃ •H ₂ O.	102
Fig. 4.15. Variación de la concentración de fenol en la oxidación heterogénea de fenol a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol , 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ y sin control de pH.....	103
Fig. 4.16. Distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación heterogénea de fenol a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, sin control de pH y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico y (●) ácido oxálico.....	104
Fig. 4.17. Evolución de la concentración de cobre y porcentaje de pérdida del catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, sin control de pH y 2.4 g de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , (♦) concentración de cobre y (■) porcentaje de pérdida.	105

Fig. 4.18. Estudio de la estabilidad de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (♦) 1 ^{er} experimento, (■) 2 ^o experimento, (▲) 3 ^{er} experimento, (×) 4 ^o experimento y (●) 5 ^o experimento. Líneas: ajuste cinético primer orden respecto al fenol.....	106
Fig. 4.19. Evolución de la concentración de cobre y el porcentaje de pérdida del catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (♦) 1 ^{er} experimento, (■) 2 ^o experimento, (▲) 3 ^{er} experimento, (×) 4 ^o experimento y (●) 5 ^o experimento.....	107
Fig. 4.20. Distribución de los productos de reacción obtenidos en el primer experimento de la oxidación heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, sin control de pH y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico.	108
Fig. 4.21. Comparación oxidación homogénea y heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y pH 10, (♦) oxidación homogénea 16 ppm Cu, (■) oxidación heterogénea (2 ^o experimento) y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Líneas: ajuste cinético de primer orden respecto al fenol.....	109
Fig. 4.22. Comparación oxidación homogénea y heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol, a) (♦) Homogénea pH 4 y 165 ppm Cu(II), (■) Heterogénea sin control de pH (1 ^{er} experimento) y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) (♦) Homogénea pH 4 y 60 ppm Cu(II), (■) Heterogénea sin control de pH (2 ^o experimento) y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	110
Fig. 4.23. Comparación oxidación homogénea y heterogénea a 140°C , 5 bar de oxígeno y 0.011 mol/L de fenol, (■) Heterogénea sin control de pH y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, línea simulación oxidación homogénea.	111
Fig. 5.1. Regímenes de flujo en los reactores de goteo (Gunjal et al., 2003).	117
Fig. 5.2. Mapa regímenes de flujo en reactores de goteo (Sie y Krishna, 1998).....	118
Fig. 5.3. Retención de líquido dinámica en un lecho de relleno con espuma cerámica de 20 ppi, a presión y temperatura ambiente para el sistema aire-agua : (♦) $1.3 \cdot 10^{-3}$ m/s, (▲) $2.4 \cdot 10^{-3}$ m/s y (■) $3.9 \cdot 10^{-3}$ m/s.	122
Fig. 5.4. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la retención dinámica de líquido a presión y temperatura ambiente, utilizando espumas cerámicas (20 ppi) como relleno en un reactor de goteo.....	125
Fig. 5.5. a) Zonas donde existe transferencia de materia de materia en el reactor de goteo con lecho de relleno, b) disposición del distribuidor de líquido en el ensayo en blanco sin relleno.....	129
Fig. 5.6. Variación del producto del coeficiente de transferencia de materia volumétrico y la retención dinámica con la velocidad superficial de gas a distintos caudales de líquido: (♦) $7.8 \cdot 10^{-4}$ m/s, (■) $1.3 \cdot 10^{-3}$ m/s, (▲) $2.6 \cdot 10^{-3}$ m/s y (×) $3.2 \cdot 10^{-3}$ m/s.....	129

Fig. 5.7. Ajuste de los coeficientes de transferencia de materia en función de la velocidad superficial de líquido, utilizando como lecho de relleno espumas cerámicas de 20 ppi.....	132
Fig. 5.8. Comparación de los coeficientes de transferencia de materia obtenidos mediante la correlación propuesta y los obtenidos experimentalmente para los ensayos de desorción de oxígeno utilizando como lecho de relleno espumas cerámicas de 20 ppi.....	133
Fig. 5.9. Esquema del reactor discontinuo de vidrio utilizando espumas como hélices de agitación.	134
Fig. 5.10. Influencia de la velocidad de agitación a presión y temperatura ambiente para el sistema agua-oxígeno (a) y la potencia de agitación (b), (♦) espumas de 40 ppi, (■) agitador Rushton.	137
Fig. 5.11. Influencia de la velocidad de agitación (a) y la potencia de agitación (b) a presión y temperatura ambiente para el sistema agua-oxígeno (♦) y metanol-oxígeno (■).	138
Fig. 6.1. Oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (♦) 1 ^{er} experimento, (■) 2 ^o experimento, (▲) 3 ^{er} experimento y (x) 4 ^o experimento. Líneas: ajuste primer orden respecto al fenol.	144
Fig. 6.2. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min: a) 1 ^{er} experimento, b) 2 ^o experimento, c) 3 ^{er} experimento y d) 4 ^o experimento, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (x) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.	145
Fig. 6.3. Evolución de la DQO en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min: a) 1 ^{er} experimento, b) 2 ^o experimento y c) 3 ^{er} experimento, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.....	146
Fig. 6.4. Selectividades de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min: a) 1 ^{er} experimento, b) 2 ^o experimento y c) 3 ^{er} experimento, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (x) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO ₂ y (◇) polímero.....	147
Fig. 6.5. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH 4	

(constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno, (◆) 289 mL/min ($u_L = 3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s), (■) 70 mL/min ($u_L = 9 \cdot 10^{-4}$ m/s). Líneas: ajuste según el modelo propuesto. 150

Fig. 6.6. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 70$ mL/min, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto. Líneas: ajuste al modelo propuesto. 150

Fig. 6.7. Selectividades de los productos de reacción a diferente velocidad superficial del líquido, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno, (a) 70 mL/min ($u_L = 9 \cdot 10^{-4}$ m/s), (b) 289 mL/min ($u_L = 3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s), (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO_2 y (◇) polímero. 152

Fig. 6.8. Influencia de la concentración de cobre en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), (■) $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II). Líneas: ajuste según el modelo propuesto. 153

Fig. 6.9. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto. Líneas: ajuste al modelo propuesto. 154

Fig. 6.10. Influencia de la temperatura en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (◆) 140 °C, (■) 110 °C. Líneas: ajuste al modelo propuesto. 155

Fig. 6. 11. Influencia de la temperatura sobre distintas variables a 5 bar de oxígeno y $u_L = 3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s: a) retención dinámica de líquido, b) coeficiente de transferencia de materia por volumen de reactor, c) concentración de oxígeno disuelto en el equilibrio y d) constante cinética. 156

Fig. 6.12. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto. Líneas: ajuste al modelo propuesto. 157

Fig. 6.13. Influencia del relleno en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (◆) torre rociadora (sin lecho) y (■) espumas cerámicas de 40 ppi 159

Fig. 6.14. Resistencias presentes para la reacción en fase líquida, basándose en la teoría de las dos películas (Levenspiel, 2004).....	160
Fig. 6.15. Diagrama de bloques del modelo reactor discontinuo de lecho fijo de goteo: reactor y separador de fases.....	161
Fig. 6.16. Representación de la conversión predicha por el modelo frente a la obtenida experimentalmente, para la oxidación catalítica de fenol en el reactor de goteo con recirculación total de líquido.	165
Fig. 6.17. Diagrama de bloques del modelo reactor continuo de lecho fijo de goteo con recirculación: reactor y separador de fases.	168
Fig. 6.18. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la conversión de fenol para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2}= 1$ L/min de oxígeno y $Q_{L_0}=9.33$ mL/min.....	169
Fig. 6.19. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2}= 1$ L/min de oxígeno y $Q_{L_0}=9.33$ mL/min, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico	169
Fig. 6.20. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la DQO para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2}= 1$ L/min de oxígeno y $Q_{L_0}=9.33$ mL/min, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.....	170
Fig. 6.21. Influencia del tiempo de residencia en la conversión de fenol para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}= 1$ L/min de oxígeno.	171
Fig. 6.22. Influencia del tiempo de residencia en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}= 1$ L/min de oxígeno, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico	171
Fig. 6.23. Influencia del tiempo de residencia en la DQO para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}= 1$ L/min de oxígeno, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.....	172
Fig. 6.24. Influencia de la temperatura en la conversión de fenol para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de	

líquido a 5 bar de oxígeno, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno..... 173

Fig. 6.25. Influencia de la temperatura en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 5 bar de oxígeno, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico y (●) ácido oxálico 174

Fig. 6.26. Influencia de la temperatura en la DQO para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 5 bar de oxígeno, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC..... 174

Fig. 6.27. a) Variación de la caída de presión en función de la velocidad superficial de gas y b) variación del coeficiente de transferencia por unidad de reactor en función de la velocidad superficial de líquido, para distintos lechos de relleno: (♦) espumas de 20 ppi y (■) esferas de vidrio de 3 mm. 178

Fig. 6.28. Concentración de fenol predicha por el modelo frente a la concentración de fenol obtenida experimental en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido..... 181

Fig. 7.1. Micrografías obtenidas por SEM para la espuma de aluminio de 40 ppi: a) espuma sin anodización (fresca), b) espuma anodizada y c) espesor de la capa oxidada (anodizada)..... 190

Fig. 7.2. Micrografías obtenidas por SEM para la espuma de aluminio de 40 ppi con recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 192

Fig. 7.3. Micrografía obtenida por TEM para la espuma de aluminio de 40 ppi con deposición de la fase activa (Pd). 193

Fig. 7.4. Histograma de distribución del diámetro de las partículas de paladio depositadas en la espuma de aluminio de 40 ppi..... 193

Fig. 7.5. Influencia de la velocidad de agitación en la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando espumas como hélices de agitación a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm y $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno:(♦) 550 rpm, (■) 700 rpm, (▲) 900 rpm y (✕) 700 rpm sin catalizador y agitador Rushton de 6 palas. Líneas: ajuste primer orden respecto al m-nitrotolueno. 196

Fig. 7.6. Distribución de la m-toluidina obtenida en la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando espumas como hélices de agitación a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm y $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno:(♦) 550 rpm, (■) 700 rpm y(▲) 900 rpm..... 197

Fig. 7.7. Esquema de reacción para la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno. ... 198

Fig. 7.8. Hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado convencional utilizando un agitador Rushton de 6 palas a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm y $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno, 2.56 g de catalizador y 900 rpm: (◆) concentración de m-nitrotolueno y (■) concentración de m-toluidina. Línea: ajuste primer orden respecto al m-nitrotolueno. 198

Fig. 7.9. Comparación de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en la hidrogenación de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando dos agitadores distintos: (◆) 4 espumas de 40 ppi y (■) agitador Rushton de 6 palas. 199

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Reactores trifásicos de lecho fijo: reactor de goteo

1.1.1 Funcionamiento

Los reactores de goteo o “trickle-bed” (Fig. 1.1) representan uno de los reactores industriales más utilizados para llevar a cabo reacciones químicas entre compuestos en fases fluidas distintas, tratándose por tanto de un tipo de reactor multifásico.

En general, los reactores multifásicos, en los que tienen lugar reacciones gas-líquido, se clasifican en función de la geometría (columnas y tanques), en la presencia o ausencia de catalizadores sólidos y las direcciones de flujo (contracorriente, corrientes paralelas).

El reactor de goteo es una columna, en el que el líquido se distribuye desde la parte superior a fin de conseguir un flujo más homogéneo, circulando, en dirección descendente, a través del lecho de partículas en forma de película, gotas o canales (rivulets), mientras que el gas puede circular a través del lecho en ambas direcciones, ascendente o descendente, dependiendo del tipo de aplicación. En reactores a escala industrial es habitual el flujo de gas descendente debido a que no tiene limitaciones de velocidad de flujo por problemas de inundación y la caída de presión es menor.

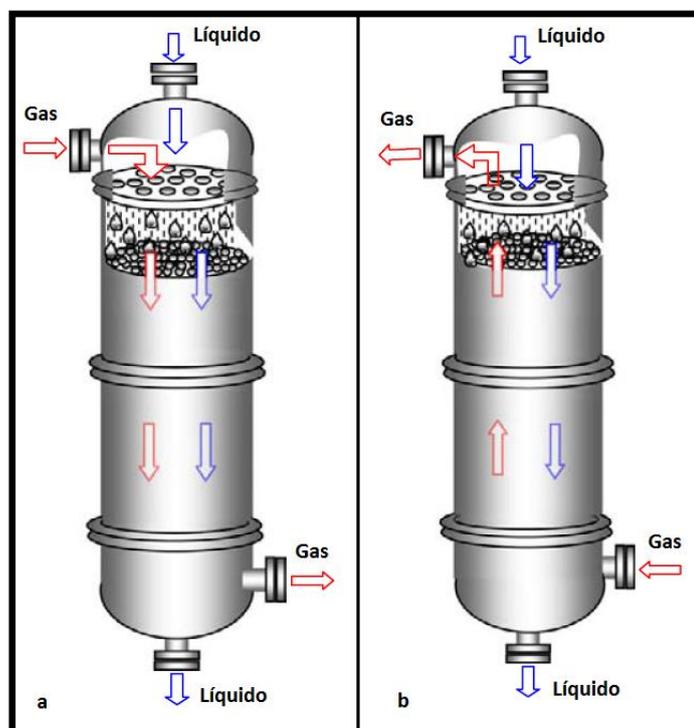


Fig. 1.1. Reactores de goteo en función del tipo de operación: a) corrientes paralelas, b) contra-corriente (Ranade et al., 2011).

La necesidad de cuantificar el comportamiento de los reactores multifásicos conduce a la modelización. El modelo típico de reactor pasa por la resolución de los balances de materia, energía y energía mecánica. En el diseño y la operación de los reactores multifásicos hay muchos factores que interaccionan: la cinética, hidrodinámica, contacto, turbulencia, fenómenos de transporte y fenómenos de superficie. En los sistemas multifásicos la presencia de varias fases conlleva el que la velocidad de reacción dependa del contacto entre fases y de los factores característicos de las reacciones homogéneas (temperatura etc.).

Las reacciones multifásicas son del tipo $A_{(g)} + bB_{(L)} \xrightarrow{\text{catalizador}} \text{Productos}$. Para que tenga lugar dicha reacción en primer lugar el reactivo gaseoso debe de disolverse en el líquido y luego ambos reactivos deben difundir o mover hacia la superficie del catalizador donde tiene lugar la reacción. Como consecuencia, en la expresión de la velocidad global intervienen la resistencia a la transferencia a través de la interfase G/L y la resistencia en la superficie del sólido. En la Fig 1.2 se muestra el esquema de las resistencias existentes según la teoría de la doble capa.

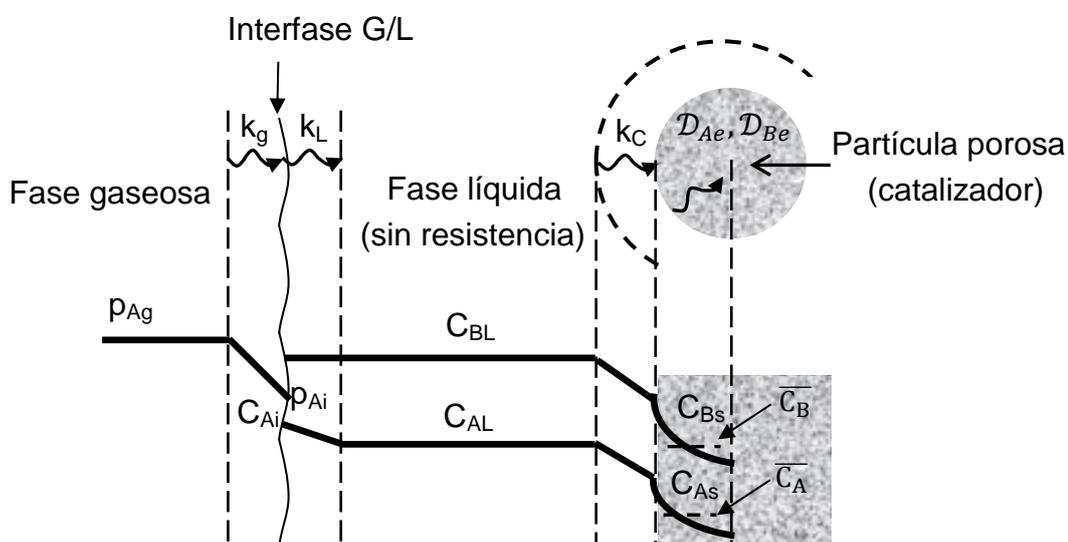


Fig. 1.2. Resistencias presentes en la reacción gas-líquido sobre la superficie de un catalizador sólido (Levenspiel, 2004).

Los factores que gobiernan las transferencias de calor y materia tienen una gran relevancia en la velocidad de reacción, siendo la transferencia de materia o la difusión intrapartícula en muchos casos la etapa limitante, limitando la conversión y la selectividad alcanzada durante la reacción.

1.1.2 Aplicaciones

Los reactores de goteo han aumentado en importancia en los últimos años debido a su aplicación en la desulfuración de naftas, keroseno, gasoil y fracciones más pesadas del petróleo; procesos de craqueo de residuos y procesos de hidrogenación, oxidación, alquilación y cloración. Algunos ejemplos de la aplicación de estos reactores a nivel industrial se reflejan en la Tabla 1.1 (Ranade et al., 2011).

Tabla 1.1. Algunas aplicaciones de los reactores de goteo a nivel industrial (Ranade et al., 2011).

Tipo de reacción	Proceso	Catalizador	Presión (MPa)	Temperatura (°C)
Oxidaciones	Oxidación de etanol	Pd/Al	2	70-100
	Oxidación Húmeda de fenol	Pt/Al ₂ O ₃	3-10	100-200
	Oxidación del ácido fórmico/Oxidación de compuestos orgánicos en aguas residuales/Oxidación de fenol	Co/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ , CuO	0.1-1.5	27-130
Procesamiento de petróleo	Hidrodeshulfuración	Mo-Ni	20-80	320-380
	Hidrodeshnitrificación			
	Hidrodeshmetalización			
Hidrogenaciones	Hidrogenación de varias fracciones de petróleo, nitrocompuestos, compuestos carbonílicos, ácidos carboxílicos a alcoholes (ácido adípico a 1,6-hexanodiol)	Pd, Pt, Ni, Cu	3-10	50-150
Síntesis de Fischer-Tropsch	Reacción de Fischer-Tropsch	Co/TiO ₂	10-50	177-377

En la Tabla 1.2 se muestran las dimensiones de los reactores de goteo a nivel industrial.

Tabla 1.2. Dimensiones típicas de los reactores de goteo a nivel industrial (Winterbottom y King, 1999).

Longitud de lecho	3-6 m
Diámetro	> 3 m
Tamaño del catalizador	1/8-1/32 in ($3.2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ m)
Flujo de gas	0.013-2 kg/m ² s
Flujo de líquido	0.8-25 kg/m ² s

1.1.3 Rellenos

Los efectos de la transferencia de materia se pueden reducir mediante el empleo de rellenos de partículas que pueden actuar como catalizadores o no. Existen distintos tipos de relleno, los cuales se pueden dividir en dos grupos: relleno ordenado o estructurado (dispuesto de una forma regular dentro de la columna) y relleno al azar.

Los rellenos al azar, Fig. 1., son los más comunes (esferas, anillos Raschig, anillos Pall). Los rellenos ordenados (mallas, monolitos, espumas) son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga.

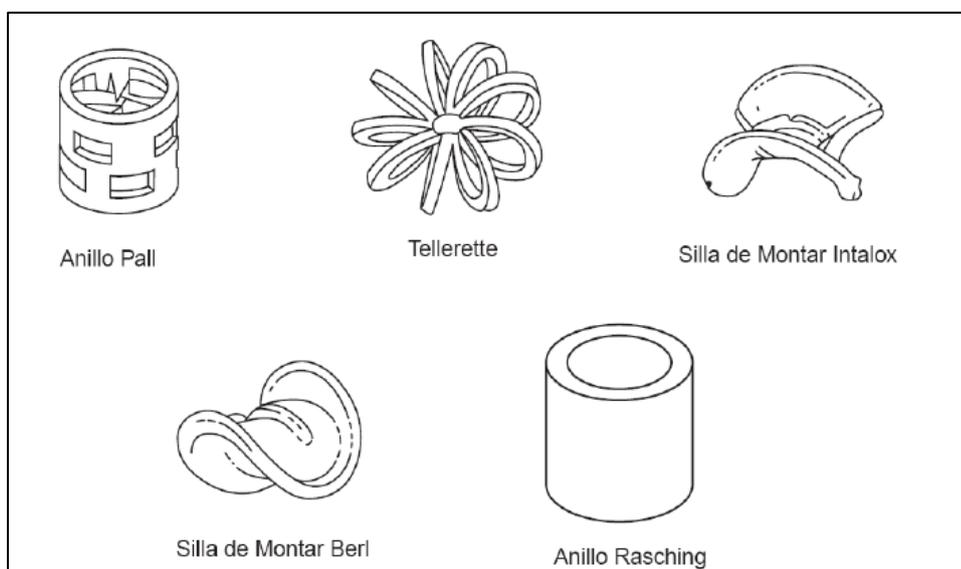


Fig. 1.3. Tipos de rellenos al azar de mayor comercialización (Bendeck et al., 2010).

En los últimos años, los rellenos estructurados han adquirido una mayor importancia, ya que presentan diferentes ventajas en comparación a los reactores tradicionales rellenos de

partículas dispuestas al azar. Principalmente, presentan baja pérdida de carga, distribución uniforme de flujo y menor resistencia a la transferencia de materia (Roy et al., 2004).

Los soportes estructurados más utilizados son las denominadas estructuras monolíticas o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes. Los más populares debido a su amplio uso en el sector del automóvil son los cerámicos (cordierita, principalmente) obtenidos por extrusión. A pesar de su amplio uso, estos materiales tienen limitaciones relacionadas con el espesor mínimo de pared para una correcta extrusión (alrededor de 100 μm), su fragilidad y la baja conductividad térmica de los materiales cerámicos, que unida al modelo de flujo en canales longitudinales, origina una mala homogeneidad térmica radial (Hickman y Schmidt, 1992a, Hickman y Schmidt, 1992b).

Como alternativa para soslayar estas limitaciones, se han propuesto los monolitos metálicos obtenidos por enrollamiento de capas alternadas de placas lisas y rizadas. Los materiales utilizados son aleaciones ferríticas (FeCrAlloy, Kantal (Cybulski y Moulijn, 2005) o aluminio (Burgos et al., 1998). Los monolitos metálicos, a costa de un incremento de precio frente a los cerámicos, presentan espesores de pared más reducidos (desde 25 μm) y un aumento de varios órdenes de magnitud en la conductividad térmica del material.

Sin embargo, uno y otro tipo de monolitos mantienen básicamente la estructura de canales longitudinales estrechos en los que se desarrolla un flujo laminar con las correspondientes limitaciones de transferencia de materia entre la fase gas y la fase líquida y sólida (Cybulski y Moulijn, 2005).

Las espumas son un nuevo soporte de tipo estructurado que constituye una alternativa interesante para solventar dichas limitaciones. Su estructura macroporosa con canales interconectados y de alta tortuosidad permite obtener un régimen de flujo turbulento, mejorando la transferencia de materia y calor entre las fases fluidas y el sólido, así como una cierta mezcla en la dirección radial que minimiza los gradientes radiales de concentración y temperatura en el reactor (Buciuman y Kraushaar-Czarnetzki, 2003).

Aunque conocidas desde hace mucho tiempo por su empleo como medios filtrantes, las espumas cerámicas han suscitado sólo un interés pequeño en la bibliografía científica y poco mayor entre las patentes industriales. No obstante debido a sus propiedades (alta área geométrica superficial externa y porosidad) hacen que este tipo de material presente prometedoras perspectivas de aplicaciones futuras en el ámbito de la catálisis (Buciuman y Kraushaar-Czarnetzki, 2003, Twigg y Richardson, 2007).

1.2 Espumas cerámicas

1.2.1 Definición y características de las espumas

Las espumas pueden clasificarse principalmente en dos clases: de poros cerrados y abiertos. Las primeras están formadas por poliedros, es decir, celdas conectadas a través de caras sólidas sin interconexión entre ellas, mientras que las segundas, son materiales preformados con una estructura porosa similar a una esponja poseen cavidades esféricas conectadas unas con otras a través de aberturas o ventanas que presentan altas porosidades (Fig. 1.). Debido a sus características, las espumas de poros abiertos son las adecuadas para su utilización como soportes catalíticos, por tanto a continuación sólo se considerarán las espumas de poros abiertos.

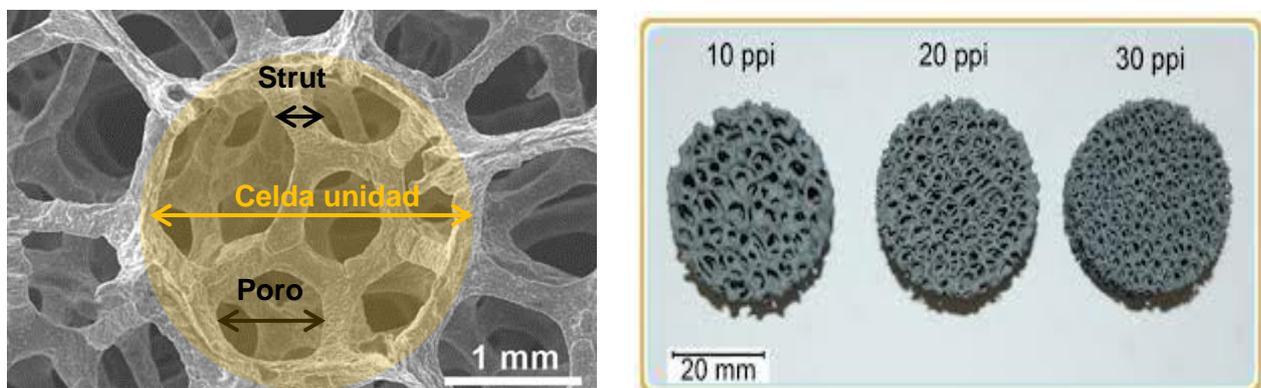


Fig. 1.4. Detalle de la celda unidad de una espuma cuyas caras se encuentran conectadas entre sí mediante poros y espumas cerámicas de circonio con distintas densidades de poros (10, 20 y 30 ppi).

Las espumas se pueden fabricar de distintos materiales: metales (níquel, aluminio, cobre etc.), polímeros, cerámicas, carbono, SiC etc. que se caracterizan por: la densidad de poros (ppi) (número de poros por pulgada, expresa el tamaño medio de celda, variando de 5 a 100 ppi), diámetro de poro (diámetro de la abertura entre cada celda), densidad aparente (masa por volumen de espuma), porosidad (fracción del volumen de poros entre el volumen de sólido, es decir la megaporosidad, en el rango 75-90% incluso mayor), área superficial externa (área geométrica superficial por volumen de sólido), diámetro del sólido que forma la celda (también conocido como "strut") y el diámetro equivalente esférico (el diámetro de esferas sólidas con la misma área superficial externa) (Twig y Richardson, 2007).

En la Fig. 1.3 se compara el área geométrica superficial de las espumas con el de otros rellenos estructurados y rellenos de partículas al azar. Como se puede observar, la superficie geométrica de las espumas se puede incrementar mucho más que cualquier otro

tipo de relleno aumentando la densidad de poros, manteniendo además altas porosidades, entre el 80-97% dependiendo del espesor del sólido que forma la espuma, y por tanto bajas caídas de presión. La superficie geométrica también se puede incrementar disminuyendo la porosidad, es decir, aumentando el diámetro del sólido que conforma la celda unidad. La densidad de poros es un parámetro independiente que representa el tamaño promedio de la celda y a medida que el tamaño de celda disminuye (aumenta la densidad de poros) aumenta la superficie geométrica.

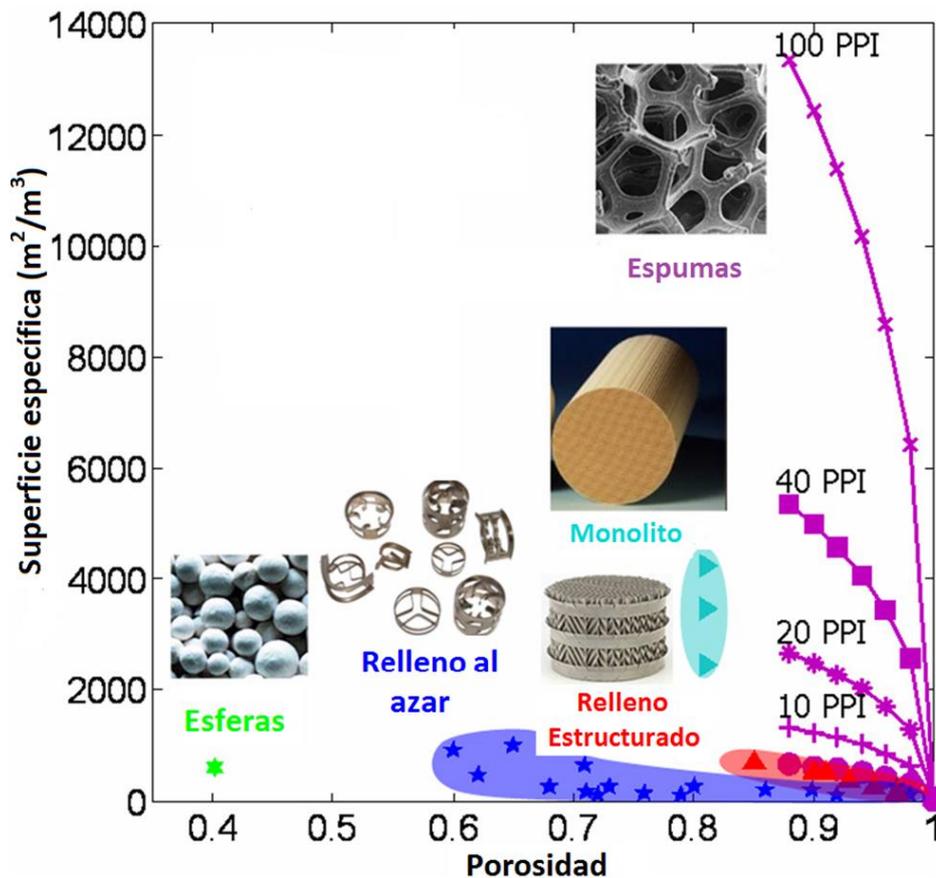


Fig. 1.3. Superficie geométrica específica para espumas con distintas densidades de poros y comparación con rellenos al azar y estructurados con distintas porosidades (Stemmet, 2008).

La superficie geométrica no sólo depende de las propiedades de las espumas, si no que depende además del material con el que se fabrican. En este sentido, las espumas cerámicas presentan una mayor superficie geométrica comparada con las espumas metálicas, por ejemplo para una espuma de 97% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 8% de mullita de 10 ppi y porosidad del 87% presenta una superficie geométrica del 2288 m^{-1} (Twigg y Richardson, 2007), mientras que para espumas de FeCr de 5.9-15.3 ppi y porosidades entre el 93-95% se obtienen unas superficie geométricas entre $336\text{-}962\text{ m}^{-1}$ (Incera Garrido et al., 2008).

Además, los materiales cerámicos en comparación con los metales y plásticos son más duros, presentan gran resistencia a altas temperaturas y a la corrosión, y alta resistencia a casi todos los agentes químicos, tratándose por tanto de un material de gran versatilidad para ser utilizado en diversos procesos químicos. Por todo ello, a continuación se exponen las diferentes técnicas de preparación de espumas cerámicas ya que las espumas metálicas se fabrican aplicando métodos diferentes.

1.2.2 Elaboración de las espumas cerámicas

1.2.2.1 Métodos

Existen tres técnicas principales para la fabricación de espumas cerámicas: réplica, sacrificio y espumado directo. Esta última es la técnica pionera en la fabricación de espumas cerámicas comerciales, por eso es la que cuenta con mayor información, experiencia, y tiene como gran ventaja su bajo coste si se compara con las otras técnicas (Studart et al., 2006).

➤ Técnica de réplica

Este método fue patentado a principios de los años 60 (Schwartzwalder y Somers, 1963). Esta técnica básicamente consiste en impregnar una espuma de poliuretano (PU) u otro polímero, como poli(vinilcloruro) (PVC), poliestireno (PS) o celulosa, en una suspensión de partículas cerámicas (alúmina, ZrO_2 , Si_3N_4 , etc) que está formada por partículas con un diámetro comprendido entre 0.1-10 μm junto con una proporción adecuada de agentes humectantes, estabilizantes y modificadores de viscosidad (Luyten et al., 2005). Se suelen utilizar suspensiones con baja viscosidad, eliminando el exceso mediante soplado con aire o por compresión. Posteriormente, la espuma se seca y se calcina a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1700 °C. Con un control muy cuidadoso, el polímero se vaporiza y las partículas cerámicas sinterizan formando una réplica o imagen positiva de la espuma original.

Otra alternativa es utilizar una suspensión con mayor viscosidad, añadiendo agentes espesantes. En este caso, el exceso de la suspensión se elimina sólo de la superficie externa del polímero, permaneciendo la suspensión en el interior de los poros. Posteriormente de la calcinación y eliminación del polímero el material cerámico sinterizado

adopta la forma de la espuma como una especie de réplica o imagen negativa de la espuma original (Twigg y Richardson, 2007).

Mediante esta técnica se ha logrado obtener una distribución de porosidad entre 40-95 % en el material sintético (poliuretano), y un tamaño de poros entre 200 μm y 3 mm (Studart et al., 2006). Además se pueden obtener espumas con diversas formas como cilindros, bloques, anillos o incluso diseños personalizados mecanizando el polímero antes o después de la inmersión y secado.

➤ Técnica empleando un material de sacrificio

La técnica de material de sacrificio, consiste usualmente en la preparación de un compuesto bifásico que se compone de una matriz de partículas continuas cerámicas o precursores y de una fase de sacrificio dispersada, que inicialmente se distribuye homogéneamente a través de la matriz; por último es extraída para generar poros dentro de la microestructura. Mediante esta técnica se logra realizar la fabricación de cerámicos macroporosos con una distribución de 20-90 % y con un tamaño de poro entre 1-700 μm (Studart et al., 2006, Luyten et al., 2009).

➤ Técnica de espumado directo

Por medio de este método se logra la producción de materiales porosos mediante la incorporación de una fase gaseosa (aire) en la suspensión o fase líquida que contiene surfactantes o partículas cerámicas para estabilizar la espuma generada. Para preservar la estructura porosa de la espuma ésta necesita ser consolidada, es decir, transformar la suspensión bien dispersa en un cuerpo rígido mediante polimerización (Omatete et al., 1991) o empleando proteínas (Lyckfeldt et al., 2000) o suspensiones con polisacáridos (Lyckfeldt y Ferreira, 1998).

En la mayoría de los casos, las espumas se someten posteriormente a altas temperaturas para aumentar la resistencia de las mismas.

Con esta técnica se pueden obtener espumas cerámicas con una porosidad comprendida entre el 40 y 97 % y tamaños de poros entre 35 μm y 1.2 mm (Andersson y Bergström, 2008).

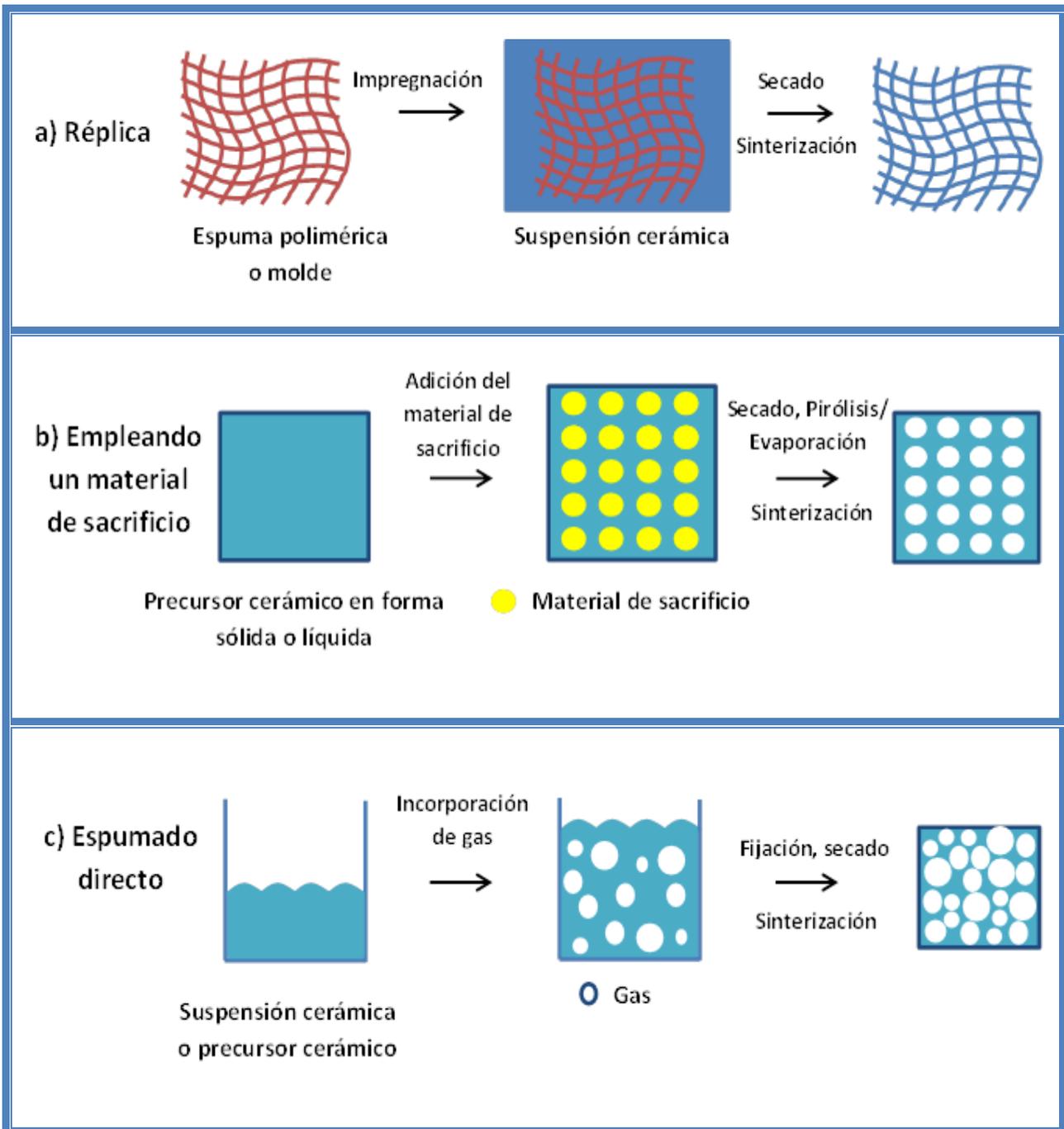


Fig. 1.4. Esquema de las técnicas de elaboración de espumas cerámicas: a) Técnica de la réplica, b) Técnica empleando un material de sacrificio y c) Técnica del espumado directo.

En la Fig. 1.4 se muestran de forma esquemática las tres técnicas para la elaboración de espumas cerámicas.

1.2.2.2 Recubrimiento

Como se ha comentado anteriormente, este tipo de materiales se caracterizan por presentar altas porosidades y altas superficies geométricas, pero por el contrario presentan bajas

superficies específicas (1-2 m²/g) (Twig y Richardson, 2007).

Debido a esto a priori no se pueden utilizar como catalizadores, no se debe olvidar que la reacción química tiene lugar sobre la superficie del catalizador, de forma que una superficie específica elevada aumenta la superficie de reacción, y por lo tanto la velocidad de la misma.

Es posible aumentar la superficie específica depositando una fina capa de un material con alta superficie específica, como por ejemplo γ -Al₂O₃, sobre la estructura base de la espuma, dicho proceso se conoce como “washcoating”. Este proceso consiste en sumergir la espuma en una suspensión que contiene la proporción adecuada del material con el que se va a recubrir, junto con aglutinantes y modificadores de viscosidad. Posteriormente se elimina el exceso de la suspensión y se seca. Finalmente se calcina a temperaturas moderadas (<500 °C) para preservar la estructura de la γ -Al₂O₃. La superficie específica deseada se puede alcanzar repitiendo el proceso. Mediante este proceso se han depositado satisfactoriamente metales, óxidos, zeolitas y carbono (Twig y Richardson, 1995).

1.2.3 Aplicaciones de las espumas

Las espumas cerámicas han estado en continuo desarrollo desde las últimas tres décadas. Comercialmente las espumas han sido utilizadas como filtros para líquidos y gases, y en particular las espumas cerámicas se han utilizado como filtros para metales fundidos o gases calientes (Buciuman y Kraushaar-Czarnetzki, 2003) y como accesorios para hornos (Twig y Richardson, 2007).

Las espumas presentan baja caída de presión, alta área superficial, mejorando tanto la transferencia de materia como la mezcla radial debido a su tortuosidad, y la transferencia de calor en reacciones altamente endotérmicas y exotérmicas. Como consecuencia, constituyen una atractiva alternativa de cara a su utilización en diversos campos. En concreto, las aplicaciones de las espumas en intercambiadores de calor, reformadores, mezcladores y como soportes catalíticos han adquirido gran importancia en los últimos años (Pestryakov et al., 1996, Richardson et al., 2000, Richardson et al., 2003, Sirijaruphan et al., 2005, Chin et al., 2006, Winé et al., 2006, Pestryakov et al., 2007).

El uso de las espumas como soportes catalíticos es una de las aplicaciones con mayor potencial de este tipo de material. Las espumas se han utilizado en algunas reacciones gas-

sólido de interés industrial y medioambiental como la purificación de gases residuales (Pestryakov et al., 1996, Van Setten et al., 2003, Fino et al., 2005), combustión de metano y propano (Schlegel et al., 1994, Cerri et al., 2000), reformado de CO₂ (Richardson et al., 2003), oxidación parcial de hidrocarburos (Panuccio et al., 2006, Williams y Schmidt, 2006), oxidación preferencial de monóxido de carbono en hidrógeno (Wörner et al., 2003, Jhalani y Schmidt, 2005, Sirijaruphan et al., 2005, Chin et al., 2006) y síntesis de Fischer-Tropsch (Chin et al., 2005).

Así por ejemplo, Pestryakov et al. (1996) estudiaron la purificación y neutralización de gases residuales, tales como CO, propano y NO_x, procedentes de emisiones de automóviles empleando catalizadores de paladio, platino y óxidos de metales de transición soportados en una espuma metálica, así como catalizadores granulares y tipo monolitos. En el caso de la oxidación de propano encontraron que las espumas presentaban una mayor actividad en comparación con los monolitos, pero una actividad muy parecida en comparación con el catalizador granular, no obstante la caída de presión utilizando las espumas es mucho menor. En la oxidación de CO encontraron que la actividad catalítica de la espuma depende en gran medida del diámetro de la celda, siendo necesaria su optimización en cuanto a la geometría y resistencia de la misma. En la eliminación de NO_x las espumas presentaron una mayor conversión en comparación con los monolitos comerciales.

Brown (2001) estudió la metanación de dióxido de carbono (reacción altamente exotérmica) empleando catalizadores de rutenio en γ -Al₂O₃ (gránulos) y espumas de 30 ppi de α -Al₂O₃ con un recubrimiento del 10% de γ -Al₂O₃ impregnada de rutenio. Los resultados obtenidos indican que la actividad catalítica de las espumas es dos veces superior que la obtenida con el catalizador en forma de gránulos. Otros ejemplos de las ventajas de la aplicación de las espumas en reacciones altamente exotérmicas y endotérmicas como la epoxidación de etileno, síntesis de Fischer-Tropsch y reformado de metano se encuentran recopiladas en el estudio realizado por Twigg y Richardson (2007).

A día de hoy existen muy pocos estudios sobre la aplicación de las espumas como catalizadores en reacciones multifásicas, donde el conocimiento de la morfología y propiedades geométricas de las espumas, así como la modelización de la hidrodinámica, dispersión axial y transferencia de materia y calor son esenciales para el correcto diseño de estos reactores a nivel industrial.

En relación con la morfología y las propiedades geométricas de las espumas, éstas han sido estudiadas por diversos autores. Buciuman y Kraushaar-Czarnetzki (2003) estudiaron la

morfología de las espumas cerámicas proponiendo ecuaciones para el cálculo de la superficie geométrica y la densidad relativa utilizando el tetracaidecaedro para describir la celda unidad de las espumas.

En esta línea, Richardson et al. (2000) proponen tres modelos para el cálculo de la superficie geométrica de las espumas cerámicas. Además estudiaron la influencia del recubrimiento de la superficie de las espumas con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, concluyendo que dicho recubrimiento aumenta la superficie específica sin apenas afectar al tamaño diámetro de poro y porosidad de la misma. Por otro lado, estudiaron la influencia de la densidad de poros (10-65 ppi) en la caída de presión para un sistema monofásico, encontrando que a medida que aumenta la densidad de poros aumenta la caída de presión. Finalmente, obtienen valores empíricos de los parámetros del modelo convencional de Ergun, en términos del diámetro de poro principal y porosidad, con los que predicen la caída de presión con un error de $\pm 15\%$. Asimismo, encontraron que la caída de presión utilizando espumas es mucho menor que la caída de presión utilizando un lecho de esferas de vidrio.

En sus primeros estudios Plessis et al. (1994) describen la celda unidad de las espumas metálicas mediante el modelo cúbico, sin embargo este modelo no describe adecuadamente la superficie geométrica de las mismas. Por ello, en estudios posteriores Fourie y Plessis (2002) utilizaron el tetracaidecaedro para describir la celda unidad de la espuma metálica, proponiendo diversas ecuaciones para el cálculo de la superficie geométrica a partir de la porosidad del sólido y la densidad de poros.

En cuanto a la transferencia de materia en sistemas multifásicos empleando reactores de tanque agitado León et al. (2012) en el que las espumas funcionan como hélices de agitación. Concretamente, estudiaron la influencia de la densidad de poros (10, 20 y 40 ppi) en el coeficiente de transferencia de materia líquido-sólido utilizando como modelo la hidrogenación de 3-metil-1-pentin-3-ol empleando catalizadores de paladio soportado en espumas metálicas a 25 °C y $P_{\text{H}_2}=1.2$ bar, encontrando que existe una densidad de poros óptima (20 ppi) con la que se obtiene un mayor coeficiente de transferencia de materia. Asimismo, comparan los resultados obtenidos con respecto al reactor empleando el catalizador en suspensión. En este caso, el coeficiente obtenido empleando espumas es seis veces superior al obtenido con el catalizador en suspensión.

Estos mismos autores (Leon et al., 2012) estudiaron el efecto del diseño del agitador en el coeficiente de transferencia sólido-líquido en la hidrogenación de α -estireno a 60 °C y 5 bar de hidrógeno empleando catalizadores de paladio soportado en espumas metálicas con

distintas formas geométricas, concluyendo que las espumas son más efectivas, en comparación con el catalizador en suspensión, en aquellas reacciones en donde existe limitación en cuanto la transferencia de materia sólido-líquido.

Asimismo, Tschentscher et al. (2011) estudiaron la oxidación de glucosa en un reactor de tanque agitado empleando como catalizador platino soportado en una espumas metálica y en partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 60 °C, obteniendo mayores coeficientes de transferencia de materia utilizando las espumas.

En cuanto a reactores continuos (columna), se ha estudiado y modelizado la hidrodinámica y transferencia de materia trabajando con distintos modos de operación (contracorriente, corrientes paralelas en flujo ascendente y descendente) a temperatura y presión ambiente empleando espumas metálicas con distintas densidades de poros (5, 10, 20 y 40 ppi) para el sistema oxígeno-agua (Stemmet, 2008). Asimismo, estudia la influencia de la viscosidad y la tensión superficial, operando en co-corriente con flujo ascendente y descendente, en la hidrodinámica y la transferencia de materia.

Actualmente existen muy pocos estudios relacionados con la aplicación de espumas en reacciones multifásicas llevadas a cabo en reactores continuos (tipo columna). En este sentido Patrick et al. (2010) establecieron un modelo para comparar el comportamiento de dos lechos distintos de espumas (espumas y “hairy” espumas) con un lecho de esferas. Como reacciones modelo utilizaron una reacción lenta (hidrogenación de cinamaldehído) y una rápida (3-metil-1-pentin-3-ol), operando con flujos paralelos tanto ascendentes como descendente, en el caso de la reacción rápida se alcanzan mayores selectividades y conversiones con las espumas.

1.3 Aguas contaminadas con fenol

Las últimas décadas han estado marcadas principalmente por la preocupación generalizada de la sociedad por la protección del medio ambiente. Como consecuencia de esta inquietud social, se han aprobado normas medioambientales de diversa índole, lo que ha dado lugar a la necesidad de desarrollar o mejorar procesos que conjuguen los avances científicos y tecnológicos sobre todo en procesos ambientales en los que el valor añadido económico es nulo.

Por todo ello, en la presente tesis se ha seleccionado la oxidación catalítica de fenol como reacción modelo para llevar a cabo la modelización de un reactor de goteo con soporte estructurado tipo espuma. A continuación se describen los aspectos más importantes relacionados con el fenol.

1.3.1 Problemática ambiental del fenol. Legislación.

La protección y conservación de los recursos naturales y las nuevas legislaciones ambientales imponen criterios cada vez más estrictos para lograr una mayor y mejor depuración de las aguas residuales.

Una gran parte de las aguas residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible.

Este es el caso del fenol, que se encuentra presente en las aguas residuales procedentes de refinerías de petróleo (6-500 mg / L), hornos de coque (28 a 3900 mg / L), procesamiento de carbón (9-6800 mg / L), y las industrias petroquímicas (2.8 a 1220 mg / L) (Busca et al., 2008).

Estas aguas residuales deben ser tratadas antes de ser liberadas al medio ambiente, ya que el fenol es muy nocivo para los organismos, incluso a bajas concentraciones. Como consecuencia, se ha prestado gran atención a las diferentes alternativas para reducir su concentración en los efluentes acuosos, sobre todo en las últimas décadas en las que las legislaciones son cada vez más estrictas, por ejemplo la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) establece que la concentración máxima de descarga de compuestos fenólicos en las aguas residuales debe de ser de 0.1 mg/L, mientras que la Ley del Principado de Asturias 5/2002 de 3 de junio establece un máximo de fenoles totales de 2 mg/L.

1.3.2 Técnicas de eliminación de fenol presente en las aguas residuales

Existen diversos métodos para la eliminación de fenol presente en las aguas residuales: extracción con disolventes, adsorción, filtración, filtración con membranas, intercambio

iónico, tratamiento biológico y técnicas destructivas como la ozonización, la oxidación y la incineración (Busca et al., 2008). Según la normativa europea, las mejores técnicas disponibles para el tratamiento de aguas industriales (recogidas en el documento BREF “Waste Treatments Industries”) son la extracción con disolventes, filtración, filtración con membranas, intercambio iónico y tratamiento biológico, y la oxidación catalítica utilizando un agente oxidante específicamente para tratar aguas residuales que contienen fenol.

La economía de los métodos físicos limita su uso para el tratamiento de microcontaminantes refractarios, en lugar de tratar corrientes de aguas residuales altamente concentradas (Aravindhana et al., 2009, Siva Kumar et al., 2009, Laxmi Gayatri y Ahmaruzzaman, 2010).

Asimismo, el tratamiento biológico es sólo apropiado para bajas concentraciones de fenol debido a las propiedades bactericidas de los compuestos fenólicos, incluso a concentraciones tan bajas como 10 mg/L (Lee y Carberry, 1992, Wang, 1992).

Como resultado, la oxidación química surge como una ruta prometedora para la eliminación de fenol a concentraciones intermedias. Entre los tratamientos de oxidación empleados en la actualidad destacan la incineración, la oxidación avanzada (AOPs) que utiliza ozono, peróxido de hidrógeno etc. como agente oxidante, la oxidación en condiciones supercríticas (SCWO), y la oxidación vía húmeda (WAO) que utiliza aire u oxígeno como agente oxidante.

Estos tratamientos tienen como objetivo final la mineralización hacia CO₂ de la materia orgánica disuelta en el agua. Sin embargo, conseguir una mineralización total puede resultar excesivamente caro, por lo que se considera eficaz la oxidación parcial de la materia orgánica hasta compuestos fácilmente biodegradables por tratamientos biológicos posteriores (Kwan y Voelker, 2003, Georgi y Kopinke, 2005, Oliveira et al., 2005).

La incineración se ha aplicado con éxito para el tratamiento de sólidos, líquidos y gaseosos. Sin embargo, esta técnica sólo se emplea cuando la concentración de contaminantes es suficientemente debido a la cantidad de energía requerida (Heimbuch y Wilhelmi, 1985).

La oxidación avanzada se utilizan comúnmente para el tratamiento de relativamente bajas concentraciones de contaminantes en el agua (DQO <5 mg / L) debido al elevado coste del reactivo empleado (ozono, peróxido de hidrógeno, etc) (Andreozzi et al., 1999, Esplugas et al., 2002).

WAO y SCWO son atractivas alternativas para tratar corrientes residuales con valores de DQO comprendidos entre 20 y 200 g/L (Kolaczowski et al., 1997, Andreozzi et al., 1999, Kolaczowski et al., 1999, Luck, 1999). Pese a que ambas técnicas se llevan a cabo en condiciones severas de operación (125-300 °C y 5-200 bar para WAO y por encima de 374 °C y 221 bar para SCWO), WAO parece ser más aceptada que la SWAO.

El empleo de catalizadores (homogéneos o heterogéneos) en la WAO ha surgido como una alternativa interesante ya que permite una considerable reducción de las condiciones de operación (temperatura y presión).

1.3.3 Oxidación Húmeda de Fenol

➤ Catálisis heterogénea

Se han empleado distintos catalizadores en la oxidación húmeda de fenol: óxidos de metales de transición tales como CuO (Sadana y Katzer, 1974a, Ohta et al., 1980, Kim y Ihm, 2007, Kim et al., 2007), MnO₂ (Stoyanova et al., 2003, Santiago et al., 2006), o CoO (Pintar y Levec, 1994, Christoskova et al., 2001) y metales nobles como Pt y Ru (Kouraichi et al., 2010, Lee et al., 2010, Ayusheev et al., 2014, Keav et al., 2014).

Kim y Ihm (2005) llevaron a cabo la oxidación catalítica de fenol en un autoclave, empleando óxidos de metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni y Cu) soportados en γ -Al₂O₃ a 150 °C, 3 g/L de catalizador, 2.02 MPa (aire) y una concentración inicial de fenol de 0.01 mol/L, concluyendo que el óxido de cobre presenta la mayor actividad catalítica. Asimismo, al finalizar la reacción encontraron la presencia de depósitos carbonosos, especialmente en el catalizador de Mn. Los análisis del depósito carbonoso mediante resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) revelaron la presencia de algunos grupos oxigenados tales como ácidos carboxílicos y alcoholes.

El principal inconveniente del empleo de catalizadores heterogéneos de cobre radica en su desactivación debido a la lixiviación de la fase activa. Sin embargo, es posible minimizar dicha lixiviación variando las condiciones de operación, sobre todo aumentando el pH de la disolución inicial (Santos et al., 2004).

El empleo de metales nobles como catalizadores revelan una cierta tendencia a la desactivación debido a la deposición sobre la superficie del catalizador de depósitos carbonosos generados durante la reacción (Hamoudi et al., 2000, Masende et al., 2003, Maugans y Akgerman, 2003). Asimismo, Cybulski y Trawczynski estudiaron la oxidación catalítica de fenol utilizando catalizadores de platino y rutenio soportados en negro de carbón y una mezcla de óxidos de sílice y titanio. Los resultados indican que la actividad de estos catalizadores es más baja en comparación con los catalizadores de cobre (Cybulski y Trawczyński, 2004).

➤ Catálisis homogénea

Las sales metálicas como el nitrato de cobre, sulfato de cobre, sulfato de manganeso y sulfato de hierro (Wu et al., 2003, Arena et al., 2010) han sido propuestos como catalizadores homogéneos para la oxidación de fenol.

Wu et al. (2003) realizaron un estudio cinético de la oxidación de 0.01 mol/L de fenol empleando nitrato de cobre (II) como catalizador y oxígeno como agente oxidante, variando la temperatura (40-60 °C), presión (1.2-2.3 MPa) y la concentración de Cu(II) (0-13.2 ppm). La cinética de la reacción es de orden uno con respecto al fenol y 0.5 respecto al cobre y oxígeno, obteniendo una energía de activación de 101 kJ/mol.

Por otro lado, Arena et al. (2010) estudiaron la influencia de la naturaleza del catalizador (cobre, hierro y manganeso) en la selectividad de los productos de reacción obtenidos bajo las mismas condiciones de operación., obteniendo que la selectividad hacia CO₂ es mayor utilizando cobre como catalizador.

En la Tabla 1. se muestran las energías de activación obtenidas en la oxidación catalítica (homogénea y heterogénea) y no catalítica de fenol obtenidas por diversos autores. Como se puede observar en la oxidación húmeda no catalítica la energía de activación varía entre 50 y 77 kJ/mol, para la reacción catalizada homogéneamente la energía de activación varía entre 57.5 y 101 kJ/mol, mientras que para la reacción heterogénea las energías de activación son muy similares (85 y 85.7 kJ/mol).

Tabla 1.3. Energías de activación para la oxidación no catalítica de fenol, reacción homogénea y heterogénea utilizando catalizadores de cobre.

Catalizador	Temperatura (°C)	Energía de activación (kJ/mol)	Referencia
----	443-493	67.4	(Vicente et al., 2002)
----	423-453	50	(Joglekar et al., 1991)
----	423-573	77	(Lefèvre et al., 2011)
Cu²⁺	313-333	101	(Wu et al., 2003)
Cu²⁺	353-383	57.5	(Kulkarni y Dixit, 1991)
CuO/Al₂O₃	393-433	85	(Fortuny et al., 1995)
CuO/Al₂O₃	393-503	85.7	(Ohta et al., 1980)

Teniendo en cuenta todo lo que se ha comentado anteriormente se ha seleccionado el cobre como catalizador para llevar a cabo la oxidación húmeda de fenol.

1.4 Objetivos de la tesis

El objetivo general de esta tesis es estudiar las características técnicas de los reactores trifásicos de goteo con soporte de espuma cerámica, y la modelización de estos equipos para llevar a cabo la reacción de oxidación húmeda de fenol. Para el desarrollo de este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Estudio cinético de la reacción de oxidación húmeda de fenol. En primer lugar, se estudiará la oxidación de fenol utilizando como catalizador homogéneo de cobre, Cu²⁺. El objetivo es estudiar la influencia de las distintas condiciones de operación (presión, temperatura y concentración del catalizador) a fin de establecer el mecanismo de reacción y obtener un modelo cinético. En segundo lugar, se preparará el catalizador en forma heterogénea (CuO/ γ -Al₂O₃) y se estudiará la influencia de las condiciones de operación (temperatura, concentración inicial de fenol, pH de la disolución acuosa) en la actividad del catalizador. Ambos estudios cinéticos se llevarán a cabo en un reactor discontinuo ideal. Finalmente, se

compararán los resultados obtenidos con el fin de determinar cuál es la forma más eficiente de emplear el catalizador en un reactor trifásico de goteo.

2. Diseño, construcción y ensayos preliminares en un reactor trifásico de goteo con soporte de espuma cerámica. El reactor es de $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ de volumen útil de relleno de espuma cerámica y capaz de operar a una presión de 5 bar y temperatura de 140 °C. Los ensayos preliminares consistirán en el estudio de la hidrodinámica y la transferencia de materia en ausencia de reacción. Hay que tener en cuenta que por el interior de reactor discurre un flujo bifásico (gas y líquido) por lo que es preciso determinar y correlacionar de forma adecuada la influencia de las relaciones entre fases en la retención de líquido y transferencia de materia entre fases.
3. Estudio de la reacción de oxidación catalítica de fenol en el reactor trifásico de goteo con soporte de espuma cerámica. Se estudiará la influencia de las condiciones de operación (temperatura, relación entre fases etc.) operando con dos configuraciones de reactor distintas: trabajando en discontinuo con recirculación total de líquido y trabajando en continuo con recirculación parcial de líquido. En ambos casos el gas siempre se opera en continuo.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

2.1.1 Reactivos

En la Tabla 2.1 se muestran los reactivos utilizados en la presente tesis doctoral.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados.

Compuesto	Suministrador	Pureza (%)	Número CAS
Ácido maleico	Aldrich	99	110-16-7
Ácido ortofosfórico	Panreac	85	7664-38-2
Ácido oxálico dihidratado	Merck	99.5-102.5	6153-56-6
Catecol	Sigma-Aldrich	99	120-80-9
Cloruro de cobre 2-hidrato	Panreac	99	10125-13-0
Dicromato potásico 0.25 N	Panreac		
Fenol	Sigma-Aldrich	99	108-95-2
Fosfato de sodio dibásico anhidro	Panreac	99	231-448-7
Fosfato de sodio monobásico anhidro	Panreac	99-10.5	7558-80-7
Hidrogenoftalato de potasio	Panreac		
Hidroquinona	Sigma-Aldrich	99	123-31-9
Nitrato de cobre 3-hidrato	Panreac	98-103	10031-43-3
Nitrato de hierro 9-hidrato	Panreac	98	7782-61-8
Oxígeno industrial	Air-Liquid		
p-benzoquinona	Sigma-Aldrich	98	106-51-4
Solución estándar de cobre para absorción atómica	Panreac	---	---
Solución estándar de hierro para absorción atómica	Panreac	---	---
Sulfato de cobre anhidro	Panreac	99	7758-98-7
Sulfato de mercurio (II)	Sigma-Aldrich		
Sulfato de plata 6.6 g/L	Panreac		
γ -Al ₂ O ₃	BASF	---	1344-28-1

2.1.2 Espumas

Las espumas utilizadas en la presente tesis son espumas comerciales suministradas por Fraunhofer IKTS. Se tratan de espumas cilíndricas de Al₂O₃ (pureza 99.9%) con un recubrimiento mesoporoso de γ -Al₂O₃.

La espuma (Fig. 2.1a) presenta una densidad de poros de 20 ppi, dicha densidad se ha seleccionado con el objeto de disminuir el efecto pared, ya que en la zona comprendida entre la espuma y la pared del reactor la porosidad aumenta, aumentando la posibilidad de que se formen caminos preferenciales. Este hecho es más acusado para altas densidades de poros.

Asimismo, para obtener datos experimentales representativos en reactores de pequeño diámetro debe de haber un número representativo de poros en un corte transversal de la espuma. Por ello, no se han seleccionado densidades de poros pequeñas.

La Tabla 2.2. resume las principales propiedades geométricas de la espuma. Algunas de estas propiedades han sido proporcionadas por el suministrador, otras se han determinado experimentalmente de forma directa o por medio de expresiones.

Tabla 2.2. Propiedades de la espuma.

Espuma	
Densidad de poros (ppi)	20*
Masa, M_e (g)	96*
Diámetro, D_e (mm)	50*
Altura, h_e (mm)	101*
Porosidad, ε (%)	87.7*
Masa γ -Al ₂ O ₃ , M_w (g)	5.5*
Densidad aparente, ρ_B (g/cm ³)	0.48
Diámetro de poro, d_p (mm)	1.38
Diámetro de strut, d_t (mm)	0.46
Área geométrica superficial, S_v (m ² /m ³ sólido)	20860
Fracción recubrimiento, f_w (%)	5.4
Área superficial interna, A_{BET} (m ² /g)	9.9
Volumen de poros, V_{poro} (cm ³ /g)	0.016

* Propiedades dadas por el fabricante.

La densidad aparente, ρ_B , y la fracción de recubrimiento (f_w) se han calculado a partir de las siguientes expresiones:

$$\rho_B = \frac{M_e}{\frac{\pi D_e^2}{4} h_e}, \quad f_w = \left(\frac{M_w}{M_w + M_e} \right) \cdot 100 \quad [2.1]$$

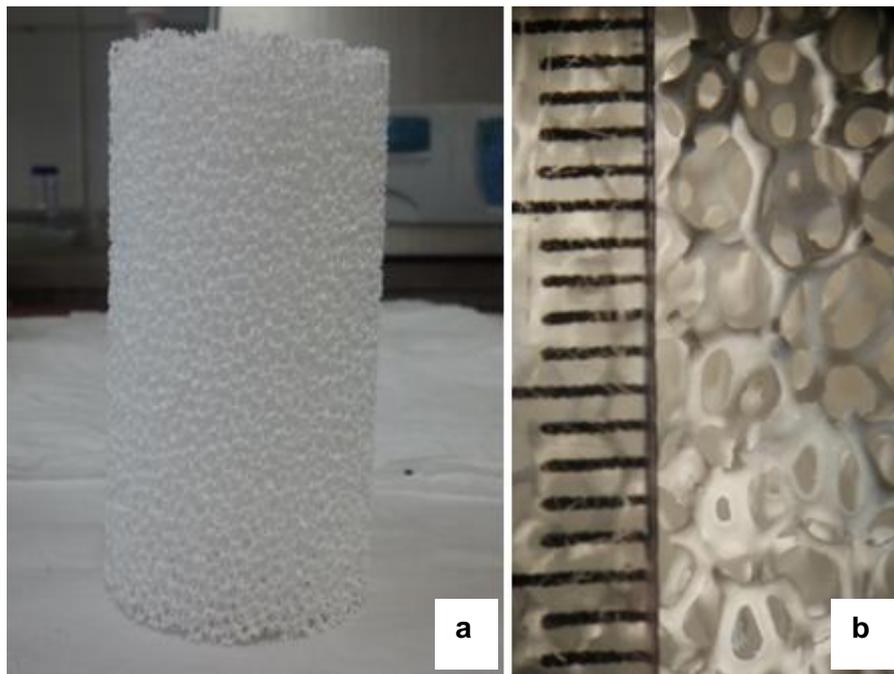


Fig. 2.1. a) Espuma cerámica; b) Imagen microscópica de la espuma cerámica.

El diámetro de poro se ha determinado midiendo el diámetro de 100 poros a partir de distintas imágenes microscópicas de la espuma, obtenidas mediante un microscopio bifocal acoplado a una cámara réflex. En la Fig. 2.1b se muestra, a modo de ejemplo, una de las imágenes obtenidas con el microscopio.

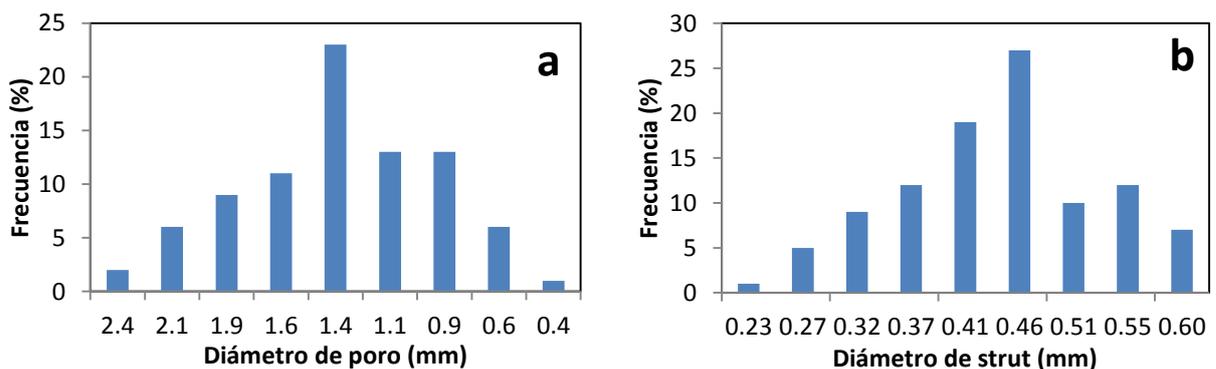


Fig. 2.2. Histograma de distribución de: a) tamaño de poro y b) diámetro de strut.

Los resultados indican (Fig. 2.2) que el diámetro que se presenta con mayor frecuencia (23%) es el correspondiente a 1.38 mm.

El área geométrica superficial, S_v , se ha estimado por medio de expresiones matemáticas a partir de propiedades medidas directamente. El cálculo depende de la estructura que se elija para describir la celda unidad de la espuma. En este sentido, la estructura de la celda

unidad se puede describir a través de distintos poliedros tales como celdas cúbicas, prismas triangulares, prismas rectangulares, prismas hexagonales, dodecaedros rómbicos y tetracaidecaedros, también conocida como celda de Kelvin, (Gibson y Ashby, 1988, Gibson y Ashby, 1999). En espumas cerámicas de alúmina ambos autores sugieren la descripción de la celda unidad mediante tetracaidecaedros, ya que las propiedades observadas son más consistentes con este modelo.

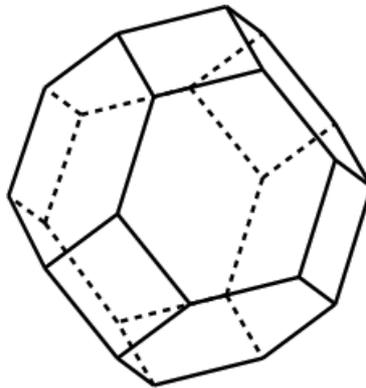


Fig. 2.3. Estructura ideal de un tetracaidecaedro (<http://soft-matter.seas.harvard.edu/images/a/a6/Tetrakaidecahedron.png>).

Como se aprecia en la Fig. 2.3 se trata de un poliedro que llena el espacio con 14 lados (un tetracaidecaedro): seis lados cuadrados y ocho hexagonales. Gibson y Ashby establecieron las relaciones geométricas de la celda unidad mientras que Richardson et al. dedujeron la siguiente expresión para el cálculo del área geométrica superficial (Richardson et al., 2000):

$$S_v = \frac{12.979[1 - 0.971(1 - \epsilon)^{0.5}]}{d_p(1 - \epsilon)^{0.5}} \quad [2.2]$$

No obstante, Richardson et al. (2000) desarrollaron diversas ecuaciones basándose en distintas geometrías para describir la celda unidad: dodecaedros pentagonales, los resultados que obtuvieron fueron muy similares a los obtenidos con los tetracaidecaedros. Asimismo, mediante el modelo del diámetro hidráulico, muy utilizado en lechos de relleno, en el que los poros se describen como cilindros paralelos uniformes, obtuvieron la siguiente ecuación:

$$S_v = \frac{4\epsilon}{d_p(1 - \epsilon)} \quad [2.3]$$

A día de hoy, el modelo del diámetro hidráulico es el más aceptado debido a su sencillez, por ello se ha utilizado este modelo para calcular el área geométrica superficial.

El área superficial interna, así como el tamaño de los poros se han determinado mediante ensayos de adsorción-desorción con N_2 (apartado 1.3.1). La isoterma obtenida (Fig. 2.4) corresponde a un modelo tipo IV según la clasificación de la IUPAC, tipo característico de los materiales mesoporosos.

Asimismo, en la Fig. 2.5 se observa que la distribución de tamaño de poros es muy estrecha entorno al valor promedio de 4.7 nm. El valor promedio se encuentra dentro del intervalo característico de los materiales mesoporosos ($2 < d_p < 50$ nm).

El tamaño del bucle de histéresis se puede relacionar con el volumen de poros, de forma que cuanto más pronunciado sea el bucle mayor es el volumen de poros.

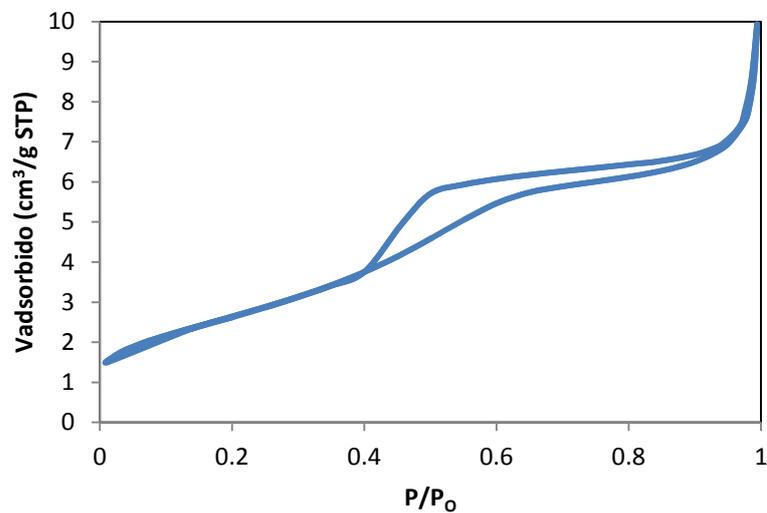


Fig. 2.4. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C correspondiente a la espuma.

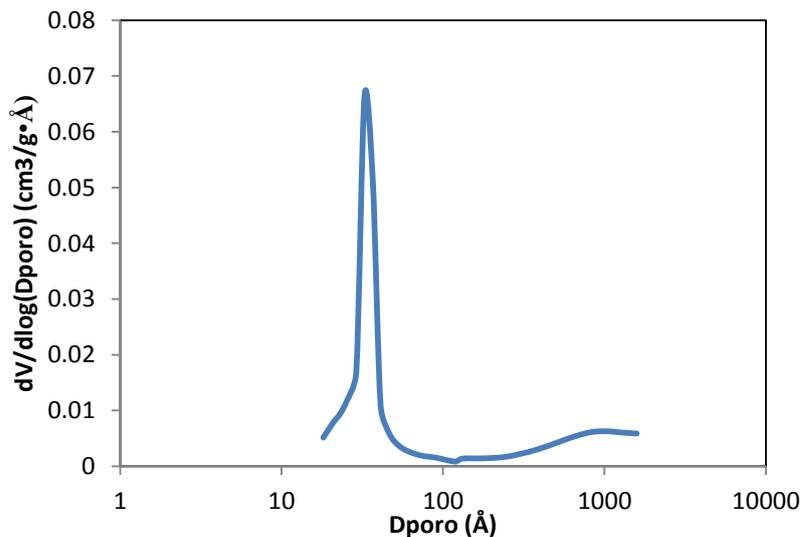


Fig. 2.5. Distribución de tamaños de poros BJH para la espuma.

La porosidad del recubrimiento (ε_w) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_w = \frac{V_{poros}}{V_w} = \frac{V_{poros,BET} \rho_B}{f_{w,v}} \quad [2.4]$$

donde $f_{w,v}$ es la fracción del recubrimiento expresado en %vol. Aplicando la ecuación 2.4 se obtiene una porosidad de recubrimiento de $0.14 \text{ m}_{poro}^3/\text{m}_{recubrimiento}^3$.

2.2 Técnicas de caracterización de materiales sólidos

2.2.1 Fisisorción de nitrógeno

El fundamento de esta técnica se basa en la adsorción física. Cuando se pone en contacto un sólido con un gas, al cabo de un tiempo se establece un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas del gas. Este equilibrio depende de la presión y la temperatura, pero si esta última se mantiene constante entonces la única dependencia se establece con la presión.

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión se puede recoger en una isoterma de adsorción. Dicha isoterma se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio en cada punto.

Las isotermas dan información muy importante sobre el área superficial del sólido, así como de la porosidad del mismo. El tamaño de los poros está definido por la IUPAC según: i) microporos si el tamaño es inferior a 2 nm; ii) mesoporos si el tamaño de poro está comprendido entre 2 y 50 nm; y iii) macroporos si es mayor de 50 nm (Sing et al., 1985).

Las isotermas según la IUPAC se pueden clasificar en seis tipos (Fig. 2.6):

- **Tipo I:** esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. El aumento brusco de la pendiente al inicio de la isoterma se corresponde a la formación de la monocapa, mientras que la zona con una pendiente más suavizada corresponde a la adsorción en multicapas.
- **Tipo II:** característico de sólidos no porosos o macroporosos, la interacción adsorbente-adsorbato es importante.

- **Tipo III:** sólidos no porosos o macroporosos, interacción muy débil entre adsorbente-adsorbato.
- **Tipo IV:** sólidos mesoporosos. Presenta un bucle de histéresis debida a la condensación en los mesoporos.
- **Tipo V:** sólidos mesoporosos, interacción adsorbato-adsorbente débil. Se puede considerar como una mezcla entre las isothermas III y IV.
- **Tipo VI:** o isoterma escalonada, es la menos común de todas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato.

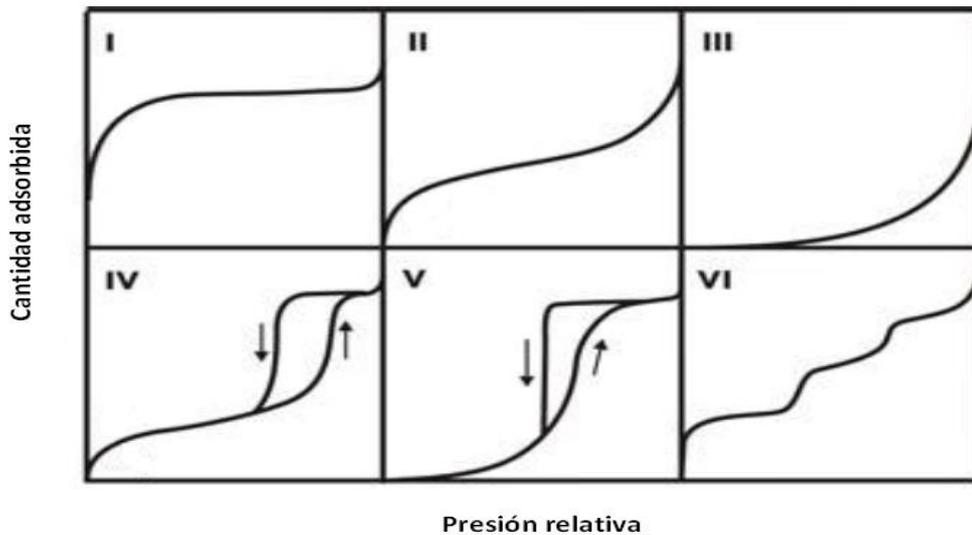


Fig. 2.6. Representación de los seis tipos de isothermas según la clasificación de la IUPAC.

Los análisis se llevaron a cabo en un Micromeritics ASAP 2020. El cálculo de la superficie específica para sólidos mesoporosos se basa en la teoría de Brunauer, Emmet, y Teller (B.E.T.), mientras que el volumen total y la distribución de tamaños de poro se calcula a partir de desorción de nitrógeno, según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H).

2.2.2 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Esta técnica se ha utilizado para determinar la posible formación de depósitos carbonos sobre la superficie de los catalizadores una vez finalizada la reacción. Esta técnica se basa en someter al catalizador a elevadas temperaturas en una atmósfera diluida de oxígeno (al 2-5% de helio). Mediante un espectrómetro de masas, acoplado a la salida, se pueden monitorizar las concentraciones de CO₂, O₂ y CO en todo momento, de forma que si existen compuestos carbonosos la señal de O₂ disminuye y la de CO₂ y CO aumentan.

Para realizar los ensayos se ha utilizado una mezcla O₂/He al 2%. En un tubo en forma de “U” se coloca una masa pequeña del catalizador (30 mg, previamente secada en estufa). A modo de pretratamiento, se deja bajo un flujo de helio durante un tiempo determinado. Posteriormente, se hace pasar la corriente de oxígeno y se aumenta la temperatura hasta los 900 °C, con una rampa de temperatura de 5 °C.

2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se ha utilizado para determinar el grado de cristalinidad de los catalizadores antes y después de la reacción química.

El fundamento del método de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes, y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

En la difracción, los rayos dispersados que estén en fase (cresta-cresta) darán lugar a una interferencia constructiva, produciendo una zona luminosa. Los rayos dispersados que no están en fase (cresta-valle) darán una interferencia destructiva, se anularán entre sí, y producirán una zona oscura.

La ley de Bragg (Ecuación 2.5) establece que, cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase, y por tanto de lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas), es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad [2.5]$$

siendo n el periodo, λ la longitud de onda del rayo incidente, d la distancia interplanar del cristal y θ el ángulo de difracción. Sólo si el ángulo de incidencia satisface esta ecuación la interferencia será constructiva.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase, se va girando lentamente el cristal, y se va registrando para obtener un patrón o diagrama de difracción, característico de la sustancia cristalina.

Los difractogramas se han obtenido utilizando un difractómetro “Philips XPert-PRO” (Servicios científicos-técnicos de la Universidad de Oviedo). Como radiación incidente se ha utilizado la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), el ángulo de difracción (2θ) se ha variado entre 5.01 y 84.99 a una velocidad de 0.02 °/s.

2.3 Reactor discontinuo

2.3.1 Equipo experimental

Los estudios cinéticos de la oxidación catalítica de fenol, tanto homogénea como heterogénea, se han llevado a cabo en un reactor discontinuo (Fig. 2.7). Para realizar estos estudios se ha modificado un autoclave disponible para poder trabajar por cargas con la alimentación líquida y con alimentación continua de la fase gaseosa (oxígeno).

El reactor, de la firma “Autoclave Engineers”, consta de un depósito cilíndrico de acero inoxidable de 1L de capacidad. El reactor se encuentra rodeado por un horno calefactor eléctrico. La temperatura se controla mediante un termopar tipo “K”, situado en el interior del líquido del reactor, acoplado a un controlador de temperatura (Eurotherm 2116) tipo PID que, a través de un relé, actúa sobre los ciclos de apagado y encendido del horno, según se precise calentar (encendido) o enfriar (apagado).

El sistema de agitación consta de un agitador de tres hélices de 20 mm de longitud acoplado a un motor, el cual se controla de forma digital.

El oxígeno, suministrado por Air-Liquid, se distribuye en el interior del reactor en forma de burbujas, a través de una malla de acero. El flujo del oxígeno se mantiene constante mediante un regulador de flujo másico (Bronkhorst) conectado eléctricamente a la caja de control digital (Bronkhorst). Para preservar el correcto funcionamiento del regulador se dispone de un filtro y una válvula anti-retorno, respectivamente antes y después del regulador.

La presión del sistema se mantiene constante mediante una válvula de contrapresión (back-pressure) situada a la salida gaseosa del reactor. Asimismo, se dispone de dos manómetros para determinar la presión que existe, tanto en el interior del reactor como en el depósito de alimentación, en cada momento.

El cierre del reactor está formado por dos medias lunas de acero inoxidable, cada una con cinco tornillos con huecos hexagonales, las cuales una vez apretadas (utilizando una llave dinamométrica) comprimen una junta metálica, situada entre las muescas circulares de la parte superior del depósito cilíndrico y la parte inferior de tapa del reactor, permitiendo de esta manera mantener la estanqueidad durante el transcurso de la reacción.

La toma muestra consta de una válvula (“Autoclave Engineers”) que permite extraer muestras, mientras transcurre la reacción, sin despresurizar el sistema. Además, cuenta con un filtro para evitar la salida del catalizador.

En cuanto a la seguridad, el reactor lleva incorporado dos válvulas de seguridad que permiten la despresurización del sistema en caso de una subida repentina de presión. También es posible despresurizar de forma rápida el reactor abriendo la válvula V4.

Todo el sistema de tubería y accesorios son de acero inoxidable. Los distintos elementos se encuentran conectados entre sí mediante compresión con férula.

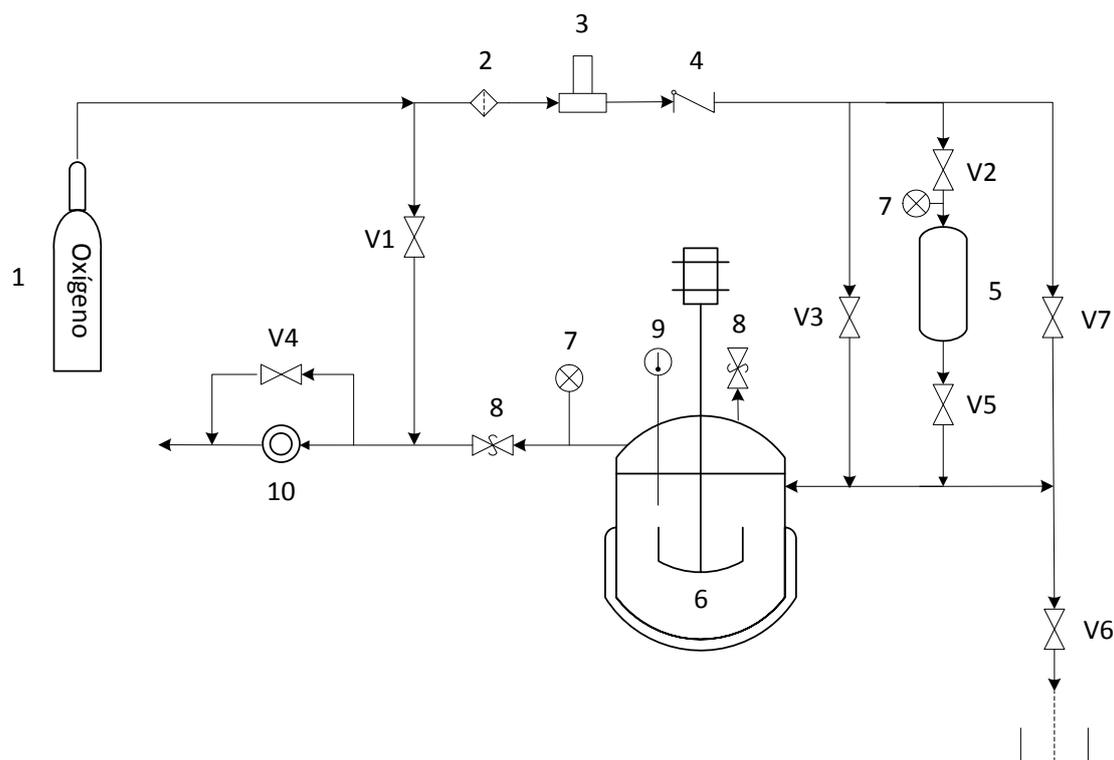


Fig. 2.7. Esquema del reactor discontinuo: (1) Botella de oxígeno, (2) filtro, (3) controlador de flujo, (4) válvula anti-retorno, (5) depósito de alimentación, (6) reactor, (7) manómetro, (8) válvula de seguridad, (9) termopar, (10) válvula de contrapresión (“back-pressure”), (V1,V2,V3,V4,V5,V7) válvulas de bola y (V6) válvula toma muestra.

2.3.2 Procedimiento experimental

Antes de comenzar los experimentos se han determinado los parámetros del regulador (banda proporcional, tiempo integral y derivativo) mediante la opción de ajuste automático (“auto-tuning”) que lleva integrado el controlador.

Todo los experimentos se han llevado a cabo con un flujo de oxígeno de 60 mL/min, una velocidad de agitación de 650 rpm (suficiente como para asegurar mezcla perfecta en el interior del reactor) y 400 mL de líquido.

Previamente a la realización de los experimentos se debe de comprobar que no existen fugas en el reactor. Para ello, el reactor se carga con 350 mL de líquido que contiene la cantidad oportuna de catalizador. Posteriormente, se cierra el reactor, se presuriza con nitrógeno (13 bar) y se aísla el reactor cerrando todas las válvulas, si al cabo del tiempo el manómetro sigue marcando la misma presión significa que no existen fugas.

Se despresuriza el reactor y se carga el depósito de alimentación (V5 cerrada) con un volumen de 50 mL, que contiene una disolución concentrada de fenol determinada, de forma que una vez que se mezcle con el líquido del interior del reactor se alcance la concentración inicial de fenol deseada.

Una vez que se conecta el depósito de alimentación al resto del equipo, se presuriza rápidamente el reactor con oxígeno abriendo la válvula V1 hasta alcanzar la presión deseada, se cierra la válvula V1 y se encienden el horno y el sistema de agitación. Se fija el caudal de oxígeno deseado en la caja de control y se abre la válvula V2 para presurizar el depósito de alimentación, unos 10 bares por encima de la presión del reactor. Posteriormente se cierra V2 y se abre V3. Cuando se alcanza la temperatura de operación, se cierra V3 y se abre V5, de forma que la disolución de fenol entra al interior del reactor por diferencia de presión. Finalmente, se abre V3. De esta manera se controla el tiempo cero de reacción.

A la hora de tomar muestra, se abre la válvula V6 y se recogen unos 2 mL de muestra. Dicha cantidad se ha fijado teniendo en cuenta el número total de muestras recogidas durante cada experimento y así poder suponer que la variación del volumen de líquido al inicio y al final es despreciable.

Extraída la muestra se cierra V3 y se abre V7, para purgar el volumen muerto que queda en el tramo de tubería comprendida entre la válvula V6 y el interior del reactor. Posteriormente,

la muestra se analiza mediante cromatografía de líquidos y se guarda en la nevera para realizar al día siguiente el resto de análisis, los cuales se describen a continuación.

2.4 Reactor trifásico de goteo

2.4.1 Equipo experimental

El equipo para realizar los ensayos de reacción se ha diseñado, montado y puesto en marcha específicamente para la realización de la presente tesis doctoral.

Como se observa en la Fig. 2.8 el equipo consta de: el reactor, dos bombas para impulsar el líquido, un separador de fases, un tanque de almacenamiento y el depósito de alimentación.

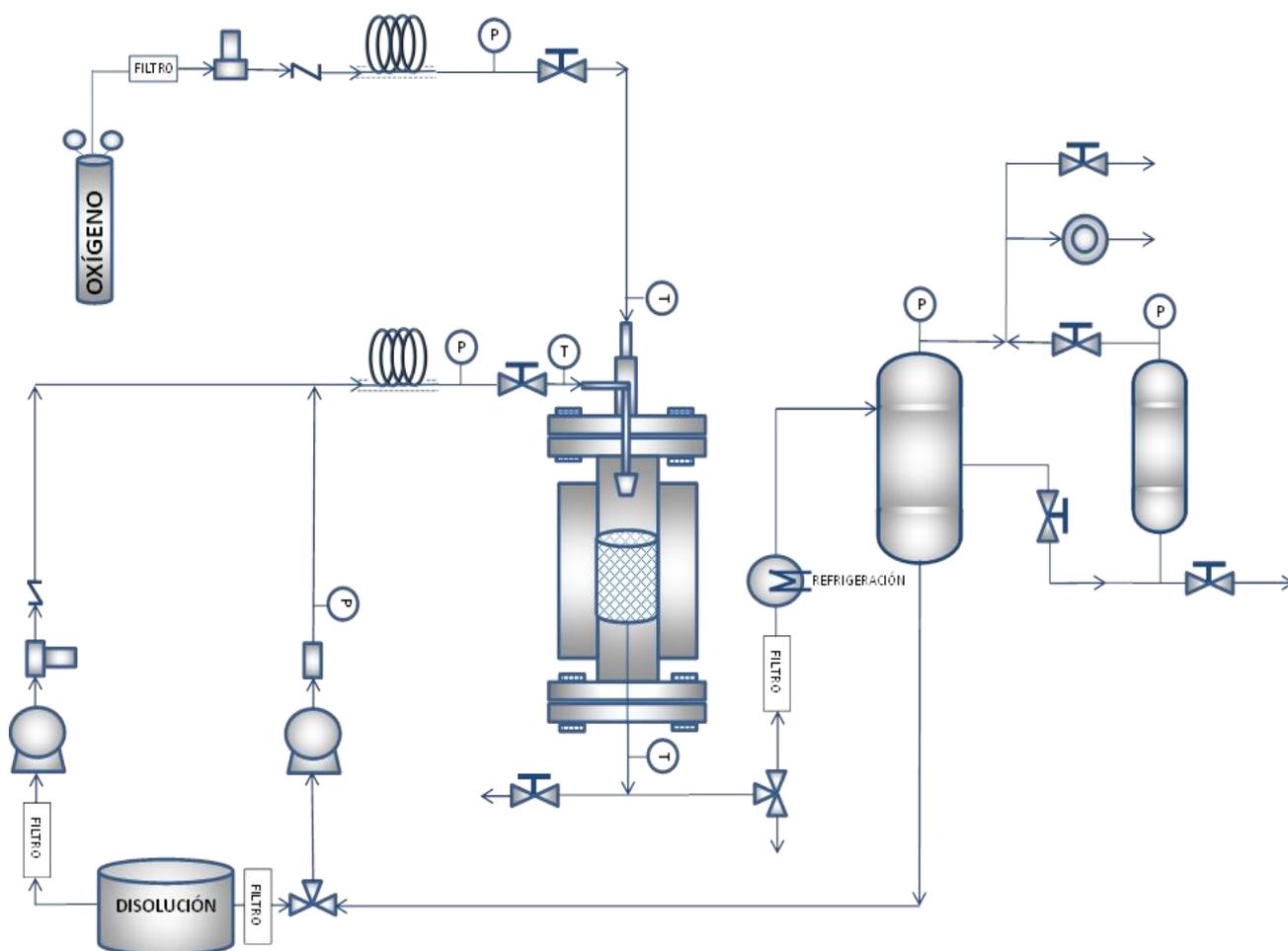


Fig. 2.8. Esquema del reactor de goteo.

El reactor ha sido fabricado por la empresa Tecnomet S.L., básicamente consiste en un tubo de 4.4 cm de diámetro interno y 60 cm de largo de acero inoxidable. En la parte superior e inferior del mismo se encuentran soldadas dos bridas (cada una con cuatro tornillos) de acero inoxidable. Alrededor del tubo se dispone de un horno tubular eléctrico formado por

tres resistencias de 500W/220Vac capaces de calentar hasta una temperatura máxima de 500 °C. Dichas resistencias se encuentran aisladas mediante una manta de lana de vidrio. Internamente en la parte superior e inferior del reactor se disponen dos termopares tipo "K". Uno de ellos funciona como indicador, mientras que el otro termopar permite controlar la temperatura del reactor mediante un controlador tipo PID (Serie BS-2100) conectado a un relé de estado sólido.

El reactor cuenta con dos tapas, la tapa superior consta de una "T" con dos conexiones de 3/8" y una conexión de 1/4". En una de las conexiones de 3/8 " se encuentra concéntricamente soldada una tubería de 1/4" que entra en el interior del reactor, esta línea es la de entrada de líquido. La conexión de 1/4" es la entrada de gas, por tanto el gas entra en el reactor circulando por el espacio anular comprendido entre la tubería de 1/4" y 3/8". La otra conexión de 3/8" se encuentra soldada a una brida (con cuatro tornillos).

La tapa inferior del reactor consta de una tubería de 3/8" soldada a una brida (con cuatro tornillos).

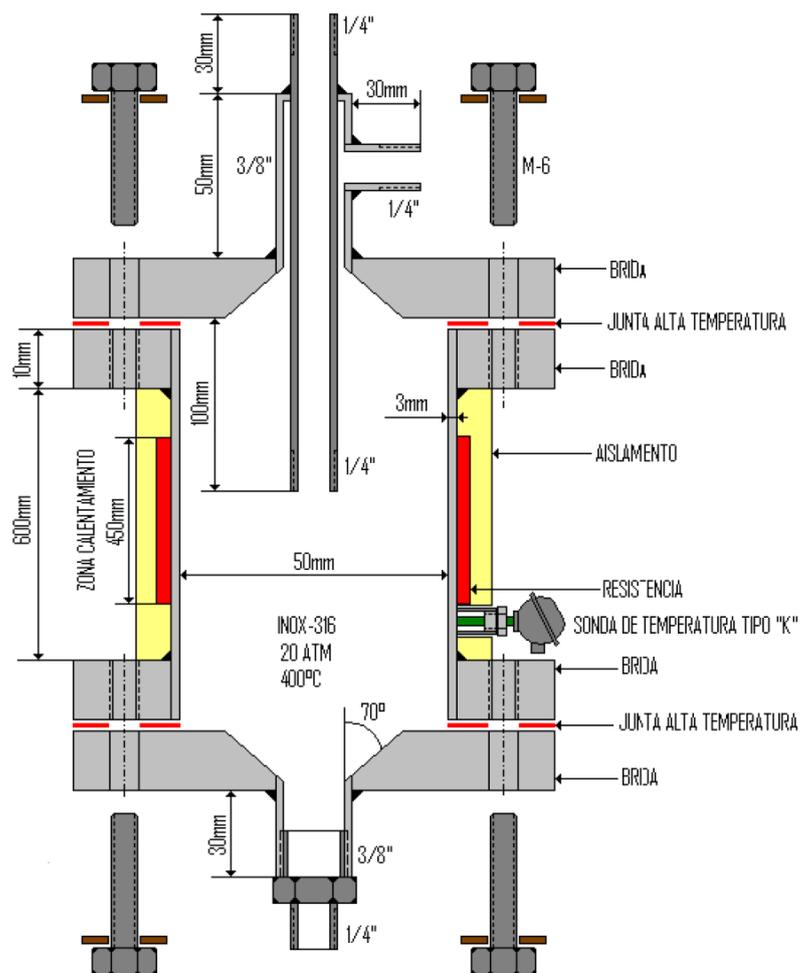


Fig. 2.9. Detalle del reactor de goteo.

El reactor mantiene la estanqueidad comprimiendo las bridas de la parte superior del tubo y la brida de la tapa superior, entre las que se encuentra una junta DN 50 GRAFOIL capaz de aguantar 600 °C, a través de los tornillos que atraviesan dichas brida, análogamente se cierra la parte inferior. En la Fig. 2.9 se puede observar un detalle del tubo de reactor.

La fase gaseosa entra al reactor por la parte superior. El flujo del gas se regula mediante un regulador de flujo másico (Bronkhorst, de 20 LN/min de capacidad máxima) conectado a la caja digital (Bronkhorst) donde se introduce el valor de consigna. Para preservar el buen funcionamiento del regulador másico se cuenta con un filtro, colocado antes del regulador, y una válvula de anti-retorno colocada aguas abajo.

Antes de llegar al reactor el gas se calienta hasta alcanzar la temperatura de operación mediante dos mantas eléctricas, las cuales están enrollando un serpentín, por cuyo interior circula el gas. La temperatura se controla mediante un termopar tipo “J” que se encuentra en contacto directo con el gas justo antes de la entrada al reactor. El termopar a su vez está conectado a un controlador tipo PID (Eurotherm 2116), que actúa sobre el relé que controla los ciclos de apagado y encendido de las mantas eléctricas.

El circuito del líquido cuenta con dos bombas: una bomba dosificadora de pistones, suministrada por Talleres Pujol S.A (modelo DO-18/100/22/1), que permite un flujo máximo de 1L/min y una presión máxima de descarga de 64 bar. Además, dispone de un amortiguador de pulsos a la salida para evitar que el flujo sea excesivamente pulsante. El flujo del líquido se ajusta mediante el giro de un mando micrométrico, asimismo cuenta con un dispositivo de bloqueo del mando de regulación. Tanto los pistones como los elementos internos son de acero inoxidable AISI 316.

La otra bomba es magnética (Faulhaber) con una capacidad máxima de 17 mL/min y una presión máxima de descarga de 12 bar. El flujo de líquido se regula mediante un regulador másico (Mini cori flow, 1000 g/h) que se encuentra conectado a la bomba y a la caja de control donde se introduce el valor de consigna.

Las dos bombas disponen de una válvula de retención a la salida. Los flujos de ambas bombas se mezclan antes del sistema de calentamiento (análogo al circuito de gas). El líquido entra al reactor por la parte superior donde se distribuye en formas de gotas mediante una boquilla circular de acero inoxidable con 6 perforaciones. Dicha boquilla se encuentra acoplada a la tubería de 1/4” del reactor.

Ambas fases salen por la parte inferior del reactor y llegan al separador de fases donde el gas asciende y el líquido pasa al depósito de almacenamiento. Asimismo, se cuenta con un sistema de refrigeración a la salida del reactor para evitar el sobrecalentamiento del separador de fases y la evaporación excesiva de líquido.

El sistema de recogida de muestra consta de dos válvulas “Autoclave Engineers”: una situada justo a la salida del reactor y otra en la salida del depósito de almacenamiento, de esta manera es posible tomar muestra sin despresurizar el equipo experimental.

La presión del equipo se mantiene constante gracias a una válvula de contrapresión (“back-pressure”) dispuesta a la salida del circuito del gas. El gas circula de forma continua mientras que el líquido puede circular con distintas configuraciones: continuo, discontinuo y continuo con recirculación. Para trabajar de un modo u otro basta con poner la válvula de tres vías (situada a la salida del separador de fases) en la posición adecuada, con la precaución de que el separador de fases contenga un volumen de líquido adecuado. La bomba de menor capacidad sólo se utiliza para trabajar en continuo con recirculación.

Por razones de seguridad se dispone de una válvula de alivio en el circuito de gas y a la salida de la bomba de mayor capacidad. El sistema de tubería (1/4”) y accesorios son de acero inoxidable 316 y se encuentran conectados entre sí mediante compresión con férula.

2.5 Procedimiento experimental

2.5.1 Determinación de la retención de líquido (Holdup)

La retención de líquido (*hold-up*) en el relleno de espuma cerámica, definida como la cantidad de líquido por unidad de volumen de espuma, es un parámetro importante a tener en cuenta para la operación y el diseño de un reactor trifásico de goteo.

Estos ensayos se han realizado siguiendo el “método del drenaje” con el sistema agua-aire a temperatura ambiente. Antes de realizar la medida se debe de inundar el reactor con líquido, cerrando las válvulas a la salida del reactor. Así, se asegura un mojado completo del relleno. Posteriormente, se fija un caudal determinado de agua y de aire y se espera hasta que el sistema alcance el estado estacionario. Una vez alcanzado, se cortan a la vez los flujos de agua, aire y la salida del reactor y se abre la válvula de tres vías que permite el drenaje del reactor. El líquido recogido se pesa para determinar la retención.

2.5.2 Determinación del coeficiente de transferencia de materia

El coeficiente de transferencia de materia gas-líquido se ha determinado para sistema agua-aire a temperatura ambiente. Antes de realizar las medidas, el depósito de alimentación se satura con oxígeno borboteando aire mediante un difusor poroso de acero inoxidable conectado a una bomba de aire. Después se hace pasar este agua por el reactor con la espuma cerámica en su interior y en paralelo con un determinado flujo de nitrógeno. Parte del oxígeno del agua se desorbe a su paso por el reactor antes de retornar al depósito de alimentación, donde se satura de nuevo y se recircula al reactor. Una vez que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, la concentración de oxígeno se mide mediante una sonda de oxígeno (OxiPro) en el depósito de alimentación y justo a la salida del reactor. A partir de esta información se determina el coeficiente de transferencia de materia.

Los ensayos se han llevado a cabo para distintos caudales de gas y de líquido. Entre cada medida hay que esperar hasta que la concentración de oxígeno en el depósito sea estacionaria.

2.5.3 Ensayos de reacción

2.5.3.1 Operación en discontinuo

En este tipo de operación una vez que se carga el equipo experimental con la disolución inicial, ésta se recircula continuamente sin existir entradas ni salidas de la misma.

Para trabajar con esta configuración sólo se utiliza la bomba de mayor capacidad. En primer lugar, la válvula de tres vías se pone en la posición de forma que la bomba succione del depósito de alimentación.

A temperatura y presión ambiente se fija un determinado caudal de nitrógeno y de líquido. Se abre la válvula de salida del tanque de almacenamiento y se espera un determinado tiempo hasta que comience a salir líquido. En ese momento se para la bomba y se vacía el separador de fases. Esta operación sirve para homogeneizar sistema antes de empezar la reacción, y se vuelve a repetir la misma operación.

En cuanto comience a salir líquido del tanque de almacenamiento se para la bomba y se coloca la válvula de tres vías para que la bomba succione del separador de fases. En ese momento se cierran todas las salidas y se pone en marcha la bomba. El equipo se presuriza hasta alcanzar la presión de operación y se encienden el horno y los controladores de

temperatura. Se espera hasta que se alcance la temperatura deseada, se cierra el nitrógeno y se abre la botella de oxígeno.

Entre cada experimento es necesario lavar el equipo con agua en las mismas condiciones de operación (P y T).

2.5.3.2 Operación en continuo con recirculación

En este caso se utilizan las dos bombas de líquido, de forma que existe una entrada y salida continua de líquido que viene dado por el flujo de la bomba de menor capacidad (succiona en todo momento del depósito de alimentación), mientras que la bomba de mayor capacidad es la que funciona con recirculación total de líquido (succiona en todo momento del separador de fases, igual que en el caso anterior).

En el separador de fases existe una salida que se encuentra conectada al tanque de almacenamiento. Si sólo se utilizase la bomba de mayor capacidad el nivel del líquido permanecería siempre constante, sin embargo al tener una entrada continua de líquido el exceso del líquido pasa al tanque de almacenamiento, donde se va almacenando. Al cabo de cierto tiempo dicho tanque se vacía cerrando la válvula que comunica el separador y el tanque, y abriendo la válvula de salida del tanque.

En cuanto al procedimiento experimental, en primer lugar se homogeneiza el equipo igual que en apartado (1.5.3.1). Una vez que el separador de líquido está cargado con la disolución se para la bomba y se presuriza el equipo, en cuanto se alcance la presión deseada se vuelve a encender la bomba (succionando del tanque de alimentación), se cierra la válvula que conecta el separador con el depósito y se abre con mucho cuidado la válvula a la salida del depósito, cuando comience a salir el líquido se cierra y se para la bomba. Esta operación se realiza para que el nivel del líquido en el separador de fases alcance la salida que comunica el separador de fases con el tanque de almacenamiento. Posteriormente, se pone la bomba a succionar del separador de fases. En ese momento se fija un caudal, se encienden la bomba de menor capacidad, el horno y los controladores de temperatura.

Una vez que se alcanza la temperatura se cierra el nitrógeno y se abre el oxígeno.

No es necesario lavar el equipo entre cada experimento, puesto que al tratarse de un en

continuo, éste tiende a alcanzar un estado estacionario independientemente de las condiciones iniciales.

La operación de homogeneización sólo se hace en el primer experimento y en caso de que se cambie la concentración de cobre en la alimentación.

2.6 Metodología analítica

2.6.1 Cromatografía de líquidos (HPLC)

Esta técnica se utiliza para separar, identificar y cuantificar los compuestos químicos presentes en una mezcla líquida. La muestra de interés pasa por la columna cromatográfica (fase estacionaria) mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión a través de la columna.

A medida que van pasando a través de la columna, los componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria. Dichas interacciones dependen de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil.

El tiempo de retención es una propiedad característica para identificar los distintos compuestos en unas condiciones determinadas y se define como el tiempo que tarda un componente en ser eluido de la columna.

Posteriormente, los componentes llegan al detector donde se genera la señal, quedando dicha separación registrada. Dependiendo de las características de los componentes a identificar se pueden utilizar distintos tipos de detectores: de absorbancia en el campo visible-ultravioleta (VIS-UV), de índice de refracción (IR), de fluorescencia y espectrometría de masas (MS).

La identificación del fenol y los productos de reacción se realizó empleando un HPLC de la marca Agilent (Agilent 1200 series). Como fase estacionaria se utilizó una columna Zorbax SB-Aq 4.6×150 mm de 5 micras, acoplada a un detector de absorbancia en el campo visible-ultravioleta (DAD). El análisis cualitativo de los distintos compuestos se realizó comparando los tiempos de retención con patrones comerciales.

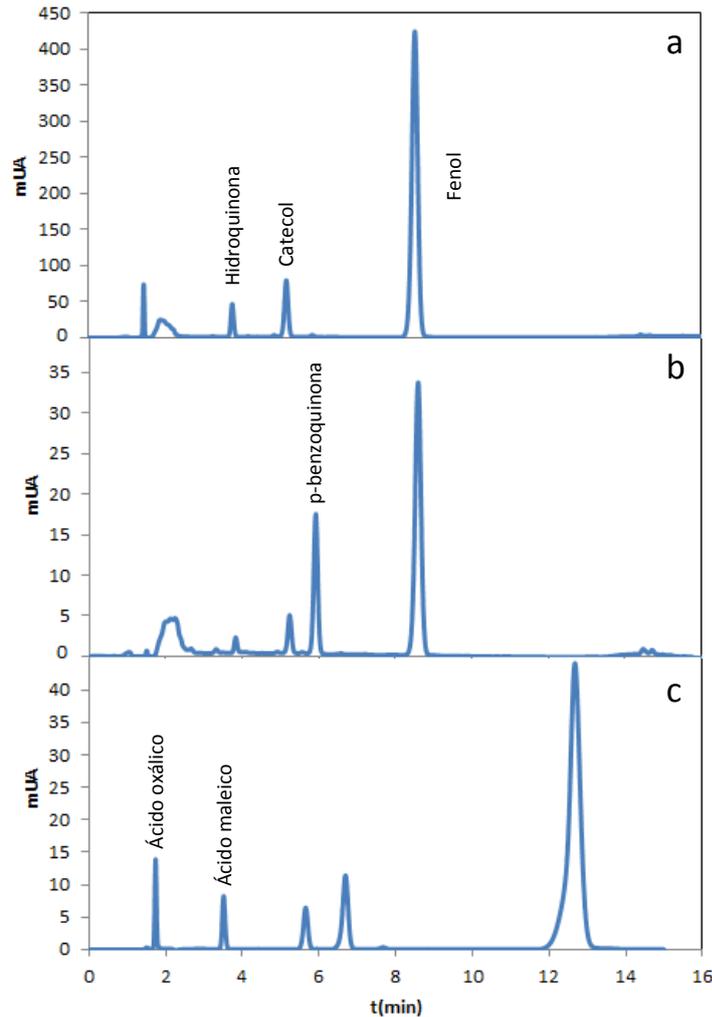


Fig. 2.10. Cromatogramas obtenidos mediante el HPLC utilizando dos fases móviles distintas: a) fase móvil (agua-acetonitrilo), $\lambda=210$ nm, b) fase móvil (agua-acetonitrilo), $\lambda=254$ nm y c) fosfatos, $\lambda=210$ nm.

La separación de fenol, hidroquinona, catecol y p-benzoquinona se llevó a cabo variando la composición de la fase móvil (agua-acetonitrilo), comenzando con un porcentaje de 95-5 %vol. y terminando a los 25 min en 5-95%vol. El análisis se llevó a cabo trabajando con dos longitudes de onda: 210 nm (fenol, hidroquinona y catecol) y 254 nm (p-benzoquinona).

El análisis del ácido oxálico y maleico se llevó a cabo utilizando una fase móvil formada por agua y una mezcla de NaH_2PO_4 , H_3PO_4 y acetonitrilo (pH 2). En este caso se trabajó de forma isocrática (sin modificar la composición de la fase móvil). La identificación de ambos compuestos se ha realizado a 210 nm.

En la Fig. 2.10 se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos mediante el análisis de una determinada muestra por HPLC.

En todos los casos se trabajó con la misma temperatura de columna (40 °C), volumen de

inyección (1 μ L) y flujo de fase móvil (1 mL/min).

Las muestras se deben de filtrar, antes de realizar el análisis, para evitar la introducción de sustancias sólidas en el equipo. En este caso, se han utilizado filtros de la marca ChromaFil con un diámetro de poro de 1 μ m.

2.6.2 Absorción atómica

Esta técnica se ha utilizado para cuantificar la cantidad de cobre en disolución acuosa. Asimismo, también se ha utilizado para determinar el porcentaje de fase activa en los catalizadores sólidos que se han preparado, previa digestión para disolver el cobre.

Se basa en hacer incidir una radiación de una radiación de longitud de onda determinada sobre la muestra atomizada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

La longitud de onda a la que se produce la absorción es característica de cada elemento. Sin embargo, con esta técnica no se puede determinar el estado de oxidación en el que se encuentra cada elemento.

Se ha utilizado el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2100, con atomización en llama, utilizando acetileno como combustible y aire como comburente. Para realizar el análisis cuantitativo, previamente se han determinado las curvas de calibrado de cada metal, empleando disoluciones patrón de 1 g/L. En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones experimentales a las cuales se han llevado a cabo los análisis.

Tabla 2.3. Condiciones experimentales para análisis de cobre y hierro por absorción atómica.

	Cobre	Hierro
Energía lámpara	71	67
Intensidad (mA)	15	30
Longitud de onda (nm)	324.7	248.3
Flujo aire (l/min)	8	8
Flujo acetileno (l/min)	2.5	2.5

2.6.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de sustancias, disueltas o en suspensión, en una muestra líquida susceptibles de ser oxidadas por medios químicos, y se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mg O₂/L).

Como este parámetro es inespecífico, ya que tiene en cuenta toda la materia orgánica susceptible de ser oxidada, permite determinar la carga global de contaminante en una muestra.

La medida de la DQO se ha realizado mediante el método del dicromato (Greenberg et al., 1992). Esta técnica se basa en la oxidación de los compuestos orgánicos en medio ácido por acción del Cr(VI) que se reduce a Cr(III). Dicha reacción utiliza el sulfato de plata como catalizador y el sulfato de mercurio (II) como inhibidor de haluros. Posteriormente se determina el Cr(III) utilizando un fotómetro. Para ello, se deben de preparar dos disoluciones:

- Disolución A: disolver 6.6 g de sulfato de plata en 1L de ácido sulfúrico.
- Disolución B: disolver 20 g de sulfato de mercurio (II) en 500 mL de una disolución de dicromato potásico 0.25 N. Añadir con mucho cuidado 175 mL de la disolución A.

Posteriormente, en unos tubos de vidrio de fondo plano de 10 mL se añaden 2 mL de la disolución B, 3 mL de muestra y 4 mL de la disolución A. Los tubos de vidrio se introducen en un digestor (Lovibond ET 108) durante 2 h a 150 °C. Finalmente, se determina la DQO mediante un fotómetro (Lovibond) a 600 nm.

Antes de realizar las medidas de debe realizar un calibrado empleando hidrogenoftalato de potasio, teniendo en cuenta que 850 ppm del hidrogenoftalato de potasio equivalen a 1000 ppm de DQO. Es importante secar el hidrogenoftalato de potasio en una estufa antes de preparar dichas disoluciones.

Durante la reacción se ha observado un cambio de color de las muestras, pasando de incoloro a marrón y finalmente a negro, a medida que la conversión de fenol aumenta. En algunos casos, para largos periodos de reacción, se ha observado la aparición de un precipitado negro, insoluble en disolventes orgánicos polares y no polares, que no se puede analizar mediante HPLC. Diversos autores también han observado la formación de dicho sólido (Ohta et al., 1980, Thornton y Savage, 1990, Pintar y Levec, 1992, Massa et al., 2004,

Lee et al., 2010), que lo consideran un polímero formado a partir de los diversos intermedio de reacción.

La selectividad de los productos de reacción se ha calculado en términos de DQO empleando la siguiente expresión:

$$S_i = \frac{DQO_i}{DQO_{\text{fenol reaccionado}}} \quad [2.4]$$

La DQO de cada compuesto se puede calcular en términos de DQO a partir de su concentración obtenida mediante HPLC, teniendo en cuenta el coeficiente estequiométrico correspondiente a su oxidación total (a CO₂ y H₂O) utilizando O₂.

La DQO correspondiente al fenol reaccionado se ha calculado teóricamente como la diferencia entre la DQO de la disolución inicial y la DQO del fenol contenido en la muestra. La DQO del polímero que se forma corresponde a la diferencia entre la DQO experimental y la DQO calculada como la suma de la DQO correspondiente a cada uno de los productos de reacción identificados mediante el HPLC, mientras que la DQO respecto al CO₂ se calcula como la diferencia entre la DQO inicial y la DQO experimental.

La conversión alcanzada en términos de DQO se calcula como el cociente de la diferencia entre la DQO inicial y la DQO experimental de la muestra, dividida entre la DQO inicial.

3 CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA DE FENOL

En este capítulo, se estudia la influencia de las condiciones de operación (pH, temperatura, presión de oxígeno y concentración del catalizador) en la oxidación de catalítica homogénea de fenol. El objetivo es establecer el mecanismo de reacción y obtener un modelo cinético que prediga correctamente los resultados experimentales observados.

El establecimiento de un modelo cinético apropiado es esencial para modelizar posteriormente el reactor trifásico de goteo.

Ensayos preliminares Antes de llevar a cabo los estudios de reacción, se ha evaluado si en las condiciones de operación seleccionadas se producen pérdidas de fenol importantes por desorción desde el líquido a la fase gaseosa. Para ello, la salida gaseosa del reactor se ha conectado a un frasco lavador enfriado con hielo. El análisis tanto de fase acuosa como del líquido condensado recogido indica que la concentración de fenol varía menos del 1% durante 5 horas, cuando se opera a 140 °C de temperatura y 5 bar de presión. Por tanto, puede considerarse que las pérdidas de fenol por desorción son despreciables los experimentos que se llevaron a cabo.

Asimismo, se ha realizado un ensayo en blanco, sin catalizador, a 140 °C, 5 bar y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol. Al cabo de 5 h de reacción, se ha obtenido una conversión de fenol del 13% y en términos de DQO se alcanza un 14%. En las mismas condiciones en presencia de catalizador ($9 \cdot 10^{-4}$ mol/L Cu(II)) se alcanzan conversiones del 74%. Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que la oxidación de fenol no catalítica contribuye muy poco a la conversión observada.

3.1 Influencia del pH

El estudio de la influencia del pH en la oxidación catalítica de fenol se ha llevado a cabo en una serie de experimentos a 140 °C, 5 bar, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y distintos valores de pH: a pH <2 (utilizando una disolución de H_2SO_4), sin control de pH (pH inicial 4, pH final aproximadamente 2), a pH 3 y a pH 4 utilizando, en ambos casos, una disolución tampón de fosfatos.

Los resultados (Fig. 3.1) indican que la velocidad de oxidación de fenol presenta una fuerte dependencia con el valor de pH. En este sentido, a pH <2 la conversión al cabo de 5 h es muy baja, 12%, prácticamente se alcanza la misma conversión que en ausencia de catalizador (blanco). Al aumentar el pH, aumenta claramente la velocidad de reacción. En

los experimentos a pH 3 y 4 se alcanza, prácticamente, la conversión completa de fenol, pero a diferentes velocidades.

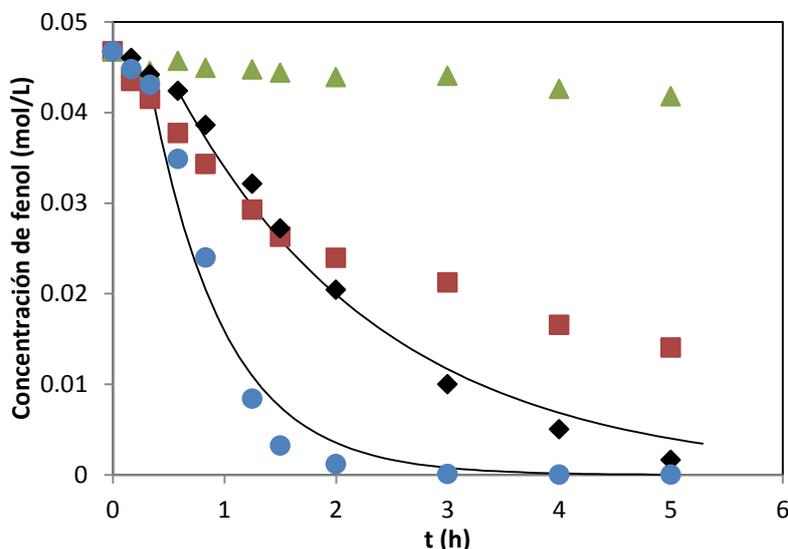


Fig. 3.1. Influencia del pH en la oxidación catalítica de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L phenol: (\blacktriangle) pH 2, (\blacklozenge) pH 3, (\bullet) pH 4, (\blacksquare) sin control de pH. Líneas: ajuste primer orden respecto al fenol.

El experimento sin control de pH exhibe un comportamiento intermedio, con un cambio de pendiente muy marcado al cabo de 1 h aproximadamente. Al comienzo de la reacción, la conversión sigue la misma tendencia que en el experimento a pH 4 constante. Al cabo de 0.83 h, la velocidad de reacción disminuye claramente alcanzándose conversiones muy parecidas al experimento a pH 3, finalmente la velocidad de reacción baja, alcanzándose valores similares al ensayo de pH 2. Por consiguiente, la disminución de la velocidad de reacción se puede relacionar con la disminución del pH a lo largo de la reacción. Dicha disminución se debe principalmente a la formación de ácido maleico, que es el ácido más fuerte formado durante el transcurso de la reacción.

En la Fig. 3.1 se observa la aparición de un tiempo de inducción al inicio de la reacción de aproximadamente 0.3 h a pH 4, 0.6 h a pH 3 y 0.3 h sin control de pH. El tiempo de inducción disminuye al aumentar el pH. En la Fig. 3.2 se observa detalladamente el periodo de inducción para el experimento a pH 4. Durante dicho periodo, hasta alcanzar una conversión de fenol del 6% aproximadamente, la velocidad de reacción es muy lenta, dependiendo poco del valor de pH. A partir de dicho periodo la velocidad de reacción aumenta considerablemente, mostrando una fuerte dependencia con el pH del medio.

La presencia del tiempo de inducción, observada también por diversos investigadores, es congruente con la existencia de una etapa de iniciación, característica de mecanismos de reacción radicalarios (Kolaczowski et al., 1997, Arena et al., 2010).

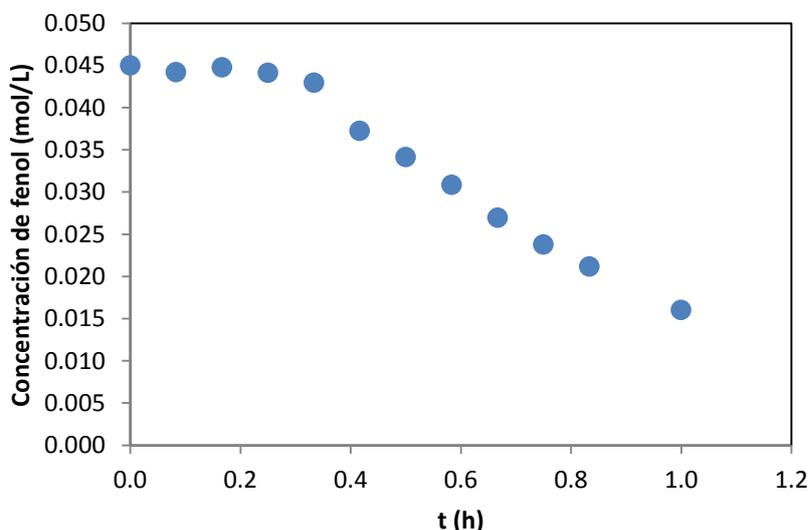


Fig. 3.2. Detalle del periodo de inducción a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L fenol y pH 4.

El mecanismo de radicales libres ha sido propuesto inicialmente por Sadana y Katzer (Sadana y Katzer, 1974a) y más recientemente por Santos et al. (Santos et al., 2005) y Wu et al. (Wu et al., 2003) para describir el mecanismo por el que transcurre la oxidación de fenol (Tabla 3.1). De acuerdo con este mecanismo el fenol se oxida mediante reacción con distintos radicales intermedios. Estos radicales intermedios se producen a partir del fenol en la etapa de iniciación, y se van regenerando en las siguientes etapas de propagación. El tiempo de inducción observado podría ser debido a la etapa de iniciación, tratándose por tanto, de una etapa lenta en la producción de los radicales.

Posteriormente, una vez que se han generado suficientes radicales intermedios tiene lugar la etapa de propagación, dando por terminada la etapa de iniciación, en donde la concentración de fenol disminuye rápidamente siguiendo una cinética de primer orden respecto al fenol. Por esta razón, la etapa de iniciación sólo es cinéticamente relevante al inicio de la reacción. El hecho de que la cinética de la reacción dependa del pH es una evidencia más de la participación de los radicales libres en el mecanismo de reacción (Sadana y Katzer, 1974a).

Como se puede observar en la Fig. 3.1, la oxidación de fenol no tiene lugar a pH 2, este fenómeno podría ser debido a la protonación, en medio altamente ácido, del radical

fenoxil generado en la reacción de iniciación, evitando la formación de dicho radical intermedio y por consiguiente el inicio de la reacción. La protonación del radical fenoxil tiene lugar mediante la siguiente reacción en medio altamente ácido (Steenken y Neta, 2003):

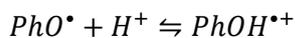
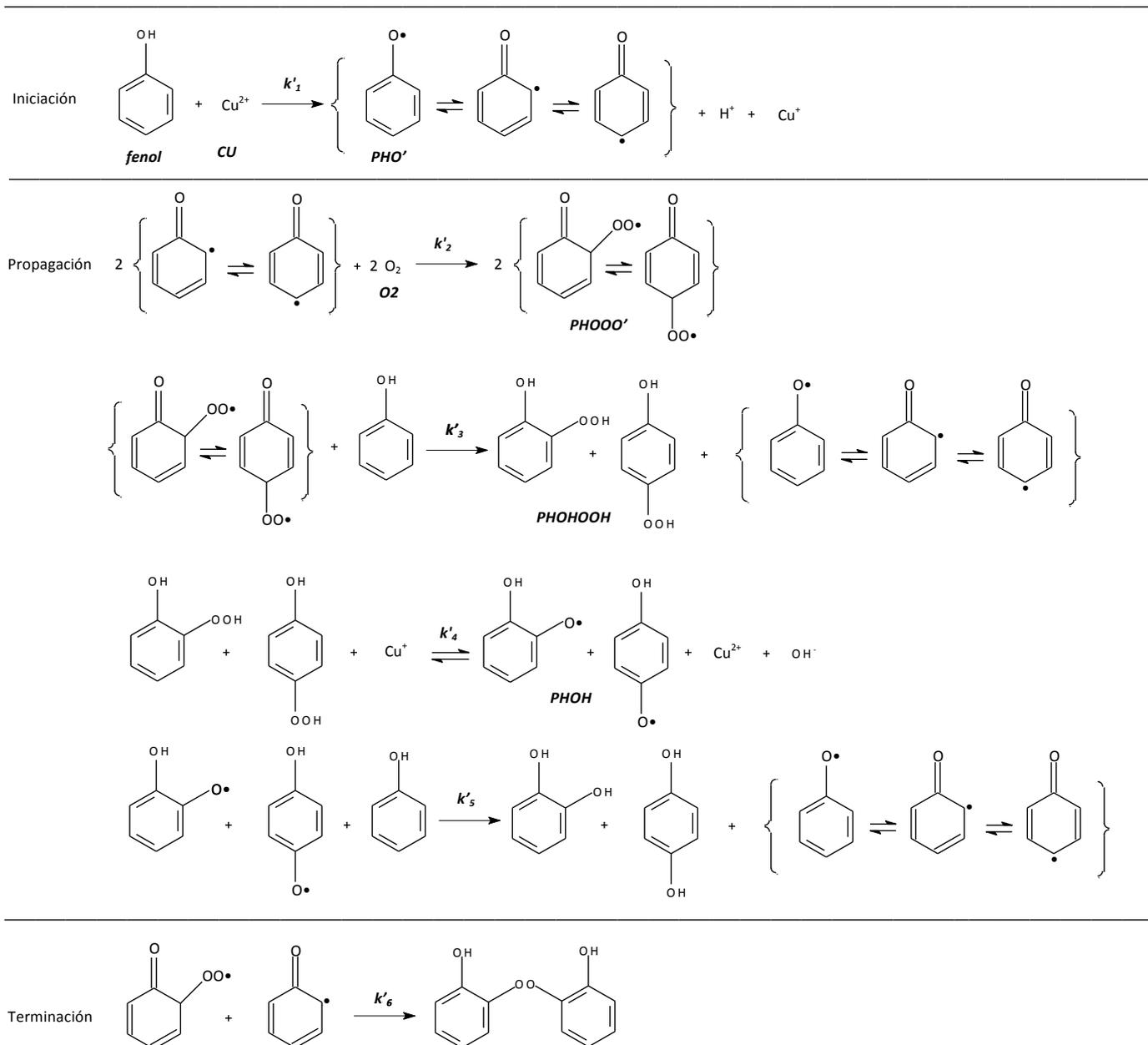


Tabla 3.1. Mecanismo de reacción para la oxidación de fenol con catalizadores de cobre en medio ácido (basado en los mecanismos propuestos por Wu et. al, 2003 y Santos et al. 2005).



Una vez transcurrido el tiempo de inducción, la velocidad de reacción depende en gran medida del pH del medio (Fig. 3.1). En los experimentos realizados con control de pH, los

cuales siguen una cinética de primer orden con respecto al fenol, se obtienen unas constantes cinéticas aparentes de 0.53 h^{-1} y 1.50 h^{-1} a pH 3 y 4 respectivamente.

Las constantes cinéticas aparentes se han calculado a partir de la ecuación de diseño de un reactor discontinuo (BR), teniendo en cuenta que el volumen de líquido permanece constante durante la reacción.

El orden de reacción respecto al fenol se ha calculado mediante el método integral, puesto que se dispone de pocos puntos experimentales como para poder aplicar, por ejemplo el método diferencial. Dicho método consiste en suponer de antemano el orden de reacción dejando como parámetro de ajuste la constante cinética aparente, posteriormente se evalúa la bondad del ajuste utilizando como criterio el coeficiente de regresión. Se han probado distintos órdenes de reacción pero los mejores resultados se han obtenido suponiendo orden 1 respecto al fenol. El ajuste se ha realizado mediante el programa *Scientist* empleando como método iterativo para la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales ordinarias el EPISODE (método que utiliza el *Scientist* por defecto). Las constantes cinéticas aparentes que aparecen en las Figs. 3.10 y 3.14, así como las constantes aparentes descritas en la ecuación 3.6 se han calculado de la misma manera

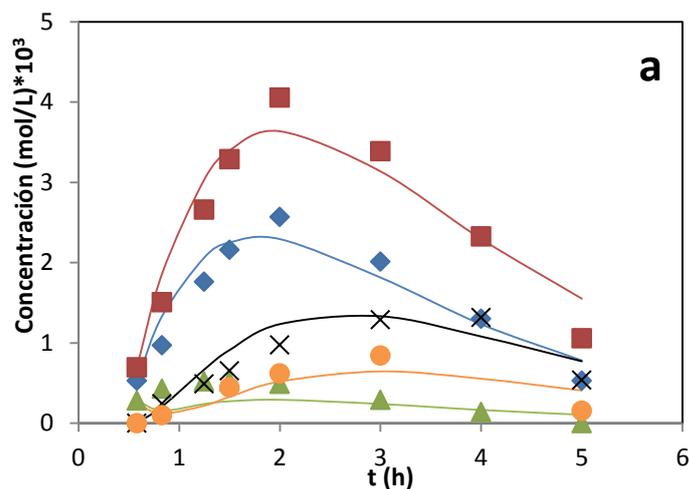
El hecho de que las constantes cinéticas aparentes dependan del pH podría deberse a que el fenol puede encontrarse en distintas formas en función del pH del medio: protonado, no protonado y como ión fenolato, los cuales pueden reaccionar con distintas velocidades. Aunque la presencia de dichas especies puede explicar las diferencias, en términos cinéticos, encontradas por diversos autores trabajando a pH 12 (Kolaczowski et al., 1997, Rivas et al., 1999), no puede explicar este comportamiento trabajando a pH 3 y 4, ya que en ambos casos se espera que el fenol se encuentre en su forma no protonada. Asimismo Poznyak et al. (2006) estudió la influencia del pH en la formación de fenolatos, encontrando que el espectro UV del fenol a valores de pH de 2, 4, 6, 7 y 8 es el mismo, por lo que no existen distintas especies de fenol en dicho intervalo de pH.

Asimismo también se debe tener en cuenta la hidrólisis del cobre. En este sentido, Albrecht et al. (2011) encontraron una pequeña pero significativa formación de un complejo de Cu(II), $\text{Cu}(\text{OH})^+$, a valores de pH comprendidos entre 3 y 7, de forma que la concentración de dicho complejo disminuye al aumentar el valor de pH. Sin embargo, a temperatura ambiente y una concentración inicial de Cu(II) de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, la concentración máxima de $\text{Cu}(\text{OH})^+$ es del orden de 10^{-5} mol/L , por lo que este fenómeno no es relevante en este caso.

La influencia del pH en la cinética de la reacción podría explicarse por cambios en función del pH de la concentración de la forma activa de algún radical intermedio. Este hecho no sólo afectaría a la duración del tiempo de inducción, si no que también afectaría a la cinética de las reacciones sucesivas.

El análisis de las muestras mediante HPLC indican que los productos mayoritarios obtenidos en la oxidación de fenol son: hidroquinona, catecol, p-benzoquinona, ácido maleico y ácido oxálico (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La presencia de dichos ompuestos también se han detectado cualitativamente mediante GC-MS, obteniendo además de dichos compuestos ácido acético en concentraciones muy bajas.

Las quinonas, tales como hidroquinona, p-benzoquinona y catecol, se forman al comienzo de la reacción, presentando, todos ellos, un máximo de concentración en torno a 1 y 2 horas de reacción, dependiendo del valor de pH. La forma de las curvas indican que estos compuestos son productos intermedios de reacción, puesto que una vez alcanzada la concentración máxima se siguen oxidando, disminuyendo la concentración de los mismos. Estos compuestos, de similar toxicidad al fenol, se oxidan completamente al cabo de 5 h en el experimento a pH 4, mientras que en el experimento a pH 3 se precisa de un tiempo de reacción mayor para oxidarlos completamente.



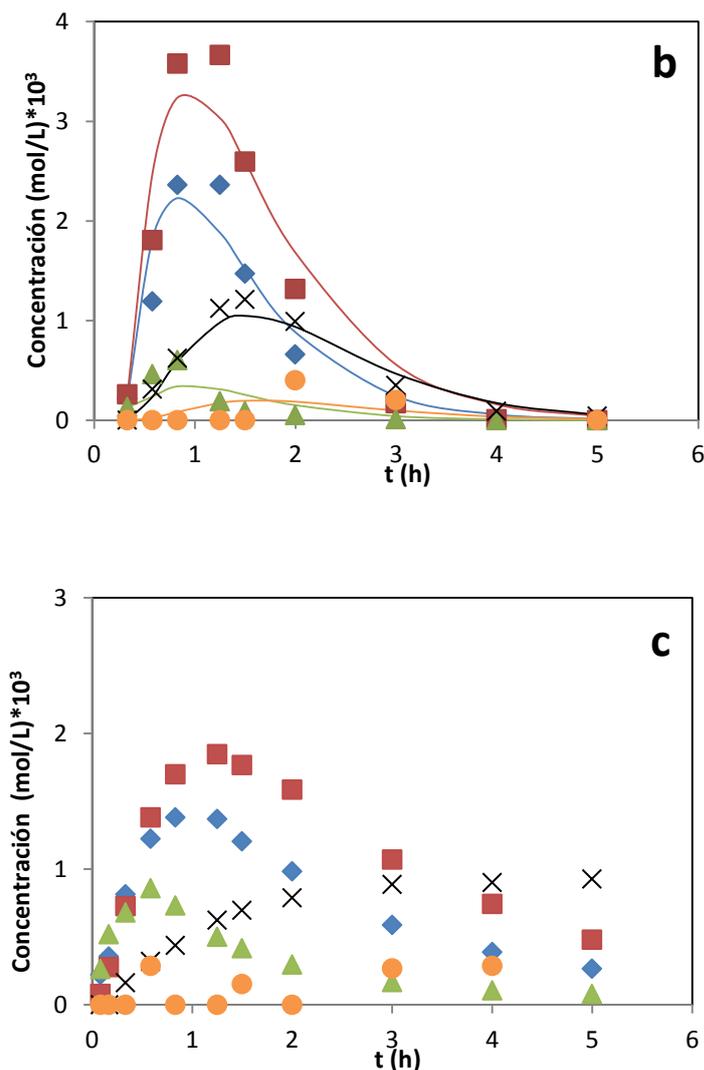


Fig. 3.3. Influencia del pH en la distribución de los productos de reacción a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol: a) pH 3, b) pH 4 y c) sin control de pH, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.

La presencia de la hidroquinona, p-benzoquinona y catecol, en una concentración apreciable indica que la apertura del anillo podría ser la etapa lenta de la oxidación (Sadana y Katzer, 1974b). Para conocer con más detalle el mecanismo de reacción se ha llevado a cabo la oxidación de hidroquinona, catecol y fenol, con aproximadamente la misma concentración inicial, sin control de pH a 140 °C, 5 bar de oxígeno y $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II).

Como se puede observar en la Fig. 3.4 la oxidación de hidroquinona y catecol es mucho más rápida que la oxidación de fenol. El tiempo de inducción, en todos los casos, no se ha observado y la cinética de reacción se ajusta adecuadamente a una cinética de primer orden respecto a la hidroquinona, catecol y fenol respectivamente. Estos resultados sugieren que la oxidación de fenol es la etapa más lenta de la ruta de oxidación.

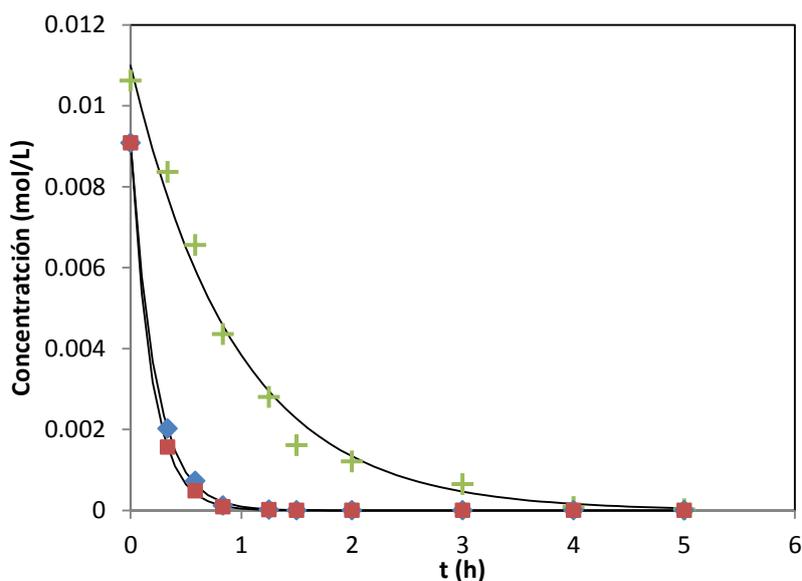


Fig. 3.4. Oxidación catalítica homogénea de fenol (0.011 mol/L), hidroquinona (0.0091 mol/L) y catecol (0.0091 mol/L) a 140 °C, 5 bar oxígeno y $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L Cu(II), (+) fenol, (♦) hidroquinona and (■) catecol. Líneas. Ajuste cinético de primer orden con respecto al reactivo.

Los productos obtenidos en la oxidación de hidroquinona son p-benzoquinona, ácido maleico y ácido oxálico, mientras que en la oxidación de catecol se obtiene ácido maleico principalmente. Los resultados obtenidos concuerdan con el mecanismo propuesto por Devlin y Harris (1984), los cuales sugieren que la p-benzoquinona se forma sólo a partir de la hidroquinona, mientras que el ácido maleico se puede formar a través de la oxidación tanto de la hidroquinona como del catecol (Fig. 3.5)

La eficacia de la oxidación de fenol también ha sido analizada en términos de DQO. La DQO teórica se ha calculado como la suma de la DQO del fenol y la DQO de los intermedios de reacción analizados mediante HPLC. La conversión en términos de DQO a las 5 h es del 46%, 62% y 30% a pH 3, 4 y sin control de pH, respectivamente, por consiguiente la conversión aumenta al aumentar el pH del medio.

La diferencia entre la DQO experimental y la DQO teórica (Fig. 3.6). se debe a los compuestos que no se han podido identificar mediante HPLC, principalmente se debe a la formación de polímeros en el transcurso de la reacción. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Ohta et al. (1980).

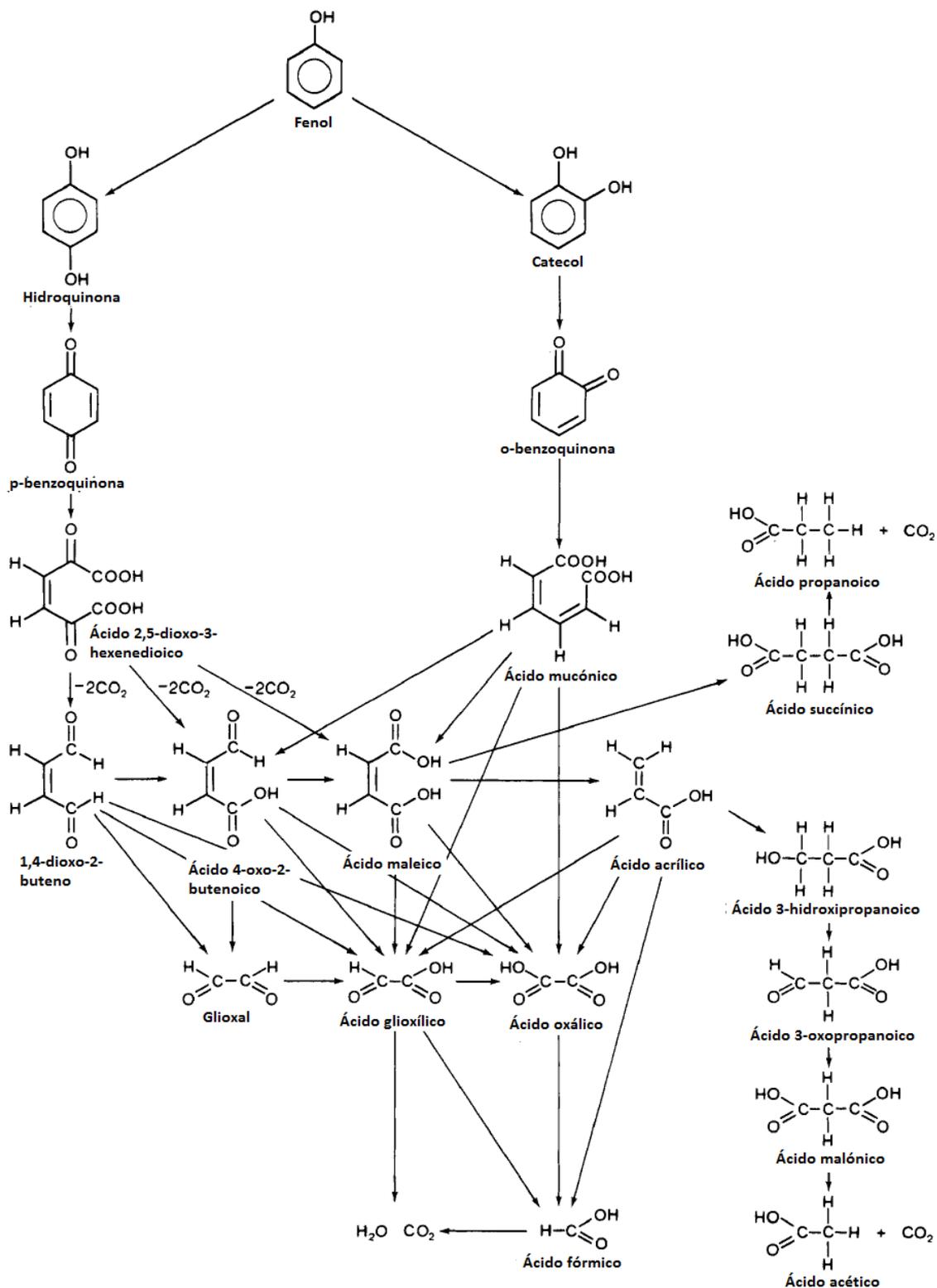


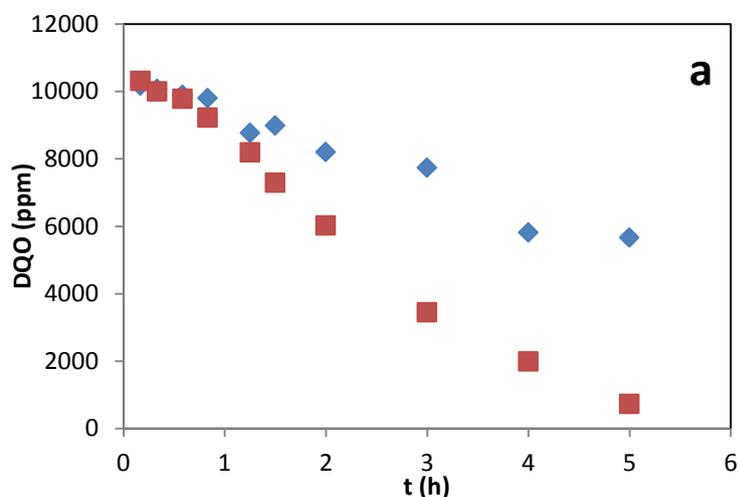
Fig. 3.5. Mecanismo de reacción, propuesto por Devlin y Harris, para la oxidación de fenol con oxígeno.

Algunos investigadores sugieren que la formación de estos sólidos depende del cociente entre la concentración de fenol y oxígeno, de forma que a concentraciones elevadas de fenol la formación de dicho sólido se ve favorecida (Pruden y Le, 1976, Vorstman y Tels, 1987, Gasso et al., 1992), mientras que Pintar y Levec (1992) indicaron que la formación de

polímeros depende del tipo de reactor donde se lleva a cabo la reacción. En este sentido, la formación de polímeros se ve reducida al utilizar un reactor de goteo, ya que en este tipo de reactores la reacción heterogénea se ve favorecida frente a la reacción homogénea debido a la gran superficie de contacto catalizador (sólido)-líquido.

La DQO teórica y la DQO experimental al comienzo de la reacción prácticamente coinciden, excepto en el experimento a pH 4 donde hay una discrepancia mayor. A medida que transcurre la reacción la diferencia entre las curvas aumenta, lo cual indica que el sólido se forma a través de intermedios de reacción y no directamente a partir del fenol. En todos los casos existe una DQO residual alta, pese a que la DQO tanto del fenol como la de los intermedios de reacción tienden a cero. Este comportamiento indica que el sólido es un compuesto difícil de oxidar en las condiciones de operación empleadas.

La formación del sólido tiene lugar a través de dos reacciones diferentes en fase líquida: reacción entre el glicoxal y fenol y mediante la polimerización de glicoxal (aldehído de dos carbonos) (Pintar y Levec, 1992), el cual según el mecanismo propuesto por Devlin y Harris se forma a partir de intermedios procedentes de la oxidación de hidroquinona y catecol.



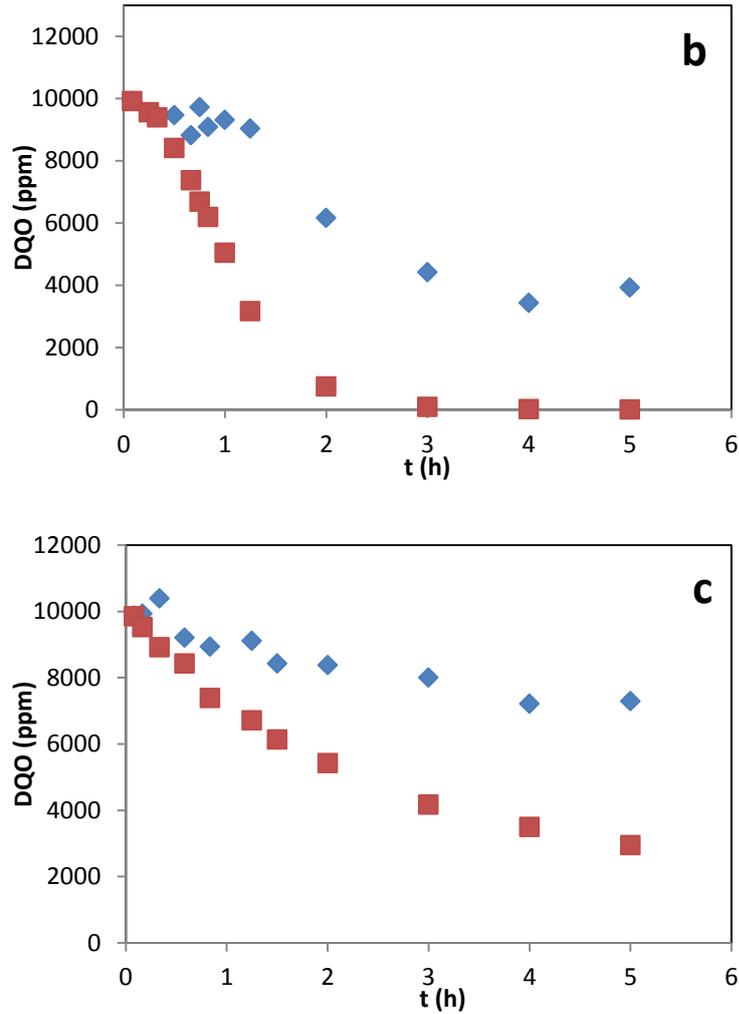


Fig. 3.6. Evolución de la DQO en la oxidación catalítica de fenol a diferentes valores de pH, 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol: a) pH 3, b) pH 4 y c) sin control de pH, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.

En relación con las selectividades de los productos de reacción, en la Fig. 3.7 (a y b) se observa que en los experimentos a pH 3 y 4 la selectividad del CO₂ al inicio de la reacción es elevada, a pH 3 la selectividad permanece prácticamente constante a medida que la conversión de fenol aumenta, mientras que a pH 4 la selectividad disminuye hasta alcanzar una conversión del 82%, y a partir de ese valor aumenta obteniendo una selectividad de 0.67 para la oxidación completa de fenol. Asimismo, en el experimento sin control de pH (Fig. 3.7c) la selectividad de CO₂ es baja al principio de la reacción y aumenta hasta alcanzar una conversión de fenol del 25%, manteniéndose constante a partir de dicho valor de conversión.

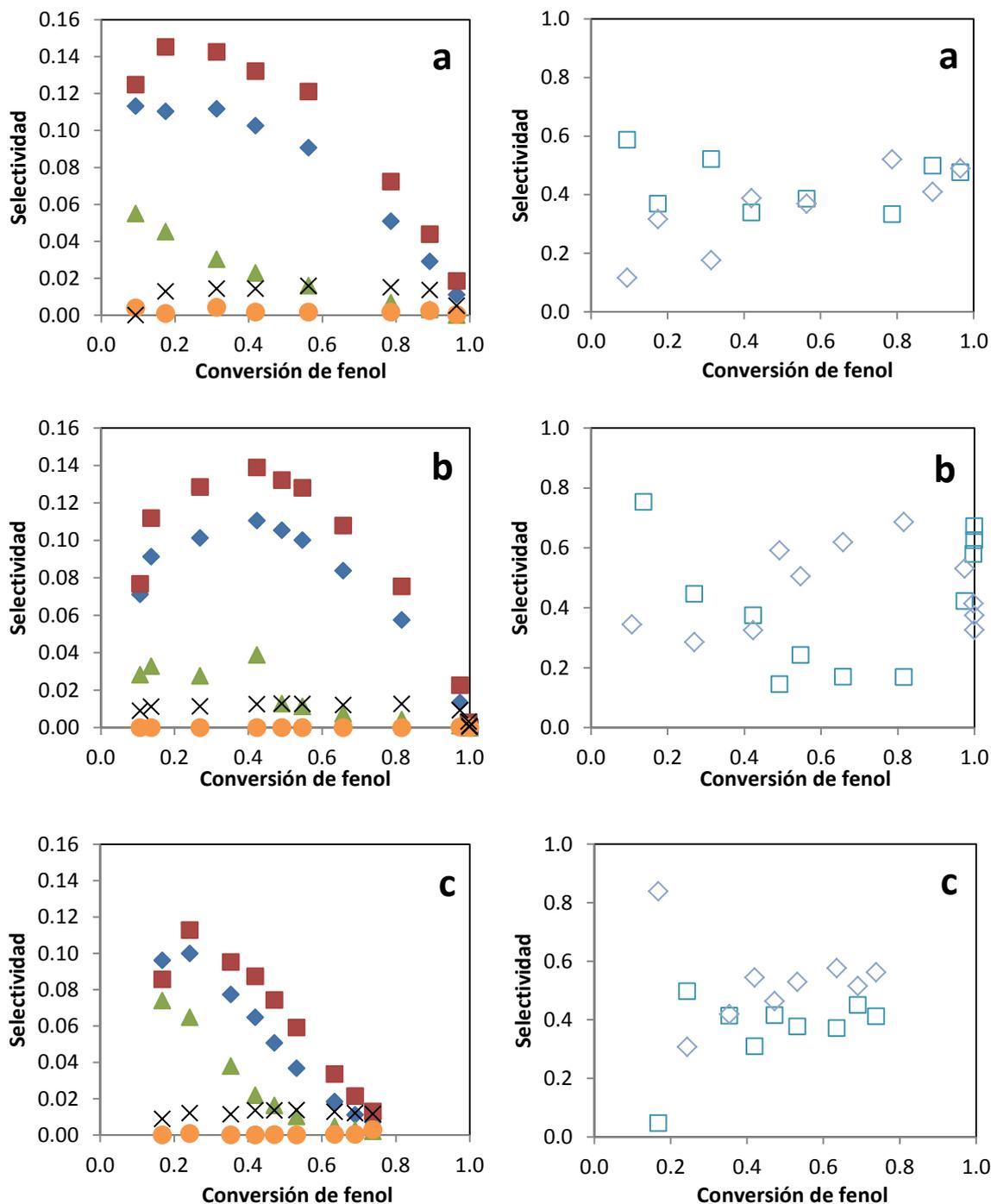


Fig. 3.7. Selectividades de los productos de reacción a diferentes valores de pH a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol: a) pH 3, b) pH 4 y c) sin control de pH, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO₂ y (◇) polímero.

El hecho de que la selectividad del CO₂ sea elevada al inicio de la reacción, disminuya y vuelva a aumentar (pH 3 y 4) sugiere que la formación de CO₂ tiene lugar a través de dos rutas: (1) de la oxidación directa de fenol y (2) a través de los intermedios de reacción. La existencia de dos mecanismos de reacción para la oxidación de compuestos aromáticos en condiciones supercríticas ha sido propuesta por diversos autores (Yang y Eckert, 1988,

Ding, 1995), distinguiendo entre una ruta homolítica (radicales libres) y una herolítica (iónica) que pueden coexistir en paralelo. La ruta iónica se ve favorecida por la presencia de sales, ácidos o bases (Ding et al., 1996) obteniendo productos de bajo peso molecular como ácidos, alcoholes, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Asimismo, Guo y Al-Dahhan (2003) proponen un esquema de reacción para la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno, en el que consideran ambas rutas, pese a que la reacción no la han llevado a cabo en condiciones supercríticas.

La existencia de la ruta iónica justificaría la elevada selectividad hacia CO_2 al comienzo de la reacción en los experimentos realizados a pH 3 y 4, en los que se ha añadido fosfatos, y como se ha comentado anteriormente la presencia de sales favorece dicha ruta, y también explicaría el distinto comportamiento obtenido en el experimento sin control de pH en el que no se ha añadido sales.

En la Fig. 3.8 se propone un esquema de reacción simplificado para la oxidación de fenol en base a los resultados obtenidos en esta tesis.

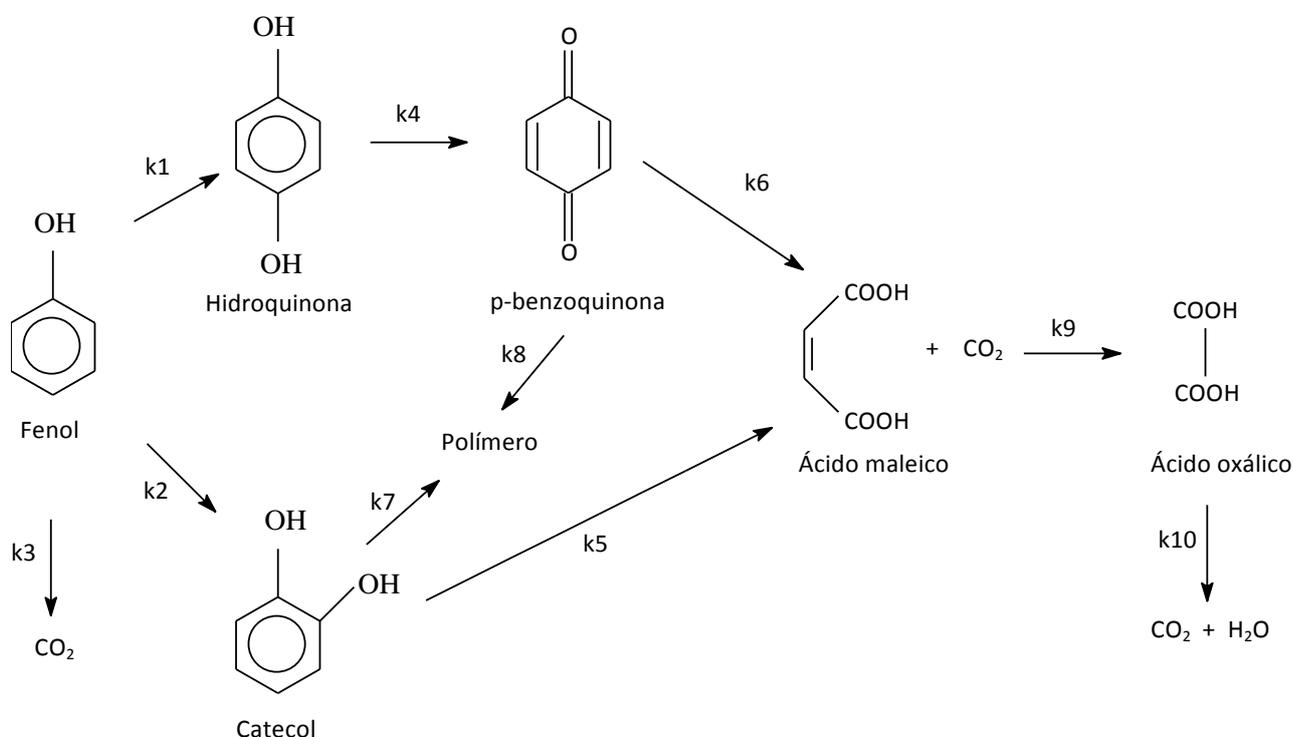


Fig. 3.8. Esquema de reacción simplificado para la oxidación de fenol.

Teniendo en cuenta que según los resultados obtenidos, la velocidad de reacción es mayor a pH 4, los siguientes experimentos se han llevado a cabo manteniendo este valor de pH constante.

3.2 Influencia de la presión de oxígeno

La influencia de la presión de oxígeno se ha estudiado en el intervalo 5-12.5 bar en experimentos a 140 °C, y trabajando con una concentración inicial de fenol de $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L y $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II). En todos los casos, se ha utilizado oxígeno puro como agente oxidante. La presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa se ha calculado teniendo en cuenta la presión de vapor de agua, calculada a partir de la ecuación de Antoine en las condiciones de operación.

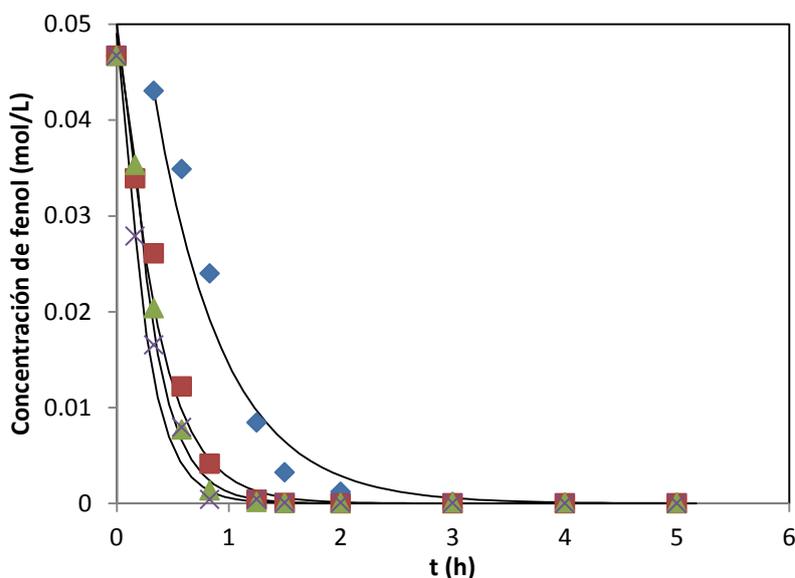


Fig. 3.9. Influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación catalítica de fenol a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4, (◆) 5 bar, (■) 7.5 bar, (▲) 10 bar y (×) 12.5 bar. Líneas: ajuste según el modelo cinético obtenido.

Los resultados de la Fig. 3.9 indican que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la presión de oxígeno, especialmente cuando se pasa de 5 a 7.5 bar. Por otra parte el periodo de inducción desaparece cuando se trabaja a presiones superiores a 7.5 bar, lo cual es consistente con investigaciones previas (Kolaczowski et al., 1997). La cinética de reacción es de primer orden con respecto al fenol desde el principio de reacción (excepto a 5 bar por la existencia de periodo de inducción).

Este comportamiento se explica porque la concentración de radicales libres aumenta al aumentar la concentración de oxígeno disuelto (Lin et al., 2003), por lo que se acelera la

etapa de iniciación del mecanismo proporcionando suficientes radicales para la etapa de propagación. Como consecuencia la etapa de propagación es desde el principio de la reacción la etapa relevante cinéticamente.

Además, hay que tener en cuenta que el oxígeno circula en continuo (60 mL/min), por lo que la concentración de oxígeno disuelto, de acuerdo con la ley de Henry, es suficiente para oxidar completamente al fenol.

Como se ha indicado previamente, la cinética de la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de fenol, por lo que es posible calcular la constante cinética aparente de cada experimento. Asumiendo un orden de reacción general “n” con respecto al oxígeno, la velocidad de reacción vendría dada por:

$$(-r) = k \cdot C_{fenol} \cdot C_{O_2}^n = k_{ap} \cdot C_{fenol} \quad [3.1]$$

$$k_{ap} = k \cdot C_{O_2}^n \quad [3.2]$$

El orden de reacción respecto al oxígeno se puede calcular representando $\ln(k_{ap})$ frente a $\ln(C_{O_2})$, donde la k_{ap} se calcula a partir del ajuste de cada curva con distinta, pero constante, concentración de oxígeno disuelto. La pendiente de la recta (Fig. 3.10) es el orden de reacción. En este caso se ha obtenido un valor de 0.55 ± 0.07 con un coeficiente de regresión R^2 de 0.96, con lo que dicho valor se puede considerar 0.5, que está de acuerdo con la bibliografía (Wu et al., 2003).

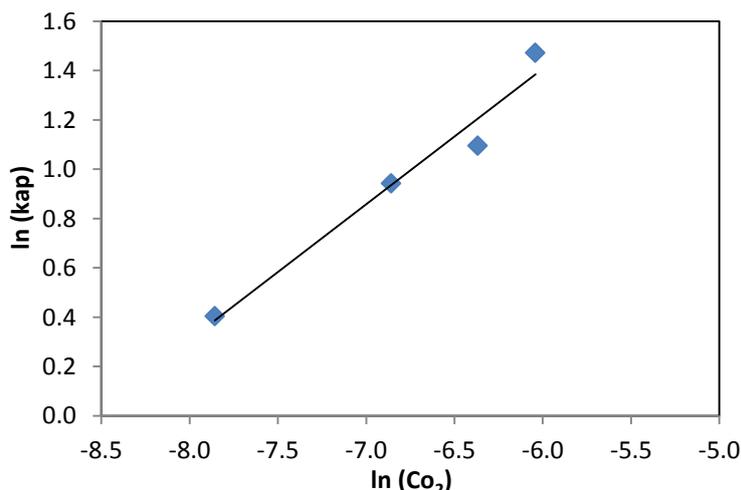


Fig. 3.10. Influencia de la concentración de oxidación en la constante cinética aparente a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4.

En cada experimento de la Fig. 3.9 se ha supuesto que la concentración de oxígeno es constante e igual a la del equilibrio dada por la ley de Henry (la constante de Henry es 3766

L atm/mol a 140 °C (Smith y Harvey, 2007)). Esta suposición considera que la transferencia de materia gas-líquido es rápida en comparación con la velocidad de consumo de oxígeno por la reacción, es decir, la reacción se encuentra bajo control cinético. Dicha suposición se ha verificado calculando el módulo de Hatta:

$$M_H = \frac{\sqrt{k' C_{\text{fenol}} D_{O_2}}}{k_L} \quad [3.3]$$

donde k_L es el coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida ($1 \cdot 10^{-3}$ m/s, Anexo A.1.2), D_{O_2} es el coeficiente de difusión molecular del oxígeno ($9.1 \cdot 10^{-9}$ m²/s (Han y Bartels, 1996)) y k' es la constante cinética calculada como $k' = k / C_{O_2}^{0.5}$ en donde k se obtiene del ajuste de los datos experimentales. En el peor de los casos, es decir a 140 °C, 5 bar y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol se obtiene un valor de 0.02, el cual es menor al valor establecido como máximo para el control cinético (0.02). Por tanto, se puede suponer que la oxidación de fenol tiene lugar en ausencia de limitaciones por la transferencia de materia.

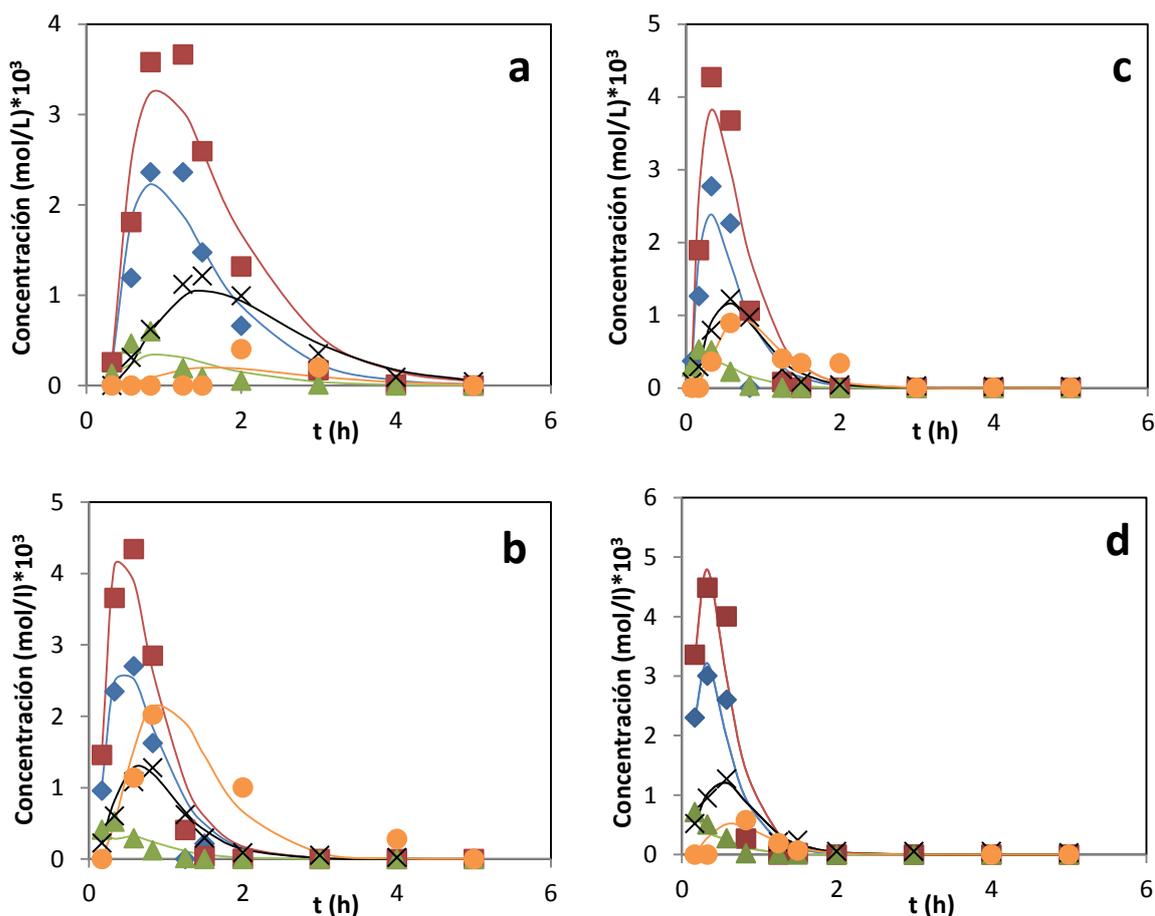


Fig. 3.11. Influencia de la concentración de oxígeno en la distribución de los productos de reacción a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu (II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4: a) 5 bar, b) 7.5 bar, c) 10 bar y d) 12.5 bar, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.

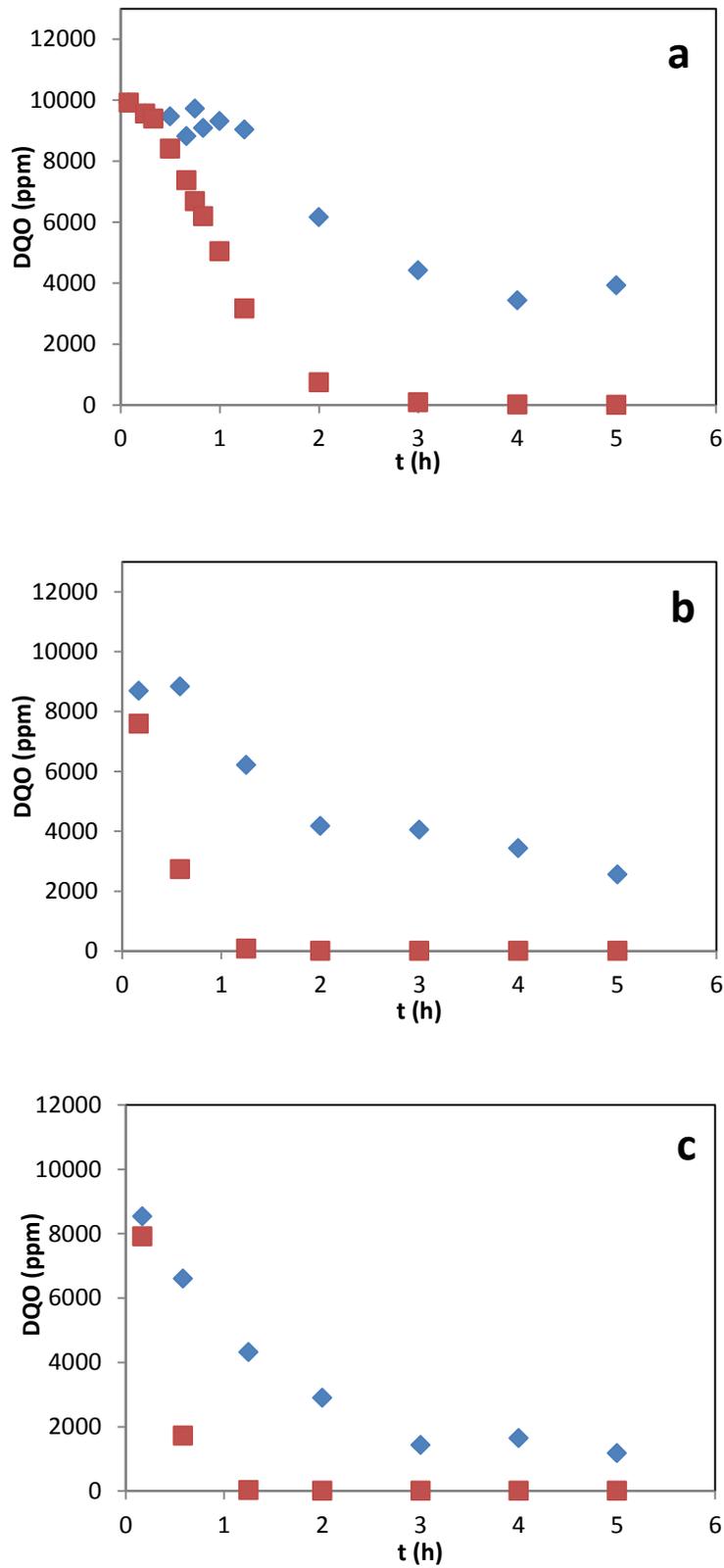


Fig. 3.12. Influencia de la presión en la DQO a 140 °C, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4: a) 5 bar, b) 7.5 bar y c) 10 bar, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.

En la Fig. 3.11 se observa que el aumento de la presión de oxígeno tiene una influencia positiva en la oxidación de los intermedios de reacción. El máximo de concentración de los intermedios aparece en tiempos de reacción más cortos al aumentar la presión de oxígeno. Dicho efecto es más marcado cuando se pasa de una presión de oxígeno de 5 a 7.5 bar.

Asimismo, la diferencia entre las curvas de DQO experimental y teórica, al cabo de 5 h de reacción, disminuyen a medida que aumenta la presión de oxígeno (Fig. 3.12), alcanzándose conversiones en términos de DQO de 65, 76 y 89% a 5, 7.5 y 10 bar respectivamente, por tanto al aumentar la presión aumenta el grado de mineralización total hacia el CO₂.

3.3 Influencia de la concentración del catalizador

La influencia de la concentración de Cu(II) en disolución se ha estudiado en el intervalo $0-2.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L a 140 °C, 5 bar, con una concentración inicial de fenol de $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L y pH 4.

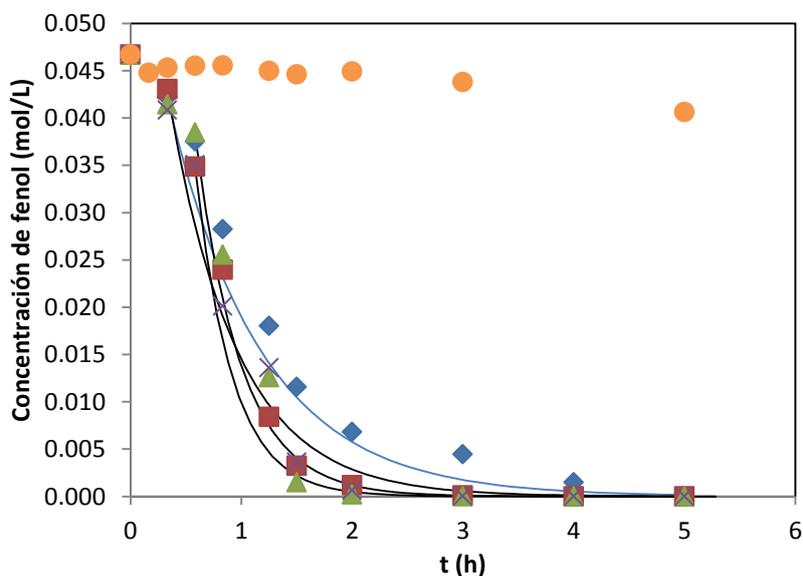


Fig. 3.13. Influencia de la concentración de Cu(II) en la oxidación catalítica de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4, (●) 0 mol/L de Cu(II), (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), (■) $9.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), (▲) $1.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Cu(II) y (×) $2.4 \cdot 10^{-3}$ Cu(II). Líneas: ajuste según el modelo cinético obtenido.

Como se observa en la Fig. 3.13 al aumentar la concentración de cobre aumenta la velocidad de reacción, sobre todo al aumentar desde $4.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L hasta $1.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a partir de dicho valor la influencia es muy pequeña. Igualmente, la influencia de la

concentración de cobre en el tiempo de inducción es prácticamente despreciable, debido a las pequeñas diferencias entre los distintos experimentos.

Como se ha comentado anteriormente, la reacción es de primer orden respecto al fenol. El orden de reacción respecto al cobre se calcula a partir de las constantes cinéticas aparentes, siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado 3.3 para el oxígeno. De esta manera, suponiendo un orden general n para el cobre la velocidad de reacción vendría dada por:

$$(-r) = k \cdot C_{fenol} \cdot C_{Cu}^n = k'_{ap} \cdot C_{fenol} \quad [3.4]$$

$$k'_{ap} = k \cdot C_{Cu}^n \quad [3.5]$$

El orden de reacción respecto al cobre viene dada por la pendiente de la recta que se obtiene al representar $\ln(k'_{ap})$ frente a $\ln(C_{Cu})$, en donde la k'_{ap} se calcula realizando el ajuste para cada experimento. El orden de reacción obtenido es de 0.52 ± 0.12 (Fig. 3.14), por lo que dicho valor se puede asimilar a 0.5, de acuerdo con los resultados obtenidos por Wu et al. (2003).

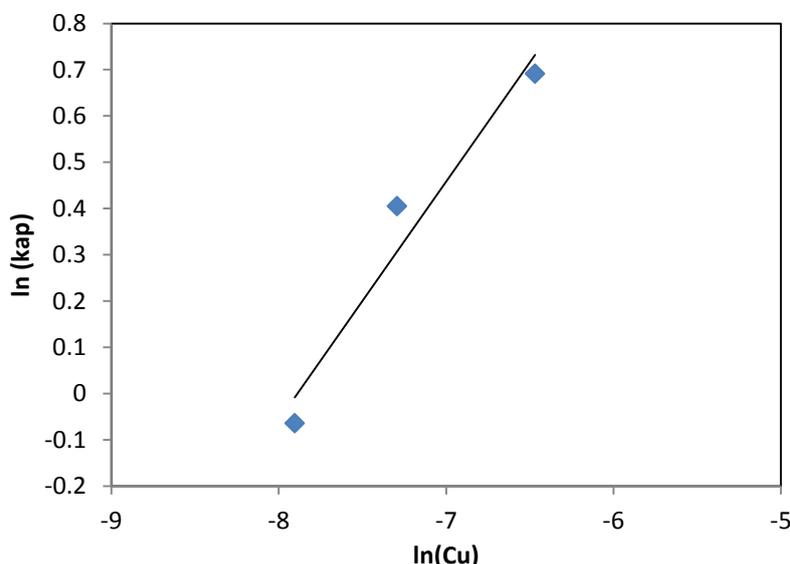


Fig. 3.14. Influencia de la concentración de cobre en la constante cinética aparente a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4.

Hay que tener en cuenta que para aplicar la ecuación 3.4 la concentración de cobre debe de ser constante. Este hecho se ha comprobado analizando el cobre de cada muestra mediante absorción atómica. Los resultados indican que la concentración de cobre no varía con el tiempo en todos los experimentos que se han realizado.

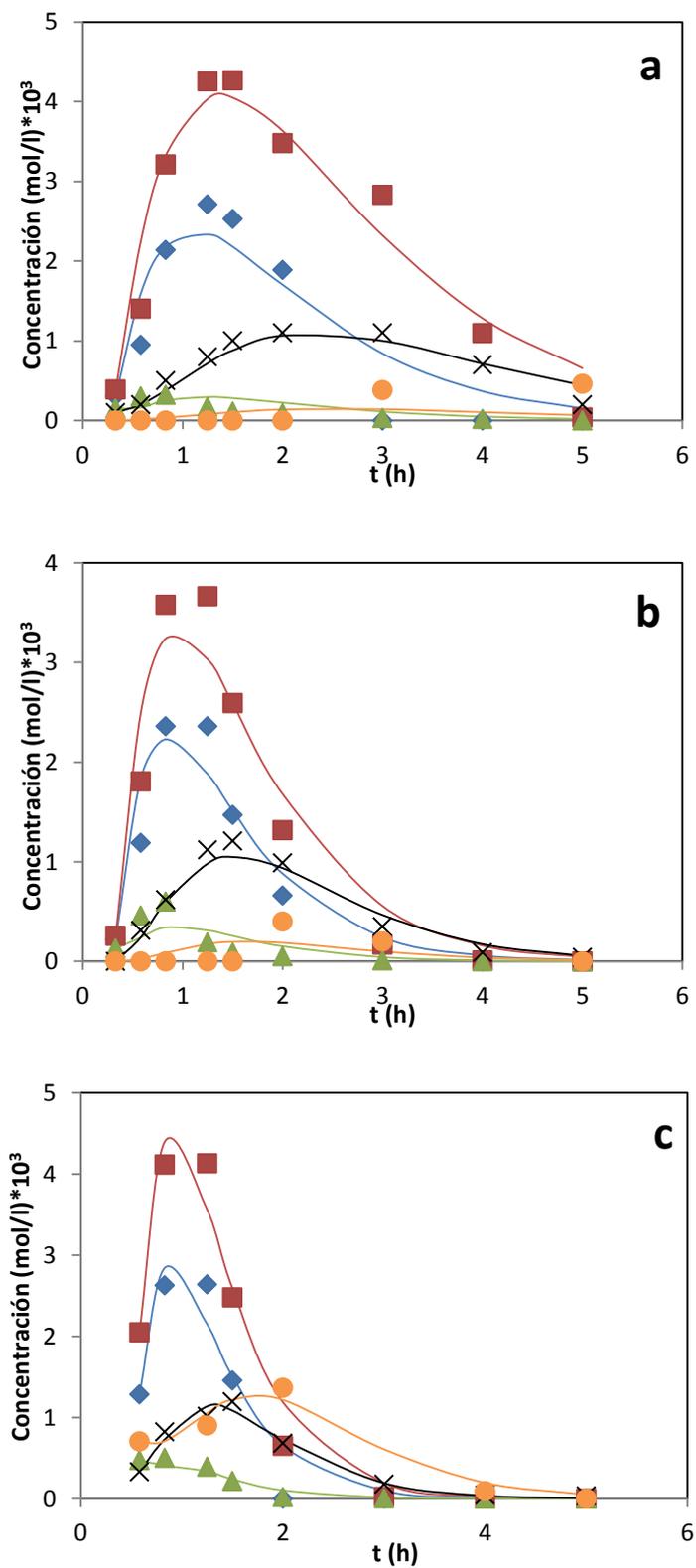


Fig. 3.15. Influencia de la concentración de cobre en la distribución de los productos de reacción a 140 °C, 5 bar, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol y pH 4: a) $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, b) $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L y c) $2.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.

Como se observa en la Fig. 3.15 al aumentar la concentración de cobre aumenta la velocidad de oxidación de los intermedios de reacción, en este sentido, al aumentar la concentración de cobre el ancho de las curvas, para la hidroquinona, catecol y ácido maleico, disminuye, y por tanto el máximo de cada pico se va desplazando hacia tiempos más cortos de reacción al aumentar la concentración de cobre.

De forma similar, la conversión en términos de DQO aumenta al aumentar la concentración de cobre, pasando del 26% al 71% a $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L y $2.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Cu (II) respectivamente.

3.4 Influencia de la temperatura

Finalmente, se ha estudiado la influencia de la temperatura en la oxidación de fenol, variando dicha variable entre 100 y 140 °C, manteniendo constantes el resto de las condiciones de operación: 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y pH 4.

Un aumento en la temperatura hace aumentar considerablemente la velocidad de degradación de fenol, como se muestra en la Fig. 3.16. De esta manera, a 100 °C y al cabo de 5 h se obtiene una conversión de fenol del 51%, mientras que a 140 °C el fenol se oxida completamente en el mismo tiempo de reacción.

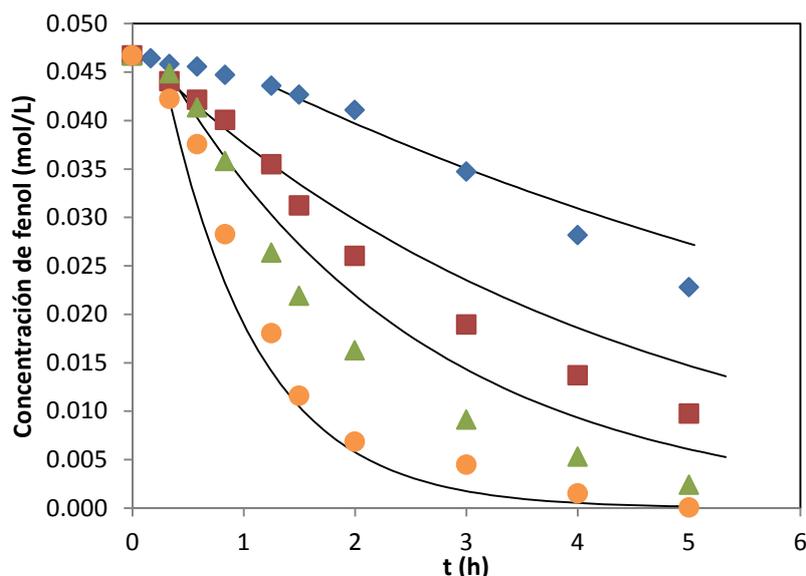


Fig. 3.16. Influencia de la temperatura en la oxidación catalítica de fenol a 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y pH 4, (◆) 100 °C, (■) 110 °C, (▲) 120 °C y (●) 140 °C. Líneas: ajuste según el modelo cinético obtenido.

En relación con el tiempo de inducción, al aumentar la temperatura disminuye dicho tiempo, de forma que a bajas temperaturas la etapa de iniciación es más lenta, requiriéndose más tiempo para generar suficientes radicales libres que sirvan de reactivos en la etapa de propagación. Estos resultados son congruentes con los obtenidos por otros investigadores (Sadana y Katzer, 1974a, Rivas et al., 1999).

Teniendo en cuenta los órdenes de reacción, con respecto al oxígeno y cobre, obtenidos en los apartados 3.2 y 3.3 respectivamente, la constante cinética aparente de primer orden respecto al fenol se puede expresar como:

$$k_{ap} = kC_{Cu}^{0.5}C_{O_2}^{0.5} \quad [3.6]$$

Dicha constante se puede calcular para cada curva de la Fig. 3.16, utilizando sólo los datos posteriores al tiempo de inducción, es decir, los correspondientes al periodo de propagación. Teniendo en cuenta la ecuación 3.6 la constante cinética intrínseca (k) se puede calcular conociendo la concentración de Cu(II) ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/L) y de oxígeno ($3.9 \cdot 10^{-4}$ - $2.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Suponiendo que la constante cinética intrínseca varía con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, se obtiene una energía de activación y un factor pre-exponencial de 75 ± 15 kJ/mol y $8.6 \cdot 10^{12}$ L/mol h, respectivamente, con un coeficiente de regresión R^2 de 0.95 (Fig. 3.17).

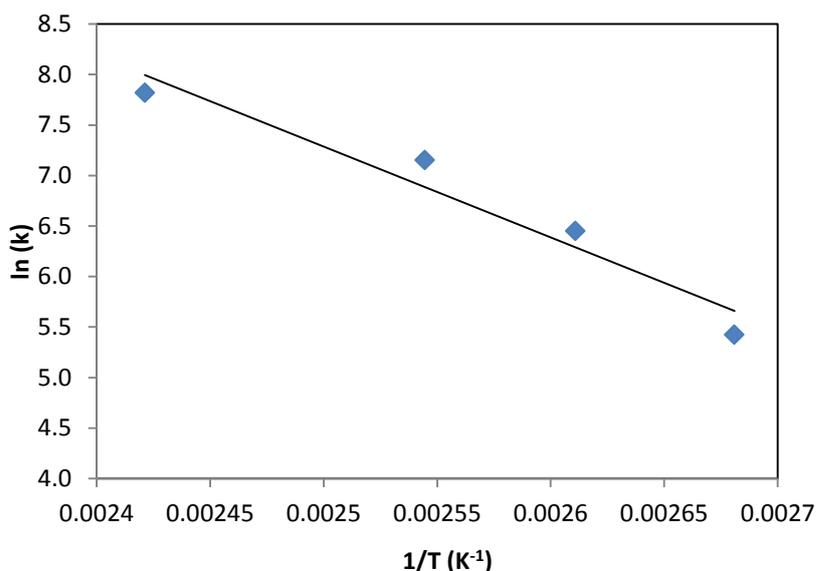


Fig. 3.17. Influencia de la temperatura en la constante cinética a 5 bar de oxígeno, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol, y $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) pH 4.

Los valores obtenidos son muy similares a los encontrados en la bibliografía incluso aplicando modelos más simples y empíricos, en la Tabla 1.2 se recogen algunos valores de la energía de activación en función de la temperatura.

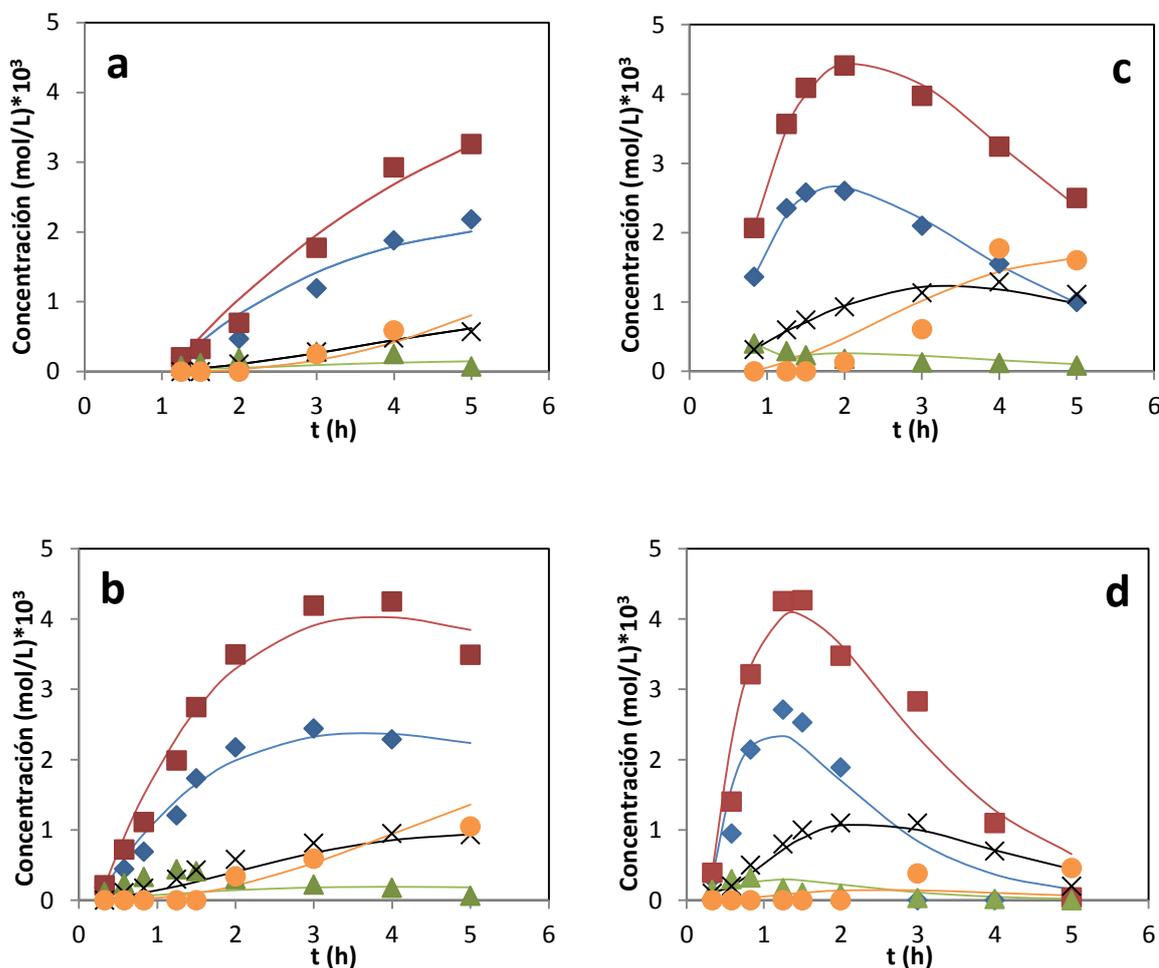


Fig. 3.18. Influencia de la temperatura en la distribución de los productos de reacción a 5 bar, $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) y pH 4: a) 100 °C, b) 110 °C, c) 120 °C y d) 140 °C, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.

La temperatura también afecta a la distribución de los productos de reacción (Fig. 3.18). En este sentido, a 100 °C los productos de reacción no presentan un máximo al cabo de 5 h, alcanzándose una conversión de fenol del 50%, a 110 °C tanto el catecol como la hidroquinona alcanzan el máximo entre las 3 y 4 horas de reacción, obteniendo una conversión de fenol del 79%. Al aumentar la temperatura por encima de los 110 °C ya se observan bien definidos los máximos de los distintos productos de reacción, obteniendo unas conversiones de fenol muy elevadas al cabo de 5 horas, 95% y del 100% a 120 y 140 °C respectivamente.

Asimismo, al aumentar la temperatura aumenta la conversión en términos de DQO, siendo

18, 40, 41 y 55% a 100, 110, 120 y 140 °C respectivamente.

3.5 Obtención del modelo cinético

En las secciones anteriores se ha estudiado la influencia de las condiciones de operación en la velocidad de oxidación de fenol, concretamente se ha estudiado la influencia de la concentración de oxígeno, la concentración de Cu(II) y la temperatura. Como resultado se ha obtenido una ecuación cinética de tipo potencial de orden 1 con respecto al fenol y 0.5 con respecto al oxígeno y a la concentración de cobre.

Asimismo, se han calculado los parámetros cinéticos (energía de activación y el factor pre-exponencial) utilizando la ecuación de Arrhenius para describir la dependencia de la constante cinética con la temperatura. Con todo ello se ha obtenido la siguiente ecuación cinética:

$$(-r_{fenol}) = A \exp\left(-\frac{8997}{T}\right) C_{fenol} C_{Cu}^{0.5} C_{O_2}^{0.5} \quad [3.7]$$

donde A es el factor pre-exponencial.

A la hora de determinar los órdenes de reacción se han utilizado pocos puntos experimentales, 4 puntos para determinar el orden con respecto al oxígeno, 3 puntos en relación con el cobre y 4 puntos para determinar los parámetros cinéticos, lo cual podría poner en duda la bondad del ajuste, puesto que si existe un pequeño error experimental en algún punto los resultados se podrían ver muy afectados.

Por todo ello, se ha realizado un ajuste global con todos los resultados experimentales a la vez y dejando como parámetro de ajuste el factor pre-exponencial (A). Este ajuste se ha realizado en Microsoft Excel usando *Solver*. El problema planteado se resuelve haciendo que el valor de la función objetivo sea mínimo, dicha función se ha definido como la suma de los residuos al cuadrado, es decir la suma de la diferencia entre el valor de la concentración de fenol experimental y la concentración predicha según la ecuación 3.7 al cuadrado.

Con este ajuste se obtiene un factor pre-exponencial de $9.13 \cdot 10^{12}$ L/mol h, valor muy parecido al obtenido en el apartado 3.4, $8.6 \cdot 10^{12}$ L/mol h. La concentración de fenol predicha con este modelo se representa como líneas en las Figs. 3.9, 3.13 y 3.14.

Como se puede observar en dichas figuras, el modelo se ajusta bastante bien a los datos experimentales, no obstante, este criterio es insuficiente como para dar por válido el modelo cinético propuesto. Por ello, se ha realizado la representación de la conversión predicha por el modelo frente a la conversión experimental (Fig 3.19). En general, el modelo es capaz de predecir las conversiones experimentales con un error máximo del $\pm 20\%$, además las desviaciones entre los valores predichos y los experimentales tienen lugar de forma aleatoria, por tanto el modelo propuesto se puede considerar válido.

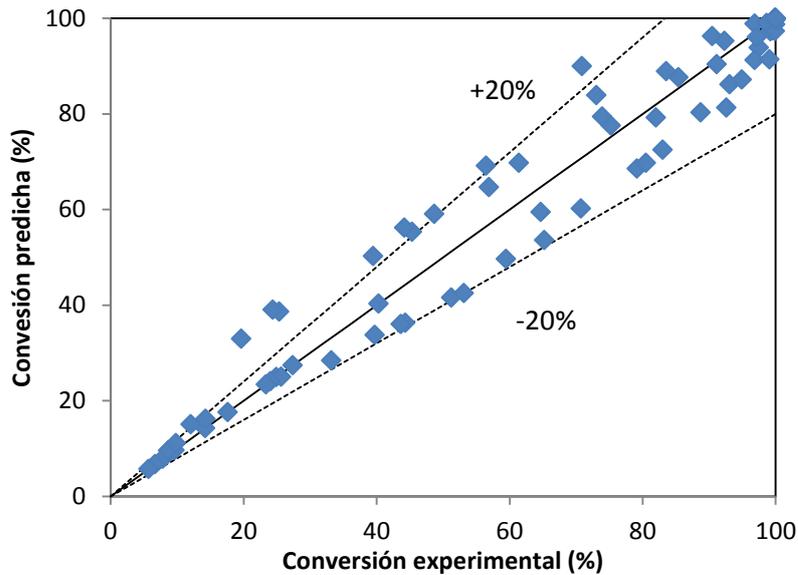


Fig 3.19. Representación de la conversión predicha por el modelo frente a la experimental.

En relación con los intermedios de reacción, se ha propuesto un esquema de reacción (Fig. 3.8), el cual se ha utilizado para desarrollar un modelo cinético capaz de predecir adecuadamente las concentraciones de los productos de reacción.

Con ese fin se han planteado las siguientes ecuaciones, suponiendo reacciones irreversibles de primer orden con respecto al reactivo considerado, además como no se han incluido la influencia de la concentración de cobre ni de oxígeno las constantes cinéticas son aparentes:

$$\frac{dC_{fenol}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3) \cdot C_{fenol} \quad [3.8]$$

$$\frac{dC_{hidroquinona}}{dt} = k_1 \cdot C_{fenol} - k_4 \cdot C_{hidroquinona} \quad [3.9]$$

$$\frac{dC_{catecol}}{dt} = k_2 \cdot C_{fenol} - k_5 \cdot C_{catecol} - k_7 C_{catecol} \quad [3.10]$$

$$\frac{dC_{p\text{-benzoquinona}}}{dt} = k_4 \cdot C_{\text{hidroquinona}} - k_6 \cdot C_{p\text{-benzoquinona}} - k_8 C_{p\text{-benzoquinona}} \quad [3.11]$$

$$\frac{dC_{\text{maleico}}}{dt} = k_5 \cdot C_{\text{catecol}} + k_6 \cdot C_{p\text{-benzoquinona}} - k_9 C_{\text{maleico}} \quad [3.12]$$

$$\frac{dC_{\text{oxálico}}}{dt} = k_9 \cdot C_{\text{maleico}} - k_{10} \cdot C_{\text{oxálico}} \quad [3.13]$$

Las restricciones, en cuanto a las constantes cinéticas aparentes, es que sean mayores que 0 y $(k_1+k_2+k_3)$, para cada experimento, debe ser la constante aparente que se obtiene al aplicar la ecuación 3.7, siendo el factor pre-exponencial $9.13 \cdot 10^{12}$ L/molh, es decir:

$$(k_1 + k_2 + k_3) = 9.13 \cdot 10^{12} \cdot C_{Cu}^{0.5} \cdot C_{O_2}^{0.5} \quad [3.14]$$

Se han calculado el valor de las diez constantes cinéticas aparentes, para cada experimento, mediante el ajuste a los datos experimentales utilizando *Scientist*, teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores (desde la 3.8 hasta la 3.14) y las condiciones iniciales.

Los resultados se muestran en las Figs. 3.3, 3.11, 3.15, 3.16 y 3.18. Como se puede observar, el modelo propuesto se ajusta bastante bien a los datos experimentales, predice correctamente los máximos para la hidroquinona, catecol y el ácido maleico, quizás los mayores errores se cometen en el ajuste de la p-benzoquinona y al ácido oxálico dadas las bajas concentraciones en las que se encuentran ambos compuestos, no obstante el modelo describe correctamente la tendencia de ambos.

Los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en los experimentos realizados a pH 4 así como los coeficientes de regresión se muestran en las tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3. 2. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en la oxidación catalítica de fenol a pH 4.

$k_i (h^{-1})$	Influencia cobre		Influencia presión			Influencia temperatura		
	$4 \cdot 10^{-4}$ mol/L	$2.4 \cdot 10^{-3}$ mol	7.5bar	10 bar	12.5 bar	100 °C	110 °C	120°C
k_1	0.18	0.52	0.57	0.66	1.26	0.02	0.04	0.11
k_2	0.23	0.73	1.09	0.93	1.86	0.03	0.07	0.15
k_3	0.79	1.75	1.36	2.51	1.52	0.07	0.12	0.16
k_4	1.27	3.59	3.54	4.3	6.96	0.24	0.28	0.72
k_5	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.78	$4 \cdot 10^{-3}$	1.88	1.36	0.08	0.06	0.068
k_6	7.1	$3.1 \cdot 10^{-16}$	28.62	$3.1 \cdot 10^{-16}$	$3.1 \cdot 10^{-16}$	1.71	2.6	3.2
k_7	0.70	2.27	4.51	1.56	5.50	$7.4 \cdot 10^{-22}$	0.20	0.41

k_8	8.20	23.90	$3.1 \cdot 10^{-16}$	22.7	58.4	$1.5 \cdot 10^{-18}$	0.82	4.1
k_9	0.72	2.32	6.63	3.93	3.93	0.70	0.80	0.75
k_{10}	3.40	1.71	3.17	8.83	8.75	$5.4 \cdot 10^{-20}$	0.21	0.39

Este ajuste no sólo se ha realizado siguiendo el esquema propuesto en la Fig. 3.8, sino que también se ha aplicado a otros esquemas de reacción obteniendo peores resultados.

Tabla 3.3. Coeficientes de correlación obtenidas en la oxidación catalítica de fenol a pH 4.

Compuesto	Influencia cobre		Influencia presión			Influencia temperatura		
	$4 \cdot 10^{-4}$ mol/L	$2.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L	7.5bar	10 bar	12.5 bar	100 °C	110 °C	120°C
Fenol	0.983	0.954	0.985	0.970	0.977	0.996	0.988	0.955
Hidroquinona	0.935	0.959	0.987	0.886	0.938	0.977	0.978	0.964
Catecol	0.976	0.984	0.964	0.9410	0.893	0.990	0.991	0.928
p- benzoquinona	0.747	0.971	0.862	0.841	0.966	0.670	0.713	0.905
Ácido maleico	0.986	0.989	0.968	0.983	0.865	0.993	0.966	0.993
Ácido oxálico	0.712	0.981	0.868	0.681	0.715	0.9920	0.620	0.922

Cabe destacar que todos los ajustes se han realizado teniendo en cuenta los datos experimentales una vez transcurrido el tiempo de inducción.

3.6 Obtención de la ecuación cinética según el mecanismo de radicales libres

En la Tabla 3.1 se ha propuesto el mecanismo de radicales libres para describir el mecanismo de oxidación catalítica de fenol. En base a ese mecanismo se han planteado las siguientes ecuaciones, en las que los distintos radicales se han nombrado según se indica en dicha tabla (en negrita debajo de cada compuesto):

$$\frac{dC_{fenol}}{dt} = -k'_1 \cdot C_{fenol} \cdot C_{cu} - k'_3 \cdot C_{C_{PHOOO'}} \cdot C_{fenol} - k'_5 \cdot C_{C_{PHOHO}} \cdot C_{fenol} \quad [3.15]$$

$$\frac{dC_{C_{PHOOO'}}}{dt} = k'_2 \cdot C_{C_{PHO'}} \cdot C_{O_2} - k'_3 \cdot C_{C_{PHOOO'}} \cdot C_{fenol} - k'_6 \cdot C_{C_{PHOOO'}} \cdot C_{PHO'} \quad [3.16]$$

$$\frac{dC_{C_{PHO'}}}{dt} = k'_1 \cdot C_{fenol} \cdot C_{cu} - k'_2 \cdot C_{C_{PHO'}} \cdot C_{O_2} + k'_3 \cdot C_{C_{PHOOO'}} \cdot C_{fenol} + k'_5 \cdot C_{C_{PHOHO}} - k'_6 \cdot C_{C_{PHOOO'}} \cdot C_{PHO'} \quad [3.17]$$

$$\frac{dC_{PHOHO}}{dt} = k'_4 \cdot C_{PHOHO} - k'_5 \cdot C_{PHOHO} \cdot C_{fenol} \quad [3.18]$$

$$\frac{dC_{PHOHOH}}{dt} = k'_3 \cdot C_{PHOHO} \cdot C_{fenol} - k'_4 \cdot C_{PHOHOH} \quad [3.19]$$

En el estado estacionario no hay acumulación de radicales, por tanto todas las ecuaciones se pueden igualar a cero (3.16-3.19). Para resolver el sistema de ecuaciones se ha utilizado el programa *Mathematica 4 for Students*, el cual permite resolver ecuaciones de forma simbólica. Los resultados obtenidos son:

$$C_{PHOHO} = \frac{C_{O_2}k'_2k'_3 - C_{Cu}k'_1k'_6 + \sqrt{12C_{Cu}C_{O_2}k'_1k'_2k'_3k'_6 + (-C_{O_2}k'_2k'_3 + C_{Cu}k'_1k'_6)^2}}{6k'_3k'_6} \quad [3.20]$$

$$C_{PHOHOH} = \frac{-C_{Cu}k'_1 + \frac{C_{O_2}k'_2k'_3}{k'_6} + \frac{\sqrt{12C_{Cu}C_{O_2}k'_1k'_2k'_3k'_6 + (-C_{O_2}k'_2k'_3 + C_{Cu}k'_1k'_6)^2}}{k'_6}}{6k'_5} \quad [3.21]$$

Si las ecuaciones 3.20 y 3.21 se sustituyen en la ecuación 3.15, reordenando se obtiene:

$$\frac{dC_{fenol}}{dt} = C_{fenol} \left(-k'_1C_{Cu} - 2 \frac{C_{O_2}k'_2k'_3 - C_{Cu}k'_1k'_6 + \sqrt{12C_{Cu}C_{O_2}k'_1k'_2k'_3k'_6 + (-C_{O_2}k'_2k'_3 + C_{Cu}k'_1k'_6)^2}}{6k'_6} \right) \quad [3.22]$$

Suponiendo que el término $C_{O_2}k'_2k'_3 - C_{Cu}k'_1k'_6$ de la ecuación 3.22 es muy pequeño, lo cual en este caso parece lógico ya que las concentraciones de oxígeno y cobre son pequeñas y muy parecidas ($3.8 \cdot 10^{-4} < C_{O_2} < 2.3 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-4} < C_{Cu} < 2.4 \cdot 10^{-3}$), también lo es el cuadrado de la misma, y por tanto la ecuación 3.22 se puede simplificar:

$$\frac{dC_{fenol}}{dt} = C_{fenol} \left(-k'_1C_{Cu} - \frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{(k'_1k'_2k'_3k'_6)^{0.5}}{3k'_6} C_{Cu}^{0.5} C_{O_2}^{0.5} \right) \quad [3.23]$$

Asimismo, teniendo en cuenta que todos los ajustes se han realizado una vez transcurrido el periodo de inducción y además en los experimentos realizados a presiones mayores de 7.5 bar se ha visto que la etapa de iniciación cinéticamente es irrelevante, el término k'_1C_{Cu} se

puede despreciar, puesto que k_1' corresponde a la constante cinética de la etapa de iniciación, la ecuación resultante sería:

$$\frac{dC_{fenol}}{dt} = -\frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{(k'_1 k'_2 k'_3 k'_6)^{0.5}}{3k'_6} C_{fenol} C_{C\dot{U}}^{0.5} C_{O_2}^{0.5} \quad [3.24]$$

$$\frac{dC_{fenol}}{dt} = -k C_{fenol} C_{C\dot{U}}^{0.5} C_{O_2}^{0.5} \quad [3.25]$$

Los órdenes de reacción obtenidos mediante el mecanismo de los radicales libres, ecuación 3.24, coinciden con los órdenes de reacción que se han calculado experimentalmente, ecuación 3.7, luego el mecanismo de los radicales libres planteado es congruente con los resultados obtenidos en estas condiciones de operación.

4 OXIDACIÓN DE FENOL EN FASE HETEROGÉNEA EN EL RECTOR DISCONTINUO

En el capítulo anterior se ha estudiado la oxidación de fenol en fase homogénea, estableciendo la ruta de oxidación, así como el modelo cinético. Sin embargo, el principal inconveniente que presenta el uso de catalizadores homogéneos es que una vez finalizada la reacción es necesario recuperar el catalizador, sobre todo cuando se tratan de compuestos tóxicos, mediante una serie de etapas (precipitación, filtración y redisolución) que encarecen el proceso a nivel industrial.

Una alternativa es utilizar catalizadores heterogéneos ya que para recuperar el catalizador haría falta una sola etapa (filtración) si se trabaja en un reactor discontinuo y ninguna etapa si se trabaja con reactores de lecho fijo.

En este capítulo se estudia la oxidación de fenol empleando catalizadores soportados, en principio se evaluará la actividad catalítica de dos catalizadores con distinta fase activa, posteriormente se estudiará la estabilidad del catalizador, así como la influencia de las condiciones de operación en la desactivación. Finalmente se realizará un estudio comparativo entre la oxidación homogénea y heterogénea.

4.1 Preparación y selección del catalizador

En principio, para estudiar la actividad catalítica se han preparado dos catalizadores, de hierro y cobre, soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante impregnación por vía seca. Dicho método consiste en preparar una disolución con la concentración adecuada del metal (en función de la composición final deseada), de forma que el volumen de dicha disolución debe ser igual al volumen total de poros del soporte. La disolución se va añadiendo poco a poco al soporte, absorbiéndose dentro de los poros por acción capilar. Una vez que se ha añadido la disolución se seca en una estufa.

En esta etapa de secado la disolución retenida en los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se redistribuya por desorción y readsorción. Como el disolvente se evapora, el soluto precipita en cuanto la disolución dentro de los poros se sobresatura.

Finalmente se calcina, de esta forma el precursor catalítico se convierte en su forma activa.

Para preparar los catalizadores se han molido 100 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BASF) con un mortero y se ha tamizado, recolectando la fracción comprendida entre 500 y 710 μm . Posteriormente se

ha llevado a cabo un análisis mediante fisisorción con nitrógeno para conocer el volumen de poros y el área BET, los resultados se recogen en la Tabla 4.1 :

Tabla 4.1. Propiedades texturales de la γ -Al₂O₃.

Compuesto	Superficie específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃	239	0.54

En el caso del catalizador de cobre se han preparado 50 g de catalizador, teniendo en cuenta el volumen de poro, el volumen de la disolución que hay que añadir es 49 ml. Además como se desea preparar un catalizador con el 10% en peso de CuO, se calculan los gramos de Cu(NO₃)₂•3H₂O necesarios (38 g), por tanto la concentración de la disolución que hay que añadir es de 3.23 M. Hay que tener en cuenta que una limitación de la impregnación por vía seca para la carga final de fase activa es precisamente la solubilidad del precursor, ya que se precisan preparar disoluciones bastantes concentradas.

Posteriormente, la disolución se va añadiendo en forma de gotas al soporte, removiendo el soporte, en cada adición, para conseguir una distribución de la disolución homogénea. Una vez que se ha añadido toda la disolución se seca en una estufa (110 °C) durante la toda la noche, y finalmente se calcina a 550 °C durante 5 h. Al final del proceso la alúmina de color blanco se torna azul.

En el caso del hierro se han preparado 10 g de catalizador siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del cobre. La disolución (1.5 M) se ha preparado utilizando Fe(NO₃)₃•9H₂O. El color del catalizador sintetizado es anaranjado.

La composición final de los catalizadores se ha determinado experimentalmente mediante absorción atómica. Para ello, se ha puesto en contacto una determinada cantidad del catalizador con agua regia (HNO₃ y 3 HCl), con el fin de disolver la fase activa. En cuanto se ha observado que el soporte vuelve a adquirir el color blanco característico de la alúmina, se coge una alícuota de la disolución acuosa y se analiza. Los resultados indican que el catalizador de cobre contiene un 9.8% (peso) de cobre y el catalizador de hierro contiene un 4% (peso).

Las propiedades texturales de ambos catalizadores se han determinado mediante fisisorción de N_2 , las isothermas obtenidas se representan en la Fig. 4.1. Como se observa ambas isothermas corresponden al modelo tipo IV según la clasificación de la IUPAC típicas de los materiales mesoporosos. En ambas se aprecia el bucle de histéresis formada por la rama inferior (adsorción) y la rama superior (desorción).

Aunque las isothermas de ambos catalizadores son prácticamente iguales las superficies específicas son ligeramente diferentes, 205 y 185 m^2/g para el Fe_2O_3 y CuO respectivamente, esta diferencia se debe precisamente a que los catalizadores presentan distintos porcentajes en cuanto a la fase activa y si se compara con la superficie de la alúmina (239 m^2/g) se observa que al depositar la fase activa la superficie específica disminuye, al igual que el volumen de poros, siendo de 0.54, 0.44 y 0.48 cm^3/g para la $\gamma-Al_2O_3$, CuO y Fe_2O_3 respectivamente, mientras que el tamaño medio de poro es ligeramente superior al depositar la fase activa, 85 Å (CuO), 87 Å (Fe_2O_3) y 85 Å ($\gamma-Al_2O_3$). No obstante ambos catalizadores presentan una superficie específica elevada, lo cual es importante puesto que en las reacciones heterogéneas la reacción catalítica ocurre en la superficie del catalizador.

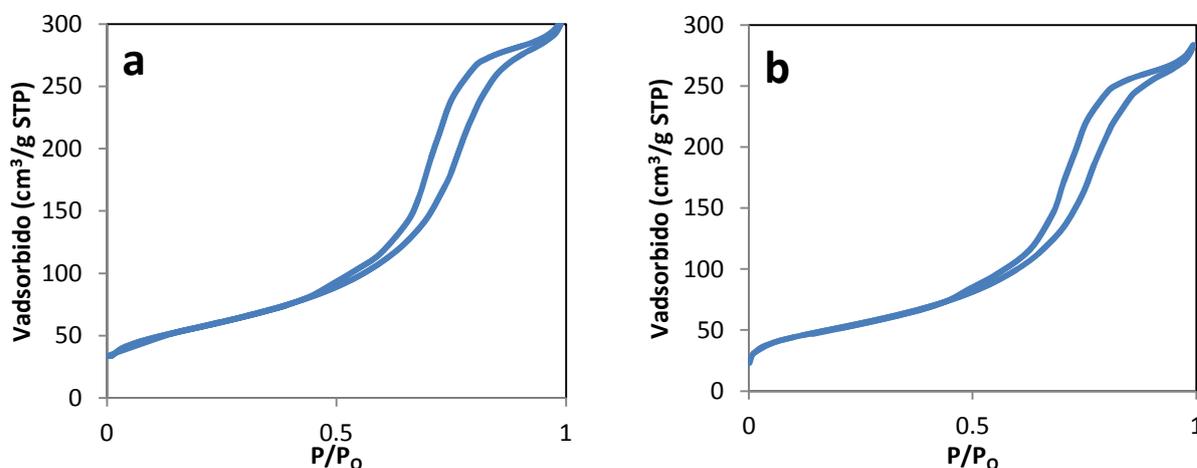


Fig. 4.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$: a) $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$, b) $CuO/\gamma-Al_2O_3$.

La actividad catalítica se ha evaluado en el reactor discontinuo a $140\text{ }^\circ\text{C}$, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 5.6 y 2.4 g de catalizador de cobre y hierro, respectivamente.

El catalizador de CuO presenta una actividad catalítica mucho mayor que el catalizador de hierro (Fig. 4.2), alcanzándose conversiones por encima del 90% al cabo de 1.5 h de reacción, mientras que utilizando el catalizador de hierro se alcanza una conversión del 12%

al cabo de 5 h. Pese a que la cantidad de fase activa es distinta en ambos catalizadores la presencia del catalizador de hierro no mejora la velocidad de reacción ya que la conversión alcanzada es la misma que en el experimento realizado sin catalizador (apartado 3.1).

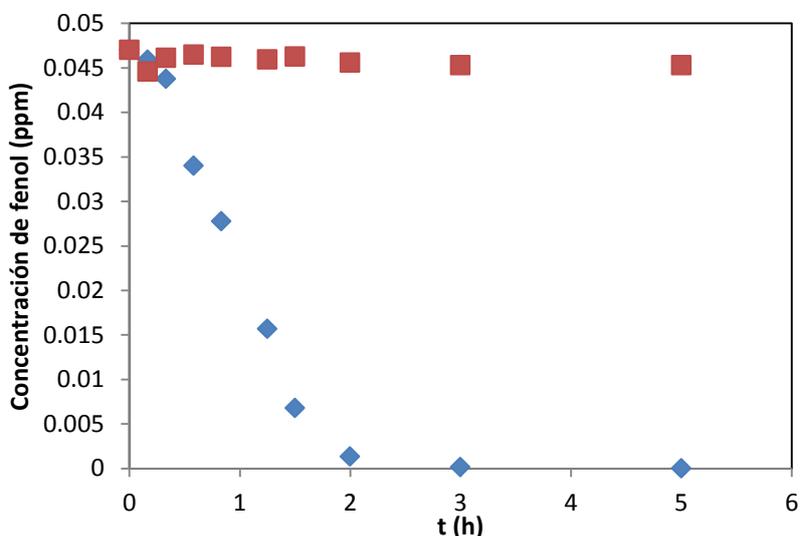


Fig. 4.2. Influencia del catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 2.4 g de catalizador y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L phenol: (◆) CuO/γ-Al₂O₃, (■) Fe₂O₃/γ-Al₂O₃.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de ahora sólo se va utilizar el CuO/γ-Al₂O₃ como catalizador.

4.2 Estudio de la estabilidad del catalizador

Uno de los requisitos esenciales a la hora de seleccionar un catalizador para un determinado proceso es que éste presente una elevada actividad durante un largo periodo de tiempo, es decir, que el catalizador sea estable. Por ello, se ha estudiado la estabilidad del CuO/γ-Al₂O₃ ($500 < d_p < 710 \mu\text{m}$) realizando tres experimentos sucesivos con el mismo catalizador a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de catalizador. Entre cada experimento el catalizador se ha recuperado mediante filtración, empleando un tamiz de acero de 100 μm.

En la Fig. 4.3 se observa como las curvas se van desplazando en cada experimento hacia la parte superior, alcanzándose conversiones de fenol cada vez más pequeñas para un mismo tiempo de reacción, por ejemplo al cabo de 2 horas de reacción las conversiones de fenol

son 97, 74 y 41% para el primer, segundo y tercer experimento, respectivamente. Estos resultados indican que el catalizador se va desactivando progresivamente con el tiempo.

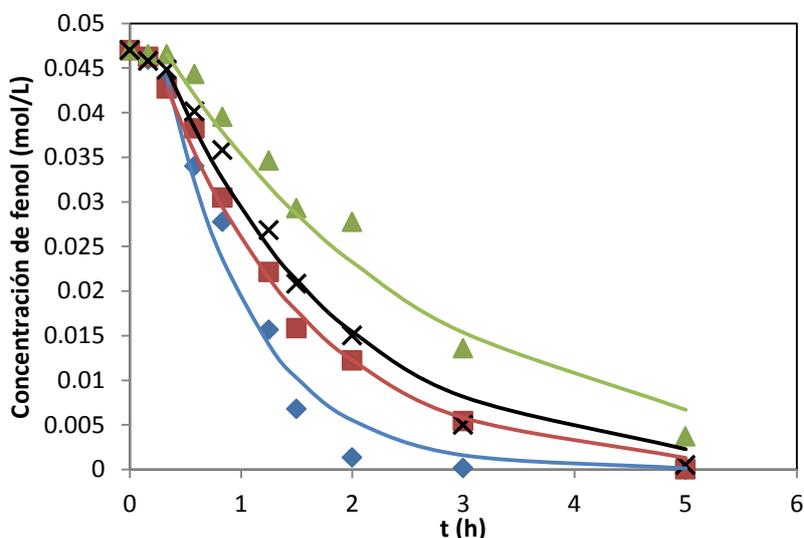


Fig. 4.3. Estudio de la estabilidad de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de catalizador (\blacklozenge) 1^{er} experimento, (\blacksquare) 2^o experimento, (\blacktriangle) 3^{er} experimento, (\times) catalizador regenerado. Líneas: ajuste cinético primer orden respecto al fenol.

El pH inicial disminuye con el transcurso de la reacción, al cabo de 5 horas el pH final es de 3.91, 2.92 y 2.94 para el primer, segundo y tercer experimento respectivamente. Esta disminución de pH podría provocar la lixiviación de la fase activa. Para comprobar si el catalizador lixivía se ha determinado la concentración de cobre al final de la reacción mediante absorción atómica, los resultados se indican en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Concentración de cobre lixiviado y pérdida de catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de catalizador.

Experimento	Concentración cobre (ppm)	Pérdida del catalizador (%)
1	184	27
2	71	14
3	30	12

La concentración de cobre en disolución en el experimento 1 es elevada produciendo una importante pérdida del catalizador (27%), además dicha pérdida disminuye en cada experimento, de forma que en el tercer experimento la pérdida es del 12%. La lixiviación de cobre también ha sido observada por otros investigadores (Alejandre et al., 1998, Fortuny et al., 1999, Álvarez et al., 2002, Santos et al., 2005b, Kim et al., 2007). Así por ejemplo, Kim et al. llevaron a cabo la oxidación de 1000 ppm de fenol a 150°C y 20 bar (aire) con 0.75 g de

catalizador (10%CuO/ γ -Al₂O₃), al cabo de 3 horas de reacción la concentración de cobre lixiviada fue de 84 ppm, lo que corresponde a una pérdida del catalizador del 28%, valor muy parecido al obtenido en este estudio.

Sin embargo, la desactivación no sólo se debe a la lixiviación de la fase activa, puesto que en el transcurso de la reacción se ha observado que el color del catalizador cambia de azul a negro al finalizar la reacción, debido a la deposición sobre la superficie del catalizador del polímero que se forma. Debido a esto, la cantidad de catalizador que se ha pesado es mayor que la inicial, es decir en el primer experimento la cantidad del catalizador es de 2.4 g, mientras que en el segundo y tercer experimento las cantidades son 2.47 y 2.44 g respectivamente.

La formación del polímero no sólo se ha observado visualmente sino que también se ha determinado mediante el análisis de la DQO (Fig. 4.4).

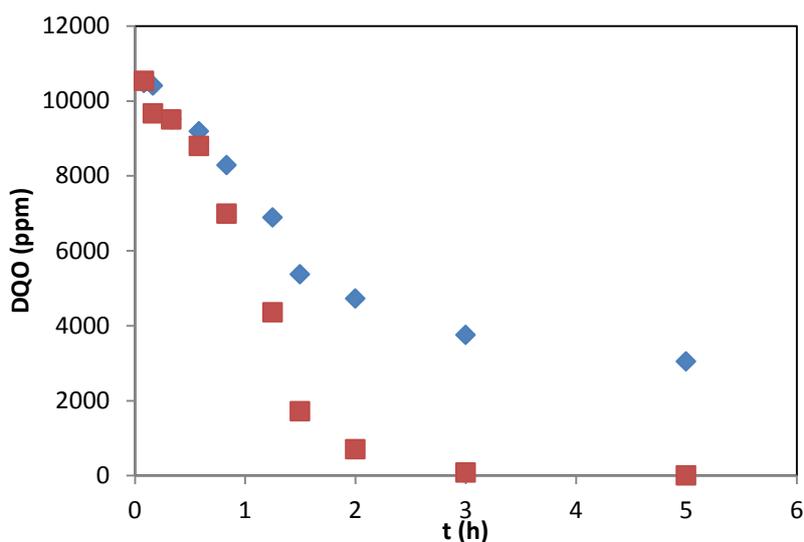


Fig. 4.4. Evolución de la DQO en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de catalizador, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.

En dicha figura se observa cómo las curvas de la DQO experimental y la DQO teórica al comienzo de la reacción son prácticamente iguales, a partir de las 0.83 horas de reacción la discrepancia entre ambas es cada vez mayor. Al igual que en la oxidación homogénea dicha discrepancia se debe a la formación del polímero durante la reacción. La conversión alcanzada en términos de DQO al cabo de cinco horas de reacción es del 71%.

La desactivación por formación de depósitos sólidos sobre la superficie del catalizador también se ha encontrado en la bibliografía (Goi et al., 2006, Guo y Al-Dahhan, 2006, Kim et al., 2009) y recientemente considerada en la revisión realizada por Keav et al. (2011) sobre la desactivación y regeneración de catalizadores en la oxidación húmeda.

Con la finalidad de determinar experimentalmente la presencia de dicho depósito sobre la superficie del catalizador se ha realizado un análisis de oxidación a temperatura programada del catalizador tras utilizarlo tres veces consecutivas. En la Fig. 4.5 se observa que la señal correspondiente al CO_2 comienza a aumentar en torno a los 200 °C, alcanzando un máximo a los 453 °C y posteriormente disminuye. La presencia de CO_2 se debe precisamente a la oxidación a altas temperaturas de un sólido de naturaleza orgánica. Por tanto, los resultados obtenidos justifican la presencia de dicho sólido sobre la superficie del catalizador.

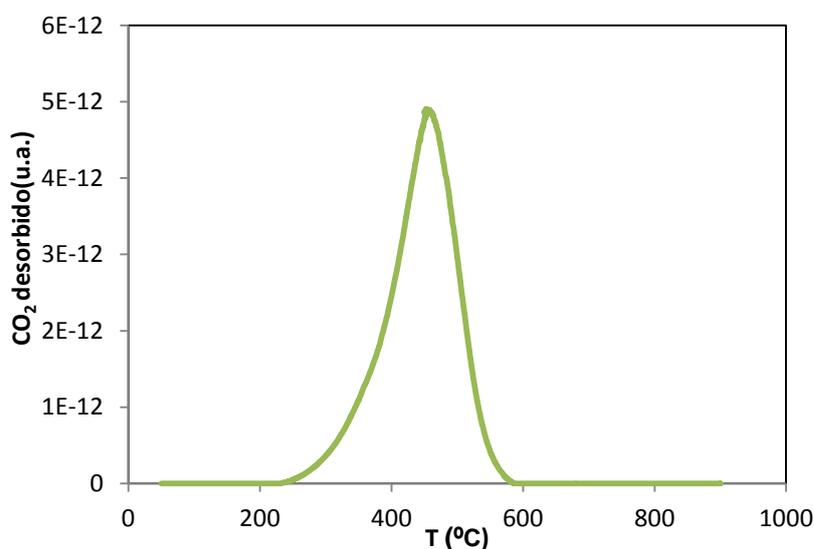


Fig. 4.5. Perfil TPO para el catalizador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tras utilizarlo tres veces en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6.

Hasta ahora los resultados indican que la desactivación del catalizador se debe principalmente a dos fenómenos que ocurren simultáneamente: lixiviación de la fase activa y la formación del polímero sobre la superficie del catalizador. Con el objetivo de conocer cuál de los dos fenómenos es más importante se ha realizado un experimento a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y pH inicial 5.5, regenerando el catalizador, tras utilizarlo tres veces, mediante calcinación a 550 °C durante cinco horas.

Los resultados se muestran como aspas en la Fig. 4.3, en la cual se observa que los resultados obtenidos son peores que los obtenidos en el segundo experimento y mejores

que los resultados obtenidos en el tercer experimento. Este hecho pone de manifiesto que la desactivación es irreversible, puesto que teóricamente si la desactivación sólo se debe a la presencia del polímero, una vez que se elimina se debería de obtener unos resultados muy parecidos a los del primer experimento. Por tanto, la desactivación debida a la lixiviación de la fase activa contribuye significativamente.

Asimismo, en la Fig. 4.3 se puede observar la presencia del periodo de inducción, al igual que en la oxidación homogénea de fenol, en torno a las 0.33 h en todos los experimentos realizados. Las líneas que aparecen en dicha figura corresponden al ajuste cinético suponiendo orden 1 respecto al fenol. Dicho ajuste se ha realizado utilizando *Scientist 2.0* teniendo en cuenta sólo los puntos experimentales una vez transcurrido el tiempo de inducción, se tratan de constantes aparentes puesto que no se ha considerado el efecto del oxígeno ni la cantidad del catalizador. Además, los experimentos se han llevado a cabo en ausencia de limitaciones por transferencia de materia gas-líquido (Anexo A.2) Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores de las constantes cinéticas aparentes en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃.

Experimento	k_{ap} (h ⁻¹)	Coefficiente de regresión
1	1.24	0.986
2	0.75	0.997
3	0.38	0.996
4	0.64	0.995

Como es evidente, la desactivación del catalizador se ve reflejada en el valor de las constantes cinéticas aparentes (Tabla 4.3). En este sentido la constante cinética en el primer experimento es tres veces más grande en relación con la obtenida en el tercer experimento. Asimismo, el valor de la constante cinética obtenida empleando el catalizador regenerado está comprendido entre las constantes obtenidas en el segundo y tercer experimento, y es aproximadamente la mitad que la constante del primer experimento.

Los productos de la reacción que se han obtenido, al igual que en la oxidación homogénea, son: hidroquinona, catecol, p-benzoquinona, ácido maleico y ácido oxálico.

Tanto la hidroquinona como el catecol, la p-benzoquinona y el ácido maleico presentan un máximo de concentración en torno a la hora de reacción, mientras que el máximo del ácido maleico aparece posteriormente, en torno a la hora y media de reacción (Fig. 4.6). La forma

de estas curvas indica que estos compuestos son intermedios de reacción, asimismo al cabo de tres horas las concentraciones de la hidroquinona, catecol y p-benzoquinona son muy pequeñas, y se oxidan completamente al cabo de cinco horas, al igual que el ácido maleico. En cambio la concentración de oxálico aumenta progresivamente a medida que transcurre la reacción, no se observa un máximo de reacción lo cual indica que se trata de un compuesto difícil de oxidar en estas condiciones de reacción.

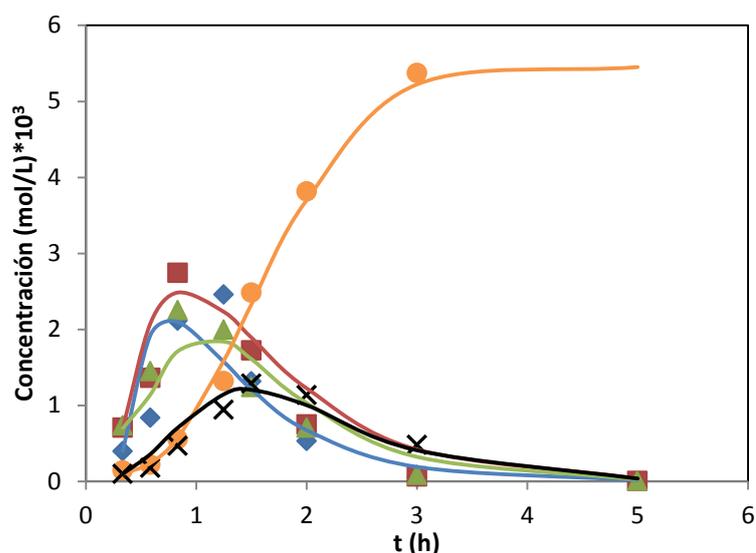


Fig. 4.6. Distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación heterogénea de fenol (primer experimento) a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 5.5 y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.

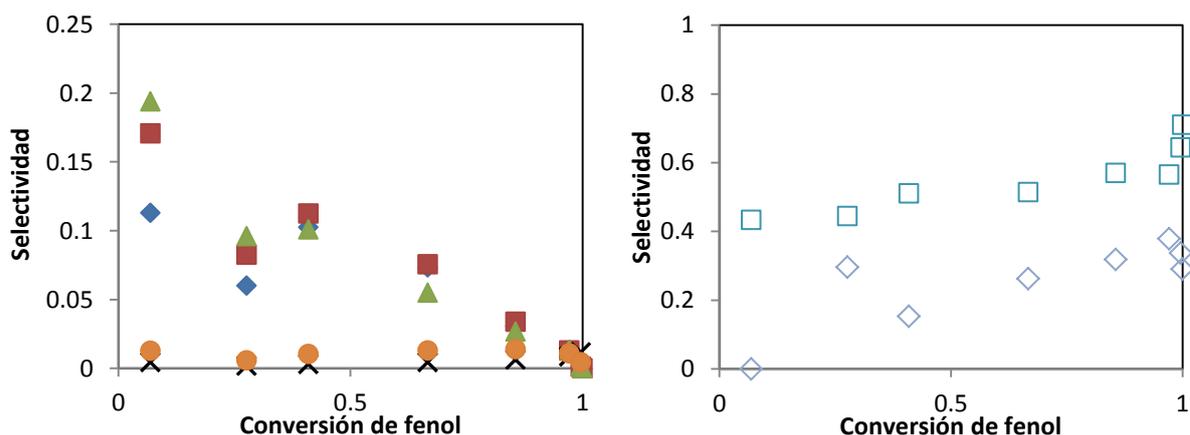


Fig. 4.7. Selectividades de los productos de reacción en la oxidación heterogénea de fenol (primer experimento) a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO₂ y (◇) polímero.

En cuanto a las selectividades (Fig. 4.7), la selectividad hacia el CO₂ es grande al comienzo de la reacción, conversiones de fenol pequeñas, y se mantiene prácticamente constante a medida que la conversión de fenol aumenta hasta alcanzar una conversión del 97%,

obteniendo una selectividad de 0.71 al finalizar la reacción. A diferencia de la oxidación catalítica homogénea, se observa una tendencia creciente, lo cual sugiere que en este caso no existe una ruta de oxidación directa hacia el CO₂, lo cual es congruente puesto que en este experimento no se ha añadido sales de fosfato. Por el contrario la selectividad hacia el sólido es cero al comienzo de la reacción y aumenta a medida que la conversión de fenol aumenta, obteniéndose un valor final de 0.28.

Las selectividades hacia la hidroquinona, catecol y p-benzoquinona son muy pequeñas y disminuyen a medida que la conversión de fenol aumenta. Igualmente, los valores de las selectividades hacia el ácido maleico y oxálico son muy próximos a cero para todo el intervalo de conversiones de fenol.

Estos resultados sugieren que el esquema de reacción de la oxidación heterogénea de fenol es el mismo que el esquema propuesto para la oxidación homogénea, excepto que no existe la ruta directa hacia CO₂. Teniendo en cuenta ese esquema se han planteado el sistema de ecuaciones junto con las condiciones iniciales haciendo las mismas suposiciones que en el apartado 3.6, teniendo en cuenta los datos una vez transcurrido el periodo de inducción, y se ha resuelto mediante *Scientist 2.0*. Los resultados obtenidos se representan en líneas en la Fig. 4.6 y en las Tablas 4.4 y 4.5 se muestran los valores de las constantes cinéticas aparentes y los coeficientes de regresión, respectivamente. Como se puede observar las concentraciones obtenidas según el esquema se ajustan bastante bien a las concentraciones obtenidas experimentalmente, obteniendo coeficientes de regresión de 0.9 excepto en el caso de la hidroquinona y el catecol donde se obtienen los peores resultados, sin embargo el esquema de reacción predice correctamente su tendencia.

Tabla 4.4. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/γ-Al₂O₃.

ki	ki (h⁻¹)
k ₁	0.3
k ₂	0.9
k ₄	3.5
k ₅	6•10 ⁻¹⁷
k ₆	1.8
k ₇	12
k ₈	1.5
k ₉	2.5
k ₁₀	6•10 ⁻¹⁷

Tabla 4.5. Coeficientes de regresión obtenidos en el ajuste de los productos de reacción al esquema de reacción propuesto Fig. 3.8 (sin ruta directa hacia el CO₂), en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃.

Compuesto	Coefficiente de regresión
Hidroquinona	0.84
Catecol	0.78
p-benzoquinona	0.95
Ácido maleico	0.96
Ácido oxálico	0.99

4.3 Estudio de la influencia de las condiciones de operación en la lixiviación del catalizador

En el apartado anterior se ha visto que el catalizador sufre una fuerte desactivación debido a la lixiviación del cobre, como consecuencia de la disminución del pH debido a la formación de compuestos ácidos durante la reacción. Con el objetivo de conocer la influencia del pH en la lixiviación antes de llevar a cabo los estudios de reacción y establecer un punto de partida se han llevado a cabo una serie de experimentos a distintos valores de pH a 50 °C y presión ambiente. Para ello, se han añadido 0.1 g de catalizador a distintos vasos de precipitados que contienen 25 mL de la disolución con distinto valor de pH (3, 5, 7, 8, 9, 10 y 11). La suspensión se agita durante 5 horas a 375 rpm, posteriormente se filtra la fase acuosa y se analiza el cobre mediante absorción atómica. Las disoluciones se han preparado utilizando H₂SO₄ (pH 3), Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ (pH 5, 7 y 8), NaOH (pH 9 y 10) y Na₂CO₃ (pH11).

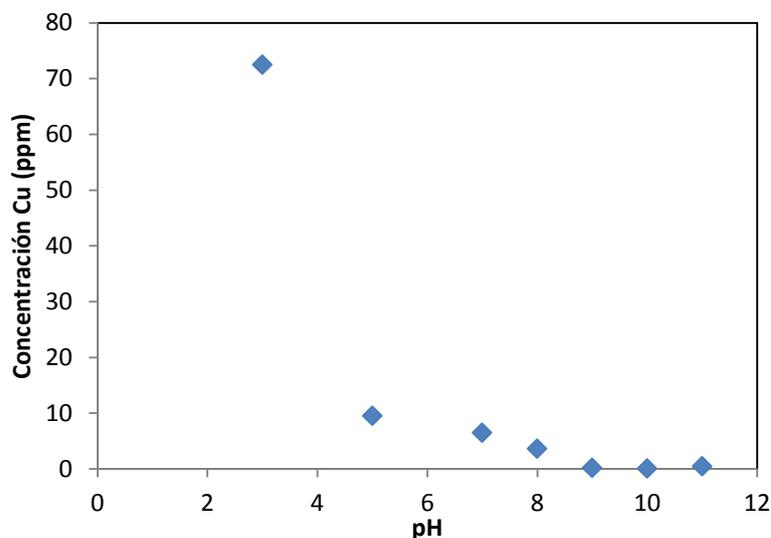


Fig. 4.8. Lixiviación del catalizador CuO/ γ -Al₂O₃ a distintos valores de pH , 50 °C y presión atmosférica.

Como era de esperar, la concentración de cobre en disolución disminuye a medida que aumenta el pH (Fig. 4.8). El efecto de la lixiviación es mucho más acusado a pH 3 obteniendo las mayores pérdidas del catalizador (18%). Además, mediante un pequeño aumento de pH es posible reducir mucho dichas pérdidas (2.4% a pH 5) y finalmente trabajando en medio básico las pérdidas son prácticamente nulas (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Porcentaje de pérdida del catalizador CuO/ γ -Al₂O₃ en función del pH a 50 °C y presión atmosférica.

pH	Pérdida del catalizador (%)
3	18
5	2.4
7	1.6
8	0.9
9	0.04
10	0.01
11	0.1

Teniendo en cuenta que mediante un cambio de pH es posible reducir considerablemente las pérdidas del catalizador se ha procedido a estudiar la influencia de dicha variable en la oxidación heterogénea de fenol.

4.3.1 Influencia del pH

4.3.1.1 Estudios de estabilidad del catalizador

Estos experimentos se han realizado a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y 2.4 g de catalizador, manteniendo el pH de la disolución acuosa constante utilizando Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ (pH 5.5 y 7) y Na₂CO₃ (pH 10). Para estudiar la estabilidad del catalizador los experimentos se han realizado por triplicado, para cada valor de pH, utilizando el mismo catalizador, el cual se ha recuperado mediante filtración de la fase acuosa utilizando un tamiz de acero con una luz de malla de 100 μ m.

Como se puede observar en la Fig. 4.9 la oxidación de fenol se ve afectada por el pH, en este sentido se observa que a pH 5.5 la velocidad de oxidación es mayor, sin embargo el catalizador se desactiva, ya que la curva del segundo y tercer experimento se va desplazando hacia la parte superior, disminuyendo la conversión alcanzada a las cinco horas de reacción. Las conversiones finales de fenol obtenidas son del 100, 98 y 76% para el primer, segundo y tercer experimento respectivamente.

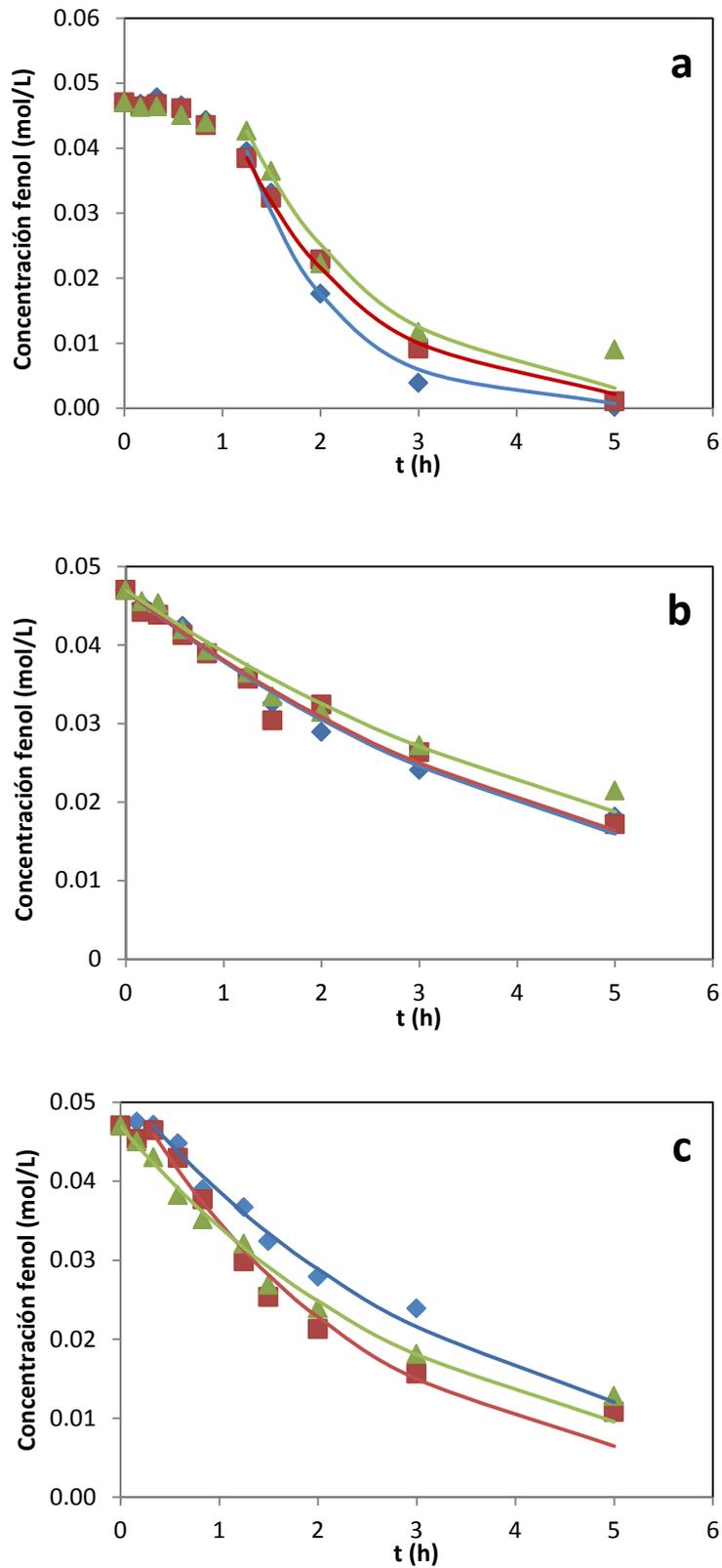


Fig. 4.9. Influencia del pH en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (\blacklozenge) 1^{er} experimento, (\blacksquare) 2^o experimento, (\blacktriangle) 3^{er} experimento: a) pH 5.5, b) pH 7 y c) pH 10. Líneas ajuste cinético de primer orden con respecto al fenol.

A pH 7 la desactivación del catalizador es bastante pequeña, los resultados obtenidos en el primer y segundo experimento son prácticamente idénticos, sin embargo en el tercer experimento se observa una pequeña discrepancia, en comparación con los dos experimentos anteriores, al cabo de cinco horas, obteniendo una conversión del 61% mientras que en el primer y segundo experimento las conversiones son del 68 y 70%.

Igualmente, a pH 10 ((Fig. 4.9c) la desactivación del catalizador es pequeña, obteniendo conversiones de fenol muy parecidas al finalizar la reacción, 77, 77 y 73% en el primer, segundo y tercer experimento.

Las pérdidas del catalizador se han cuantificado al final de la reacción midiendo la concentración de cobre en la disolución mediante absorción atómica. Las mayores pérdidas se obtienen a pH 5.5 (8.4%) en el primer experimento (Tabla 4.7), sin embargo dicha pérdida es menor en comparación con el primer experimento realizado sin control de pH (27%). En general, las pérdidas son menores del 1% cuando se trabaja a pH 7 y 10.

La variación inicial de la masa del catalizador se debe a la deposición del polímero formado sobre la superficie del catalizador, dicho fenómeno se ha observado experimentalmente con mayor incidencia en el experimento a pH 5.5.

Tabla 4.7. Porcentaje de pérdida del catalizador CuO/ γ -Al₂O₃ en la oxidación heterogénea de fenol a distintos valores de pH, a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol.

pH	Experimento	Concentración de cobre (ppm)	Pérdida del catalizador (%)	Masa inicial de catalizador (g)
5.5	1	58	8.4	2.40
	2	11	1.7	3.36
	3	26	4.0	2.94
7	1	2	0.3	2.40
	2	1	0.2	3.10
	3	1	0.1	3.16
10	1	3	0.5	2.40
	2	5	0.8	2.13
	3	4	0.6	2.00

En cuanto al periodo de inducción (Fig. 4.9), se observa que a pH 5.5 es aproximadamente de 1.25 h, a pH 7 no existe dicho periodo y a pH 10 este tiempo es muy pequeño (0.33 h aproximadamente) en los dos primeros experimentos, mientras que en el tercer experimento no se produce. Estos resultados son congruentes con los obtenidos por diversos autores en la oxidación heterogénea de fenol con catalizadores de cobre (Miro et al., 1999, Santos et

al., 2004). Así por ejemplo Santos et al. estudiaron la influencia del pH (6 y 8) en la oxidación heterogénea de fenol utilizando un catalizador comercial formado por 67-77% de CuO, 20-30% de $2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ y 1-3% de grafito, en un reactor de lecho fijo a 140 °C, 16 bar de oxígeno y 1000 ppm de fenol. En este caso no observaron el periodo de inducción a pH 8 pero sí a pH 6.

Asimismo, todos los experimentos que se han llevado a cabo se ajustan a una cinética de primer orden con respecto al fenol (Fig. 4.9). Dicho ajuste se ha realizado mediante *Scientist 2.0* teniendo en cuenta únicamente los datos una vez transcurrido el tiempo de inducción.

Como se observa en la Tabla 4.8, en todos los ajustes se obtienen altos coeficientes de regresión, lo cual indica que dicho ajuste es bueno.

Además, la desactivación por parte del catalizador se ve reflejada en el valor de las constantes cinéticas obtenidas, sobre todo en el experimento realizado a pH 5.5, en donde la constante cinética aparente pasa de ser 1.08 en el primer experimento a 0.77, valor bastante parecido al obtenido en el tercer experimento (0.70). A pH 7 se obtienen unas constantes cinéticas bastantes parecidas en los tres experimentos, en tanto que a pH 10 las constantes cinéticas difieren entre el primer experimento y el segundo (0.29 y 0.42 respectivamente), mientras que en el tercer experimento se obtiene una constante de 0.33.

Esta discrepancia podría estar relacionada con la concentración de cobre en disolución (Tabla 4.7), es decir se podrían tener simultáneamente la oxidación heterogénea y la homogénea debida al cobre lixiviado, la cual aumenta al aumentar la concentración de cobre. En el primer experimento se obtiene la menor constante cinética lo que corresponde con la menor concentración de cobre en disolución (3 ppm).

Tabla 4.8. Valores de las constantes cinéticas aparentes en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y distintos valores de pH (5.5, 7, 10)

pH	$k_{ap} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de regresión
5.5	1.08	0.996
	0.77	0.999
	0.70	0.988
7	0.22	0.999
	0.21	0.998
	0.18	0.999
10	0.29	0.998
	0.42	0.995
	0.33	0.997

Para conocer la importancia de la oxidación no catalítica a pH 7 y pH 10 se han realizado unos experimentos en ausencia de catalizador a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol.

Como se aprecia en la Fig. 4.10 la oxidación no catalítica de fenol es importante, alcanzándose conversiones de fenol del 57 y 63% a pH 7 y 10 respectivamente. Estos resultados no son los esperados, ya que por ejemplo Kolaczowski et al. (1997) estudiaron la influencia del pH en la oxidación no catalítica de fenol a 175 °C, 4 bar de oxígeno y 1000 ppm de fenol. Al cabo de 80 min la conversión a pH 8 y 10 es menor del 10%, mientras que en este estudio para el mismo tiempo de reacción la conversión alcanzada es del 35 y del 38% a pH 7 y 10, es decir se alcanza una conversión tres veces superior pese a que la temperatura de operación es menor (140 °C).

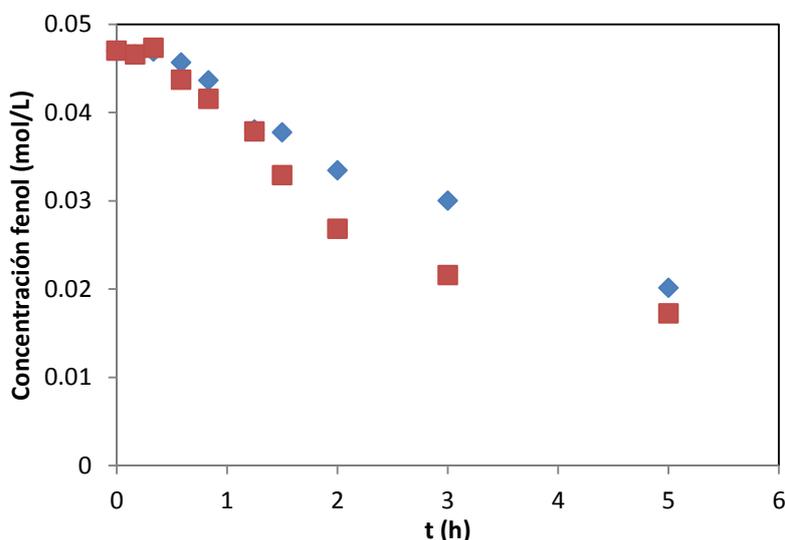


Fig. 4.10. Oxidación no catalítica de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol, (◆) pH 10, (■) pH 7.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que aunque no se ha añadido catalizador, los análisis de las disoluciones obtenidas al finalizar la reacción mediante absorción atómica revelaron la presencia accidental de cobre en ambos casos, siendo de 3 y 5 ppm a pH 7 y 10 respectivamente. Este hecho indica que la oxidación homogénea es importante en estas condiciones de operación incluso a muy bajas concentraciones de cobre, y también justifica la discrepancia encontrada entre las constantes aparentes obtenidas a pH 10.

El pH no sólo influye en la cinética de la oxidación, sino que también influye en la distribución de los productos de la reacción. Este efecto se refleja en la Fig. 4.9. A pH 5.5 se obtienen los mismos productos que en el experimento sin control de pH y en la oxidación homogénea, es decir, hidroquinona, catecol, p-benzoquinona, ácido maleico y ácido oxálico.

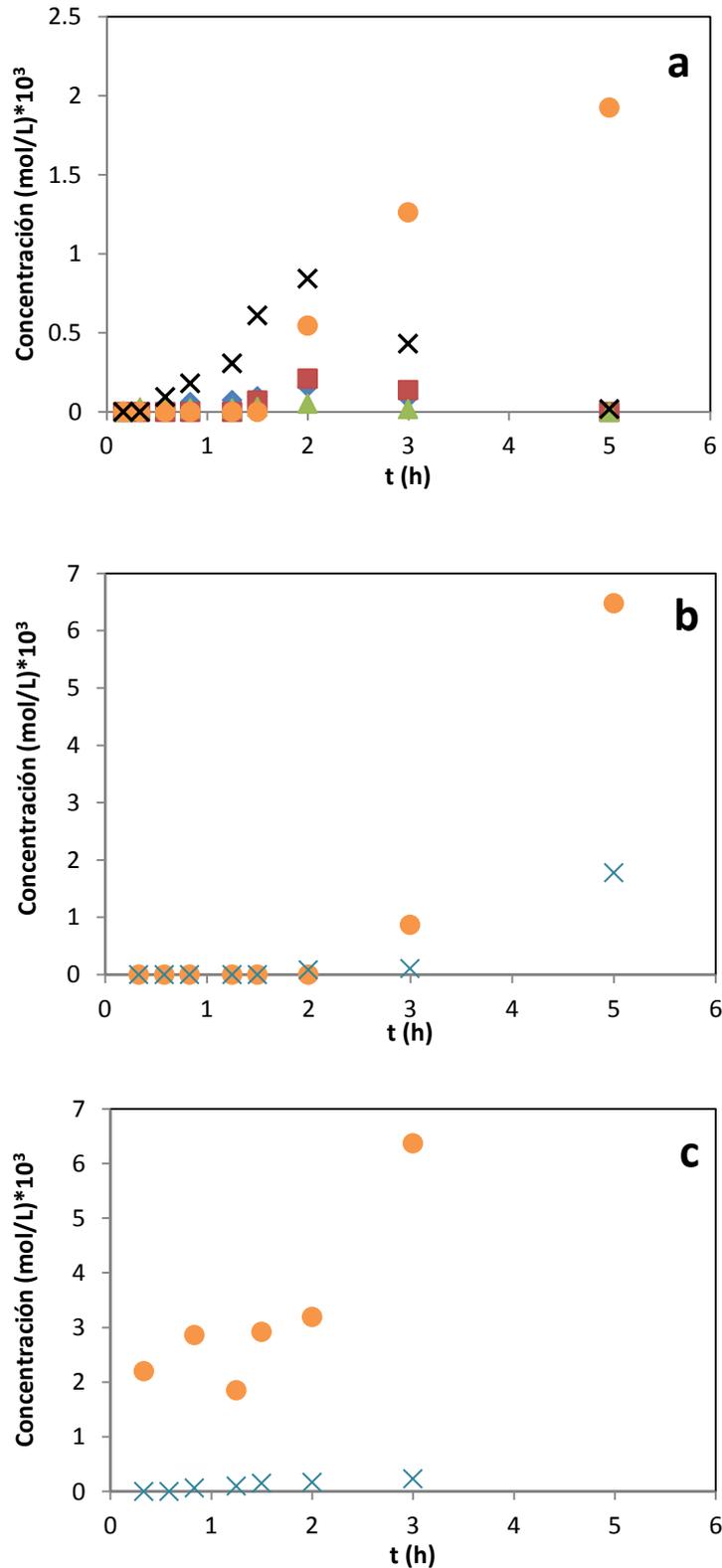


Fig. 4.11. Influencia del pH en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación heterogénea de fenol (primeros experimentos) a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃: a) pH 5.5, b) pH 7 y c) pH 10, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico.

A pH 7 y 10 los productos de reacción obtenidos son principalmente ácido oxálico y ácido maleico en baja concentración. En este caso no se obtienen las quinonas como intermedios de reacción, proporcionando una ruta de oxidación menos tóxica en comparación con la oxidación de fenol en medio ácido. Este hecho indica que el mecanismo de reacción a pH básico es distinto al mecanismo de reacción en medio ácido, lo cual coincide con las observaciones realizadas por diversos autores (Kolaczowski et al., 1997, Santos et al., 2004).

En concreto Kolaczowski et al. llevaron a cabo la oxidación no catalítica de fenol a diferentes valores de pH. En medio básico obtuvieron como productos de reacción ácido oxálico, ácido acético y ácido maleico en baja concentración, mientras que Santos et al. (2004) obtuvieron p-hidroxibenzoico, ácido pirúvico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y tetrahidroxi-p-benzoquinona. En cambio, en este estudio además del ácido oxálico y maleico también se ha observado la formación del polímero, sobre todo a pH 5.5.

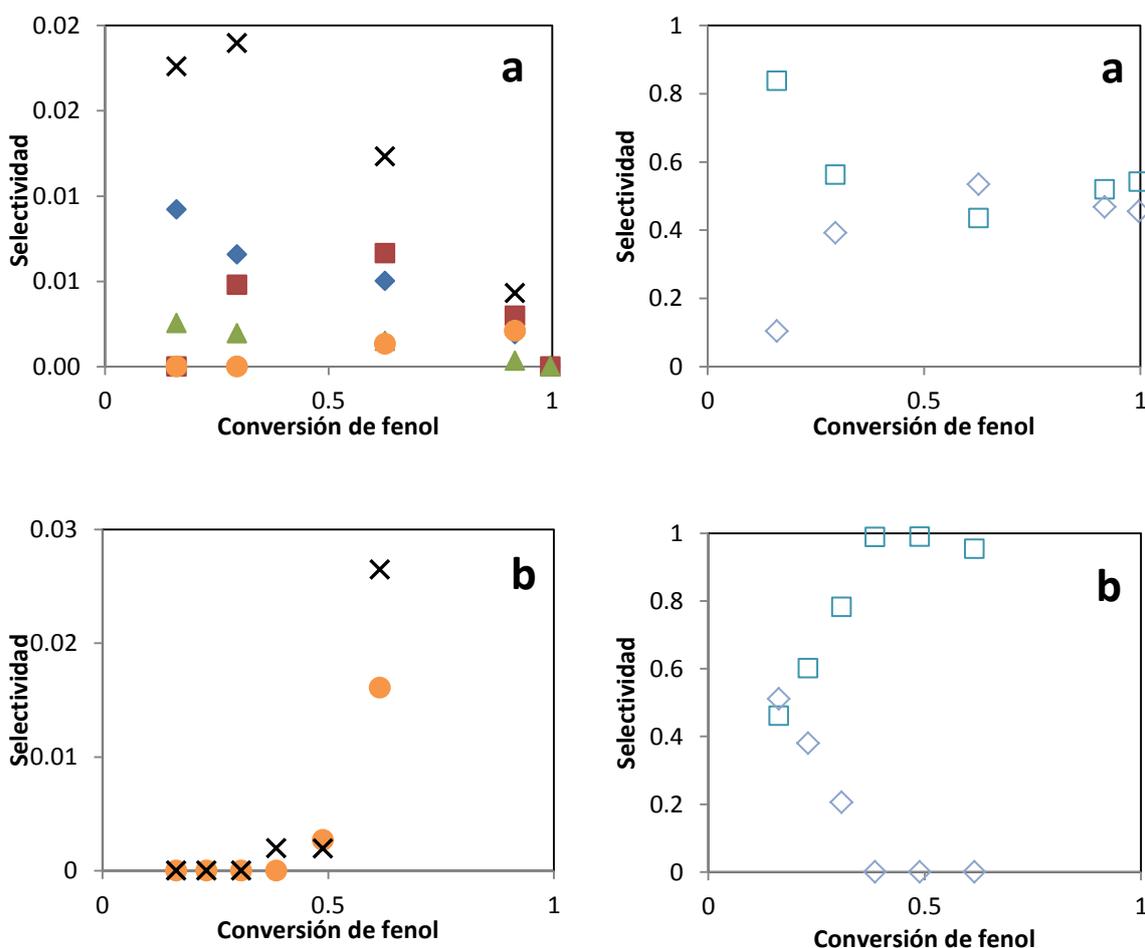


Fig. 4.12. Selectividades de los productos de reacción a diferentes valores de pH en la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃ y $4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L de fenol: a) pH 5.5, b) pH 7, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (✕) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO₂ y (◇) polímero.

La selectividad hacia el CO₂ a pH 5.5 (Fig. 4.12a) es alta a bajas conversiones de fenol (16%) y disminuye hasta alcanzar una conversión del 63% y a partir de ese valor la selectividad permanece prácticamente constante en torno al 0.5, mientras que a pH 7 (Fig. 4.12b) la selectividad aumenta al aumentar la conversión de fenol alcanzando un valor final de 0.9 para una conversión de fenol del 61%. Este comportamiento parece lógico puesto que a pH 7 la ruta de oxidación es más directa hacia el CO₂, ya que no se forman las quinonas como intermedios de reacción, aumentando la selectividad hacia el CO₂.

En cuanto la selectividad hacia el polímero se obtiene un comportamiento opuesto en función del pH, es decir a pH 5.5 la selectividad aumenta al aumentar la conversión de fenol, hasta alcanzar un valor final de 0.5. Por el contrario, a pH 7 la selectividad disminuye al aumentar la conversión de fenol y al final de la reacción la selectividad es nula. Este hecho repercute en la conversión en términos de DQO, a pH 7 pese a que no se haya alcanzado la conversión completa de fenol se alcanza una conversión del 60% y a pH 5.5 la conversión es del 54%.

4.3.1.2 Caracterización de los catalizadores empleados

Una vez finalizada la reacción los catalizadores se han analizado para conocer si han sufrido algún cambio con respecto al catalizador fresco. En primer lugar se han realizado ensayos de adsorción-desorción de nitrógeno. Los resultados se muestran en la Tabla 4.9 y en la Fig. 4.13.

Tabla 4.9. Propiedades texturales de los catalizadores empleados en la oxidación heterogénea de fenol a diferentes pH.

Compuesto	Superficie específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
γ-Al ₂ O ₃	239	0.54
CuO/γ-Al ₂ O ₃ fresco	185	0.44
CuO/γ-Al ₂ O ₃ sin control pH (3 ^{er} experimento)	213	0.42
CuO/γ-Al ₂ O ₃ pH 5 (3 ^{er} experimento)	4	0.04
CuO/γ-Al ₂ O ₃ pH 7 (3 ^{er} experimento)	40	0.14
CuO/γ-Al ₂ O ₃ pH 10 (3 ^{er} experimento)	98	0.32

Las propiedades texturales de los catalizadores empleados se ven afectadas por el pH del medio de reacción (Tabla 4.9). En el experimento realizado sin control de pH el catalizador presenta una superficie específica mayor que el catalizador fresco pero menor que la alúmina, esto se puede deber a que en dicho experimento se produce una fuerte lixiviación

de la fase activa, y como se ha comentado anteriormente la deposición de la fase activa sobre la alúmina disminuye la superficie específica, lo cual hace que al perder parte de la fase activa aumente la superficie específica.

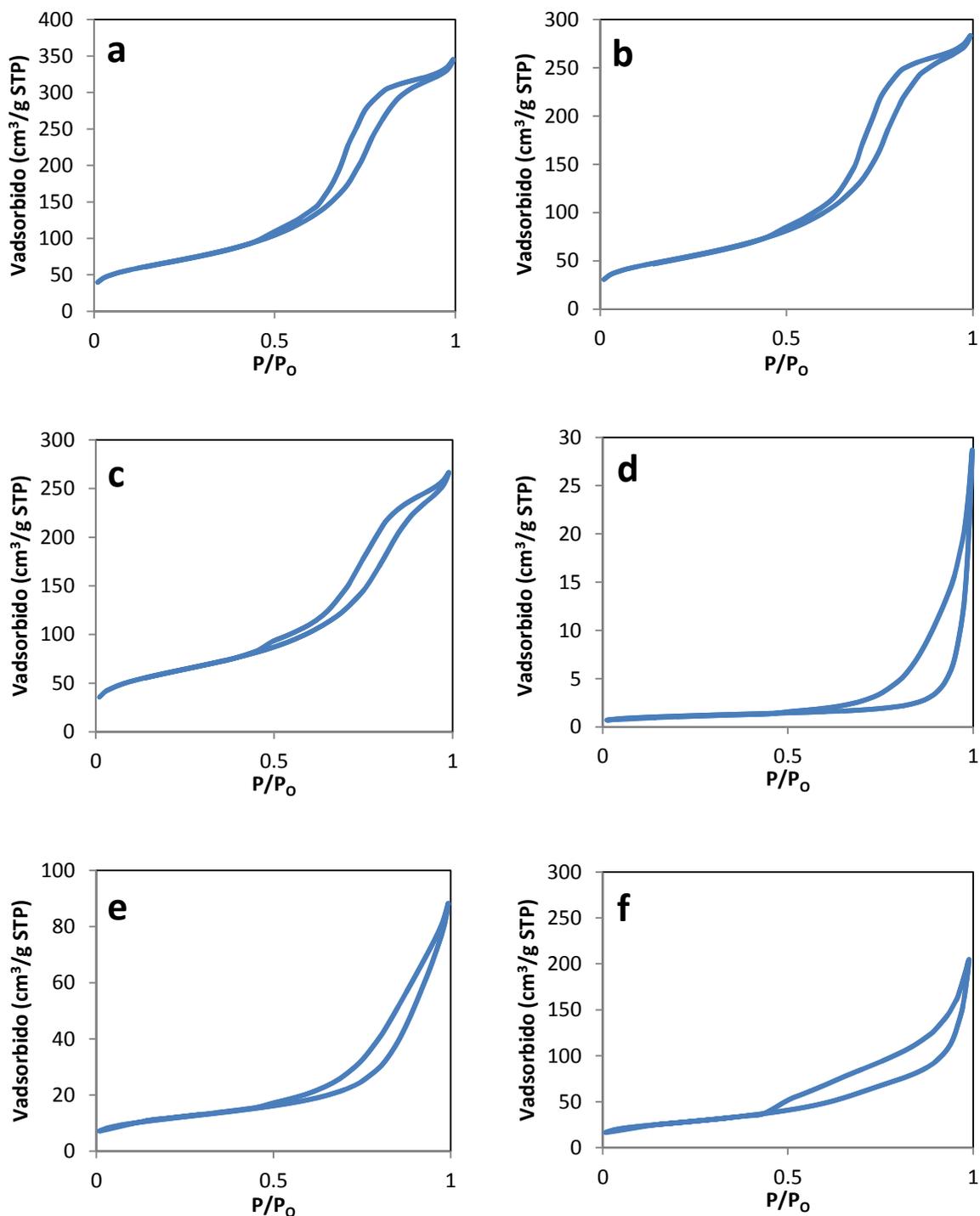


Fig. 4.13. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$: a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) Catalizador fresco ($\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), c) Catalizador utilizado en la oxidación heterogénea de fenol sin control pH, d) Catalizador utilizado en la oxidación heterogénea a pH 5.5, e) Catalizador utilizado en la oxidación a pH 7 y f) Catalizador utilizado a pH 10.

Sin embargo a pH 5.5, 7 y 10 la superficie específica del catalizador disminuye bruscamente, especialmente a pH 5.5. Dicha disminución se puede deber a la deposición sobre la superficie del catalizador del sólido formado durante la reacción. Experimentalmente se ha observado que a pH 5.5 la cantidad de sólido formado es mucho mayor que en cualquier otro caso. Pese a esta disminución de la superficie específica del catalizador, se ha visto que es posible alcanzar conversiones de fenol por encima del 70%, lo cual hace pensar que en esas condiciones la oxidación en fase homogénea es importante y es la principal responsable de la oxidación de fenol.

Pese a que, como se ha comentado anteriormente, la selectividad hacia el sólido formado a pH 7 tiende a cero a medida que la conversión de fenol aumenta, se observa que la superficie específica del catalizador disminuye considerablemente. Sin embargo hay que tener en cuenta que en la oxidación heterogénea de fenol los datos relativos a las selectividades hacia el sólido podrían estar ligeramente distorsionados y no corresponderse exactamente con las condiciones reales en las que se han llevado a cabo los experimentos, debido a que se tiene además la adsorción del sólido sobre la superficie del catalizador, es decir una vez que se ha formado el sólido éste puede adsorberse sobre el catalizador y por tanto no aparecer en las muestras que se han ido cogiendo con el tiempo. Así por ejemplo, a pH 7 la formación del sólido podría ser pequeña pero lo suficiente como para adsorberse por completo en la superficie del catalizador sin llegar a aparecer en las muestras que se han tomado, lo cual justificaría esa disminución de la superficie específica y los resultados en cuanto a las selectividades.

A pH 10 la superficie específica del catalizador es más del doble que a pH 7, pero aun así es mucho menor que la obtenida sin control de pH. La explicación en relación a la variación de la superficie específica del catalizador en función del pH es difícil de explicar, puesto que no se conoce la naturaleza del sólido y por tanto se desconoce cómo tiene lugar la adsorción. Sin embargo, lo que si queda justificado es la formación y deposición del sólido sobre la superficie del catalizador.

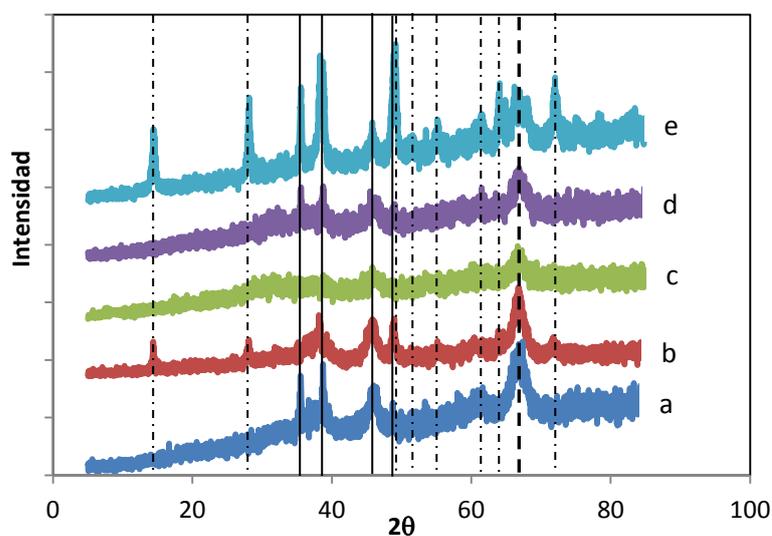
Asimismo, todas las isothermas obtenidas (Fig. 4.13) corresponden a un modelo IV, característico de los materiales mesoporosos. La forma del bucle de histéresis da una idea de la forma de los poros. En este sentido, la alúmina, el catalizador fresco y el catalizador utilizado en el experimento sin control de pH corresponden a una histéresis tipo H2, característico de sistemas de poros estrangulados donde el radio del cuerpo principal es variable (de unos poros a otros), mientras que las estrangulaciones presentan radios

aproximadamente iguales. Este tipo de histéresis es típica de los óxidos inorgánicos como es el caso.

En cambio las isothermas de las Figs. 4.13 d, e y f corresponden a una histéresis tipo H3, característica de aglomerados de poros de placas paralelas. Esta forma del ciclo de histéresis se corresponde con los catalizadores con menor superficie específica, por tanto el cambio de forma de los ciclos de histéresis se puede deber al sólido depositado sobre el catalizador.

Los catalizadores se han analizado mediante Difracción de Rayos X (DRX), para conocer si han sufrido algún cambio en cuanto a su estructura.

En todos los casos los difractogramas obtenidos (Fig. 4.14) son típicos de compuestos poco cristalinos, como es el caso del $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido a que los picos son bastantes anchos. En un compuesto altamente cristalino los picos serían muy estrechos, como líneas verticales. Las fases cristalinas detectadas corresponden al CuO , Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, ésta última sólo se ha detectado en el catalizador a pH 10.



Comparando los difractogramas con respecto al catalizador fresco, se observa que en todos los casos la intensidad del pico correspondiente al CuO (46°) disminuye, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en relación con la pérdida de fase activa por lixiviación. Además, en los difractogramas correspondientes al catalizador empleado en los experimentos a pH 5.5 y 7 se observa una pérdida considerable de la cristalinidad,

posiblemente debido a la deposición del sólido formado en la superficie del catalizador, sobre todo a pH 5.5. El hecho de que los difractogramas no están bien definidos indica que el sólido depositado presenta una estructura amorfa.

Estos resultados son coherentes con los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción-desorción de nitrógeno, es decir, en el peor de los casos (pH 5.5) la superficie específica del catalizador disminuye considerablemente, en comparación con la superficie específica del catalizador fresco, lo cual también se ve reflejado en la pérdida de cristalinidad. La relación existente entre la disminución de la superficie específica y la pérdida de cristalinidad también se puede extender a los demás catalizadores empleados, siendo el segundo peor caso el correspondiente a pH 7.

4.3.2 Influencia de la temperatura

Como se ha visto en el apartado anterior el pH es una variable que influye en la lixiviación de la fase activa del catalizador, sin embargo no es la única que puede influir, puesto que si se compara los porcentajes de pérdida del catalizador en el experimento de lixiviación a 50 °C (Tabla 4.5) y los experimentos realizados a presión y 140 °C (Tabla 4.6) se observa que las pérdidas son menores cuando se trabaja a una temperatura menor. Por todo ello se ha realizado un experimento a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, sin control de pH (pH inicial 6) y 2.4 g de catalizador. Igualmente, para conocer con más detalle cómo se produce dicha lixiviación durante el transcurso de la reacción se ha analizado el cobre disuelto, mediante absorción atómica, en todas las muestras que se han recogido.

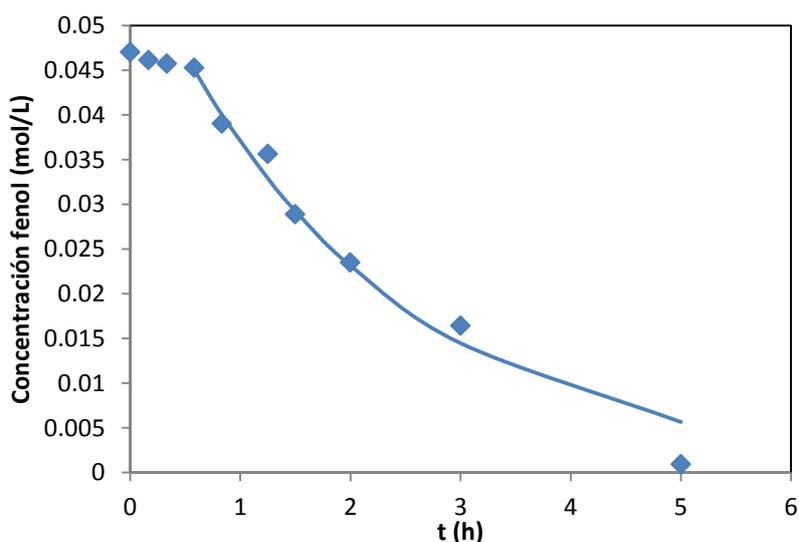


Fig. 4.15. Variación de la concentración de fenol en la oxidación heterogénea de fenol a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol , 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sin control de pH.

Como era de esperar, el periodo de inducción aumenta al disminuir la temperatura, a 110 °C el periodo es aproximadamente 0.58 h (Fig. 4.1) mientras que a 140 °C es de 0.33 h (Fig. 4.3).

La oxidación de fenol a 110 °C se ajusta a una cinética de primer orden con respecto al fenol, obteniendo una constante cinética aparente de 0.47 h⁻¹ con un coeficiente de regresión de 0.995. A 140 °C el valor de la constante cinética es más del doble que a 110 °C, luego al disminuir la temperatura disminuye la constante cinética y como consecuencia la velocidad de reacción.

Al igual que en la oxidación a 140 °C, los productos obtenidos son hidroquinona, catecol, p-benzoquinona, ácido maleico, ácido oxálico y el sólido. Los máximos correspondientes a los intermedios de reacción aparecen en torno a las 2 y 3 horas de reacción (Fig. 4.16). En este caso las curvas de los productos presentan una anchura mucho mayor que a 140 °C, en donde los máximos de los reactivos se alcanzan en torno a 0.8 y 1.25 horas, lo cual indica que la temperatura también influye en la oxidación de los intermedios de reacción, de forma que al disminuir la temperatura, disminuye la velocidad de oxidación.

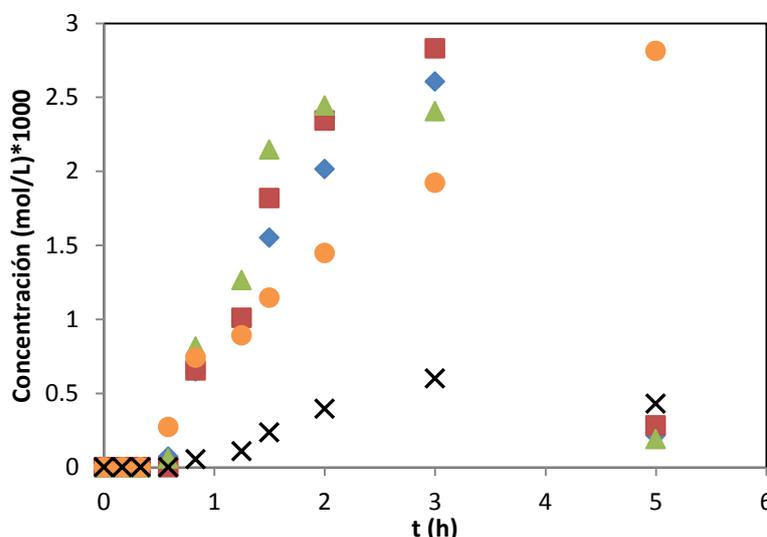


Fig. 4.16. Distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación heterogénea de fenol a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, sin control de pH y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico.

La lixiviación de la fase activa aumenta progresivamente a medida que transcurre la reacción (Fig. 4.17), alcanzándose grandes pérdidas del catalizador (33%). Dichas pérdidas son incluso mayores que las obtenidas a 140 °C (27%). Sin embargo hay que tener en cuenta que a 110 °C al cabo de 5 horas el pH es inferior (3) en comparación con el obtenido a 140 °C (3.91), lo cual justificaría este hecho.

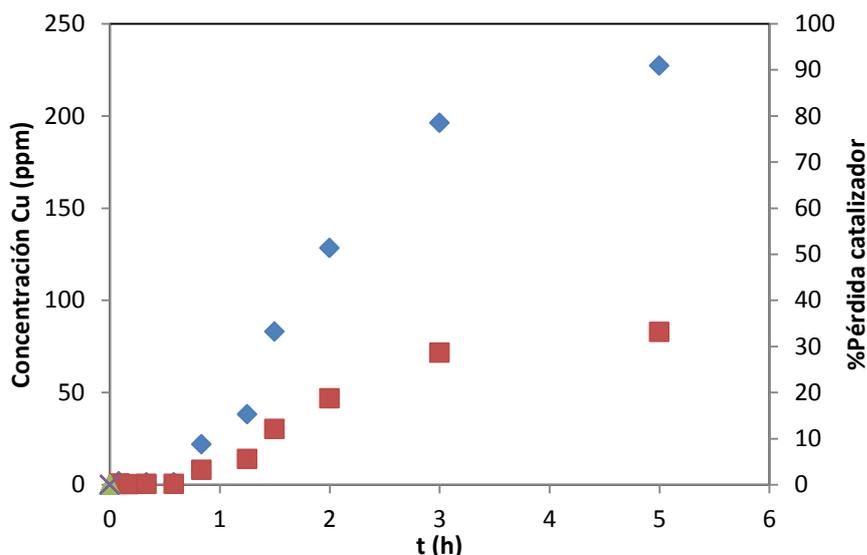


Fig. 4.17. Evolución de la concentración de cobre y porcentaje de pérdida del catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, sin control de pH y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (♦) concentración de cobre y (■) porcentaje de pérdida.

4.3.3 Influencia de la concentración inicial de fenol

En el apartado anterior se ha visto que la temperatura no influye prácticamente en la lixiviación del catalizador, incluso se ha observado que a menor temperatura la lixiviación es mayor, lo cual está relacionado con el valor del pH al final de la reacción y éste a su vez con la concentración de los ácidos orgánicos obtenidos como productos de reacción. Teniendo en cuenta estos resultados, se ha decidido estudiar la influencia de la concentración inicial de fenol, ya que en principio al disminuir dicha concentración se debería de obtener una menor concentración de dichos ácidos en disolución.

En principio se ha estudiado la estabilidad del catalizador realizando cinco experimentos consecutivos utilizando el mismo catalizador, a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, sin control de pH (pH inicial 6) y 2.4 g de catalizador.

El tiempo de inducción desaparece al trabajar con bajas concentraciones de fenol (Fig. 4.18). En todos los casos la conversión alcanzada es muy elevada, por encima del 90%, a la hora y media de reacción. Asimismo, en todos los experimentos la oxidación de fenol sigue una cinética de primer orden respecto al fenol.

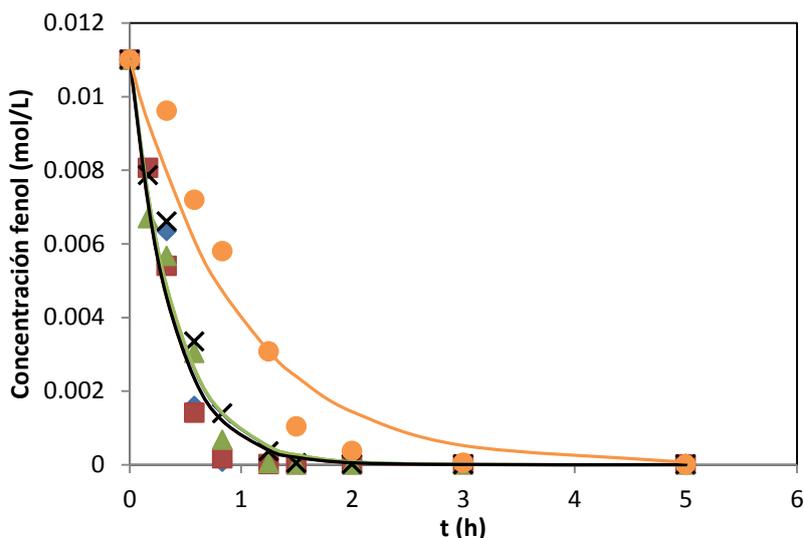


Fig. 4.18. Estudio de la estabilidad de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◆) 1^{er} experimento, (■) 2^o experimento, (▲) 3^{er} experimento, (✕) 4^o experimento y (●) 5^o experimento. Líneas: ajuste cinético primer orden respecto al fenol.

El valor de la constante cinética aparente disminuye en cada experimento, excepto en el segundo (Tabla 4.10). Sin embargo, este efecto es bajo en los primeros cuatro, mientras que en el último la constante cinética es inferior, más de la mitad, a pesar de que en todos ellos hay lixiviación de la fase activa (Fig. 4.19).

Tabla 4.10. Valores de las constantes cinéticas aparentes en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C , 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Experimento	pH final	k_{ap} (h^{-1})	Coefficiente de regresión
1	4.18	2.49	0.974
2	3.85	2.67	0.982
3	3.53	2.47	0.990
4	2.98	2.04	0.992
5	3.34	1.02	0.981

La variación de las constantes cinéticas puede estar relacionado con la concentración de cobre lixiviado, ya que en el segundo experimento se ha obtenido la mayor constante, lo que se corresponde con la mayor concentración de cobre presente en disolución (250 ppm). En el primer y segundo experimento las concentraciones de cobre en disolución son parecidas, 160 y 128 ppm respectivamente, y también las constantes cinéticas, 2.49 y 2.47 h^{-1} . A pesar de que exista una diferencia de aproximadamente 30 ppm de cobre, en el estudio de la oxidación homogénea a pH 4, valor muy parecido al pH final de ambos experimentos, se ha

observado que por encima de 100 ppm la influencia del cobre en la velocidad de reacción es pequeña. Las mayores diferencias entre las constantes cinéticas corresponden al tercer, cuarto y quinto experimento, en donde la concentración de cobre en disolución se encuentra dentro del intervalo de concentraciones en donde la influencia del cobre en la velocidad de oxidación en fase homogénea es mayor.

Teóricamente el valor de la constante cinética sólo depende de la temperatura. En este caso al trabajar con una concentración inicial de fenol de 0.011 mol/L (Tabla 4.10), en general se obtienen unas constantes cinéticas aparentes mayores que al trabajar con una concentración inicial de 0.047 mol/L (Tabla 4.3), a pesar de que en ambos casos la temperatura es la misma (140 °C), es decir, si por ejemplo en el primer experimento de la Fig. 4.3 se desplazaran hacia tiempo 0 los puntos en donde la concentración de fenol es aproximadamente 0.011 mol/L y se compararan con el primer experimento realizado con una concentración inicial de fenol de 0.01 mol/L, teóricamente se debería de obtener la misma pendiente. Sin embargo, esto no ocurre puesto que ni el valor de pH inicial es el mismo, y se ha visto que dicho parámetro influye en la cinética, ni la concentración de cobre lixiviada es la misma, lo cual también podría influir en la velocidad de reacción.

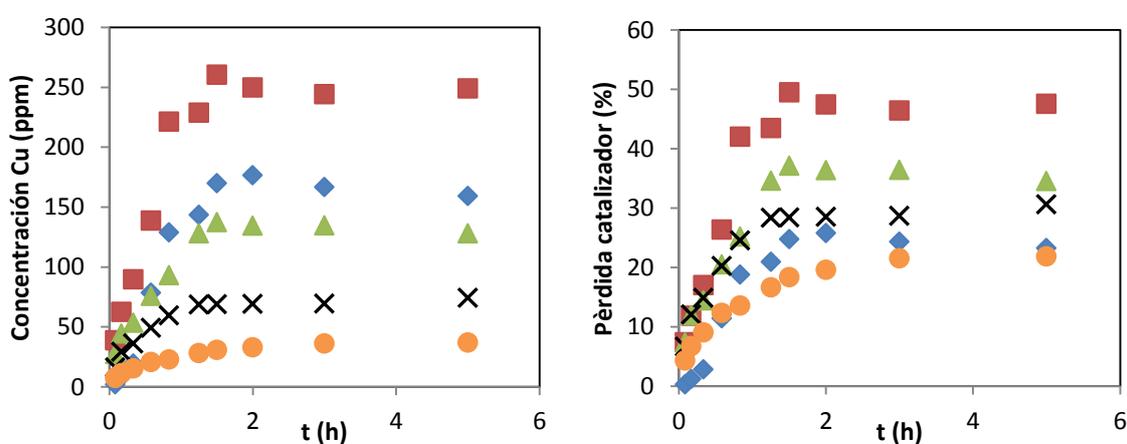


Fig. 4.19. Evolución de la concentración de cobre y el porcentaje de pérdida del catalizador en la oxidación heterogénea de fenol a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, pH inicial 6 y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃ (♦) 1^{er} experimento, (■) 2^o experimento, (▲) 3^{er} experimento, (×) 4^o experimento y (●) 5^o experimento.

En cuanto a los intermedios de reacción, se han detectado los mismos compuestos que en los experimentos realizados en medio ácido. A modo de ejemplo, en la Fig. 4.20 se muestra la distribución de los productos obtenidos en el primer experimento. Como producto mayoritario se obtiene ácido oxálico, asimismo se observa que la concentración del mismo aumenta de forma pronunciada durante la primera hora y media de reacción, permaneciendo prácticamente constante a partir de dicho valor hasta finalizar la reacción.

Sin embargo, tanto la hidroquinona como el catecol, p-benzoquinona y ácido maleico presentan un máximo de concentración en torno a 0.33 y 58 h, oxidándose completamente a partir de 1.25 h.

En el resto de experimentos se observan las mismas tendencias para todos los compuestos que en la Fig. 4.20, pero ligeramente desplazadas hacia tiempos ligeramente mayores en cada experimento, siendo necesarias 3 h de reacción para oxidar completamente dichos intermedios (excepto el ácido oxálico) en el quinto experimento.

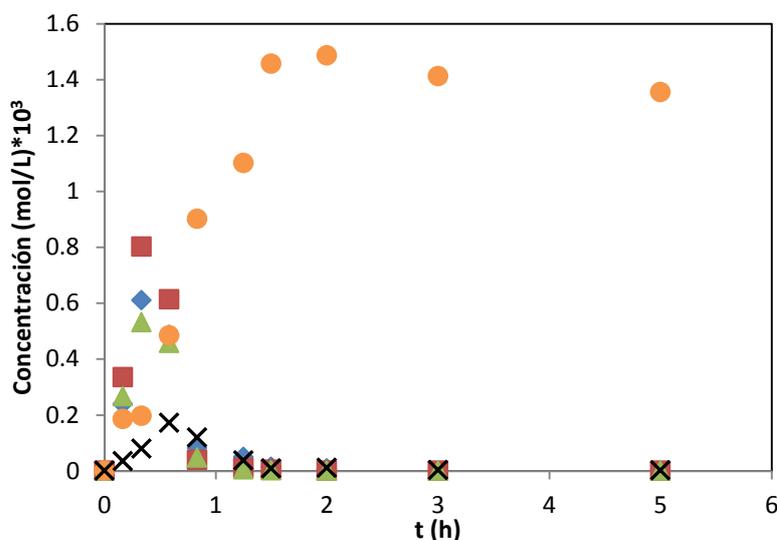


Fig. 4.20. Distribución de los productos de reacción obtenidos en el primer experimento de la oxidación heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.011 mol/L de fenol, sin control de pH y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico.

Si se comparan las tendencias de la concentración de oxálico de las Figs. 4.16 y 4.17 con las respectivas tendencias de la concentración de cobre lixiviada de las Figs. 4.17 y 4.19 se observa que prácticamente coinciden, lo cual indica que la lixiviación está relacionada con la disminución del pH producida por el aumento de la concentración de oxálico durante la reacción.

4.4 Comparación oxidación de fenol en fase homogénea y heterogénea

Como se ha visto en capítulos anteriores en la oxidación heterogénea de fenol se produce una fuerte desactivación del catalizador como consecuencia de la lixiviación de la fase

activa. Una forma de disminuir dicha desactivación es aumentar el pH de la disolución, sin embargo en esas condiciones se ha visto que pese a que la concentración de cobre en disolución es pequeña, ésta puede ser suficiente como para que la oxidación homogénea tenga lugar.

Con la finalidad de cuantificar la reacción homogénea se ha realizado un experimento manteniendo el pH de la disolución acuosa constante utilizando Na_2CO_3 (pH 10) a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol. En este caso se ha preparado la disolución a pH 10 y se ha añadido una determinada cantidad de catalizador ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente, dicha disolución se ha filtrado para eliminar el cobre precipitado y se ha determinado la concentración de cobre disuelto mediante absorción atómica.

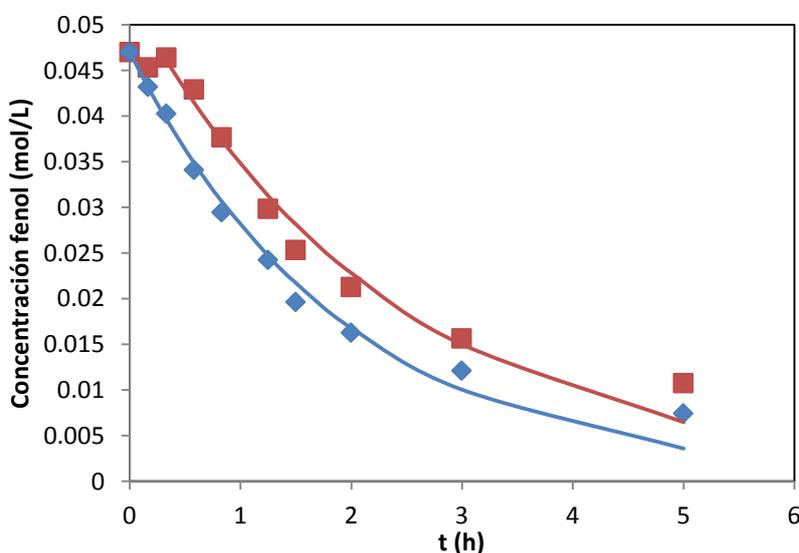


Fig. 4.21. Comparación oxidación homogénea y heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol y pH 10, (◆) oxidación homogénea 16 ppm Cu, (■) oxidación heterogénea (2º experimento) y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Líneas: ajuste cinético de primer orden respecto al fenol.

La contribución de la reacción homogénea de fenol es importante (Fig. 4.21). A pesar de que en la reacción homogénea la concentración de cobre en disolución (16 ppm) es mayor que en la reacción heterogénea (5 ppm) se puede observar que la actividad del catalizador sólido es pequeña, ya que si todo el catalizador estuviese disuelto habría una concentración muy grande de cobre en disolución (600 ppm), es decir en la reacción heterogénea la cantidad de catalizador es mayor y se alcanza una conversión menor, 77% frente al 84% obtenida en la reacción homogénea.

Ambas reacciones presentan una cinética de primer orden respecto al fenol, obteniendo unas constantes cinéticas aparentes de 0.42 y 0.52 h⁻¹ para la reacción heterogénea y homogénea respectivamente.

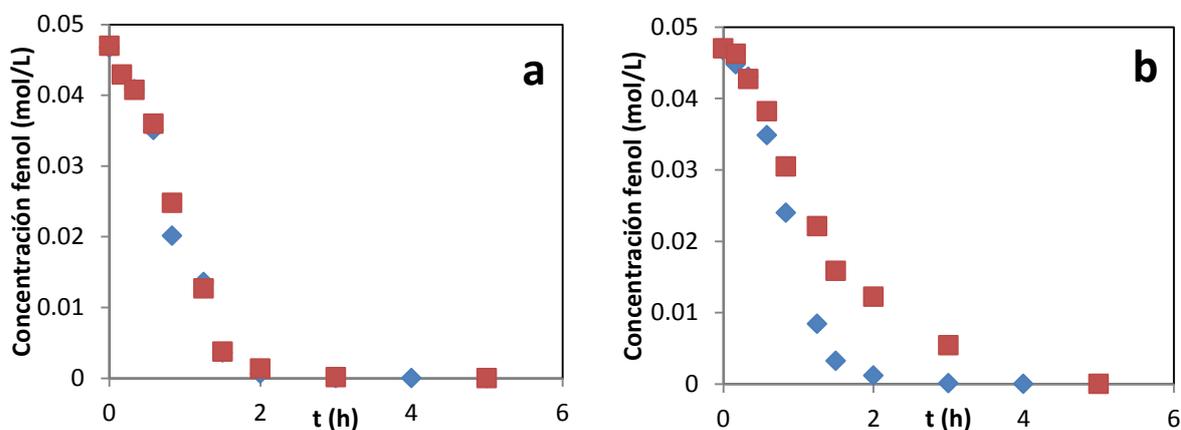


Fig. 4.22. Comparación oxidación homogénea y heterogénea de fenol a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.047 mol/L de fenol, a) (♦) Homogénea pH 4 y 165 ppm Cu(II), (■) Heterogénea sin control de pH (1^{er} experimento) y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃; b) (♦) Homogénea pH 4 y 60 ppm Cu(II), (■) Heterogénea sin control de pH (2^o experimento) y 2.4 g de CuO/ γ -Al₂O₃.

En cuanto a la oxidación de fenol en medio ácido, en la Fig. 4.21a se observa que la oxidación homogénea y heterogénea prácticamente coinciden. No obstante, hay que tener en cuenta que los resultados no son del todo comparables ya que por ejemplo en la reacción heterogénea al cabo de 5 horas la concentración de cobre disuelto es de 185 ppm y como se ha visto la lixiviación de cobre ocurre de forma progresiva, mientras que en la reacción homogénea la concentración de cobre desde el principio es de 165 ppm, manteniéndose constante durante la reacción. Además, en la reacción heterogénea el pH inicial es de 6 y al final de la reacción es de 3.91, mientras que en la homogénea el pH se mantiene constante (pH 4). A pesar de estas discrepancias la reacción homogénea es la reacción predominante.

Igualmente en la Fig. 4.21b se comparan los resultados obtenidos en el segundo experimento de la oxidación heterogénea sin control de pH (pH final 3.51), en la que la concentración de cobre disuelto al finalizar la reacción es de 71 ppm, con la oxidación homogénea de fenol empleando 60 ppm de cobre como catalizador. En este caso se observa que la reacción en fase homogénea es incluso más rápida que la heterogénea. Al igual que en el caso anterior los experimentos no son del todo comparables, debido a las variaciones que se producen en el pH y en la concentración de cobre disuelto en la reacción heterogénea.

Teniendo en cuenta el modelo cinético obtenido en la oxidación homogénea de fenol a pH 4 (capítulo 3) se ha realizado una simulación para predecir la velocidad de reacción en fase homogénea, teniendo en cuenta la variación de cobre disuelto obtenida en el primer experimento de la oxidación heterogénea de 0.011 mol/L de fenol (Fig. 4.19). Para ello, dicha variación se ha ajustado a un polinomio de orden 3, y se ha introducido como una ecuación algebraica para determinar la variación de cobre con el tiempo junto con la ecuación de diseño de los reactores discontinuos que predice la variación de fenol. Dichas ecuaciones se han resuelto mediante *Scientist 2.0*, en este caso el valor de la constante cinética se determina con el modelo cinético obtenido en el capítulo anterior, teniendo en cuenta que la concentración de oxígeno permanece constante.

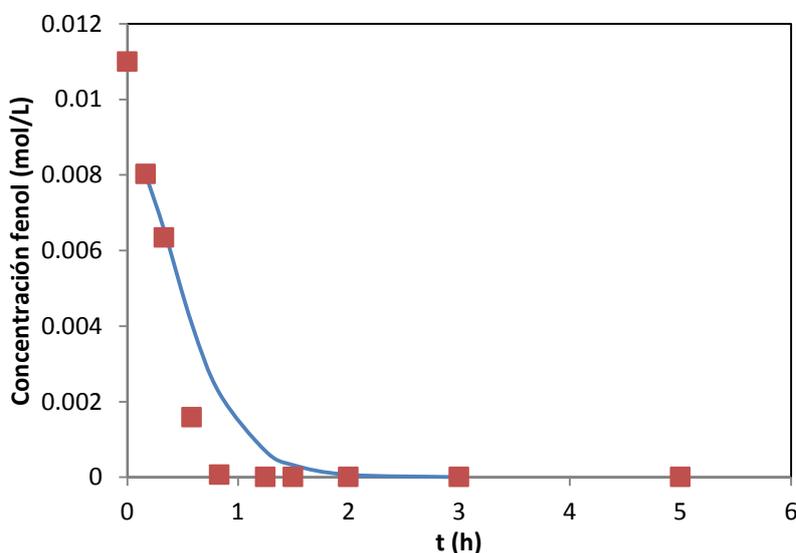


Fig. 4.23. Comparación oxidación homogénea y heterogénea a 140 °C, 5 bar de oxígeno y 0.011 mol/L de fenol, (■) Heterogénea sin control de pH y 2.4 g de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, línea simulación oxidación homogénea.

Los resultados Fig. 4.23 indican que la mayor parte de velocidad global observada corresponde a la oxidación en fase homogénea, ya que la velocidad global sería la suma de la reacción homogénea y la reacción heterogénea, siendo ésta última la diferencia entre la global y la homogénea. A pesar de que experimentalmente no se ha realizado la oxidación homogénea de 0.011 mol/L y se haya utilizado el modelo cinético obtenido en la oxidación homogénea de 0.047 mol/L, en principio no se espera que la concentración de fenol influya en la constante cinética, puesto que ésta depende sólo de la temperatura.

Hasta ahora se ha visto que la reacción homogénea no se puede despreciar ni en medio ácido ni en medio básico, además en cualquiera de los dos casos la contribución en la velocidad global de la reacción homogénea es importante. A la hora de estudiar dicha

reacción en el reactor de goteo interesa tener una reacción rápida para poder estudiar con más detalle la influencia de la transferencia de materia, por todo ello se ha decidido estudiar la oxidación de fenol en fase homogénea, manteniendo el pH de la disolución constante (pH 4).

5 HIDRODINÁMICA Y TRANSFERENCIA DE MATERIA

El correcto funcionamiento de los reactores trifásicos se basa en el conocimiento en cuanto a la hidrodinámica y a la transferencia de materia, los cuales dependen en gran medida de las características del sólido, de las velocidades superficiales y naturaleza de ambas fases (gas y líquido), así como de las condiciones de operación.

En este Capítulo se estudia la hidrodinámica en un reactor trifásico de lecho fijo y la transferencia de materia, a temperatura y presión ambiente, en dos reactores trifásicos: un reactor de lecho fijo y un reactor de tanque agitado.

5.1 Hidrodinámica en un reactor trifásico de lecho fijo

5.1.1 Regímenes de flujo

En los reactores trifásicos de lecho fijo operando en cocorriente con flujo descendente se distinguen cuatro tipo de regímenes en función de las velocidades de gas y líquido, (Sato et al., 1973, Ramachandran y Chaudhari, 1983):

- Régimen de goteo: también conocido como el régimen de baja interacción (Fig. 5.1a). Este régimen tiene lugar cuando se opera a bajos caudales de gas y de líquido, en el que el líquido fluye a través del lecho en forma de película o arroyos. A bajos caudales de líquido las fuerzas superficiales son grandes comparadas con la fuerzas inerciales y la dispersión de líquido está gobernada por la presión capilar. Sin embargo, a mayores flujos las fuerzas inerciales se vuelven más importantes comparadas con las fuerzas interfaciales (adhesión, capilaridad) y el líquido forma una película alrededor de la superficie del relleno.

- Régimen de pulsos: también conocido como el régimen de alta interacción (Fig. 5.1b) . El espacio por donde circula el gas queda bloqueado por la formación de tapones de líquido debido al aumento del espesor de la película del líquido al aumentar el flujo de líquido, dando lugar a la formación de zonas alternas de gas y de líquido que se observan en toda la columna. En este régimen el líquido moja completamente el lecho de relleno.

- Régimen disperso: también conocido como régimen de “spray” (Fig. 5.1c). A elevadas velocidades de gas y líquido la fuerza de cizallamiento es tan elevada que, bajo determinadas condiciones, el líquido pierde su naturaleza “semicontinua” circulando en forma de gotas a través del lecho.
- Régimen de burbujas: Al seguir aumentando las velocidades de gas y líquido, éste último ocupa el espacio vacío en el lecho de relleno, circulando de forma continua, mientras que el gas circula en forma de burbujas, constituyendo la fase dispersa (Fig. 5.1d).

En la mayoría de los procesos industriales en los que se utiliza este tipo de reactores se suele operar en el régimen de goteo o en régimen de pulsos. La selección de un régimen u otro dependen de los objetivos que se pretendan alcanzar, así por ejemplo, en el régimen de goteo los coeficientes de transferencia de materia y calor suelen ser inferiores en comparación con otros regímenes, sin embargo debido a los bajos caudales de gas y líquido empleados se alcanzan elevadas conversiones y productividad.

Para representar las fronteras entre regímenes, se han propuesto diversos mapas fluido-dinámicos. Las diferencias entre unos y otros se fundamentan en: las coordenadas utilizadas para representar el diagrama de flujo, el número de regímenes establecido y el método seguido para establecer las fronteras entre éstos.

Charpentier y Favier (1975) utilizando las coordenadas de Baker (1954), establecen dos mapas: uno para sistemas espumantes y otro para sistemas no espumantes. Caracterizan la frontera entre el régimen de goteo y el régimen de pulsos por observación de las fluctuaciones de la presión. Estudios posteriores (Specchia y Baldi, 1977, Tosun, 1984) incluyen pequeñas modificaciones sobre este mismo diagrama. Chou *et al.* (Chou *et al.*, 1977), por el contrario, postulan que las coordenadas de Baker no son suficientes para establecer las fronteras entre los diferentes regímenes de flujo.

Fukushima y Kusaka (Fukushima y Kusaka, 1977a, Fukushima y Kusaka, 1977b) estudian los coeficientes de transferencia de materia lado líquido, $k_L a$, y el área específica de la interfase gas-líquido en un amplio rango de velocidades. Establecen las fronteras entre regímenes en los puntos de corte de las diferentes correlaciones obtenidas. Aunque definen un mayor número de regímenes, afirman que existe una buena concordancia entre sus resultados y los de otros autores.

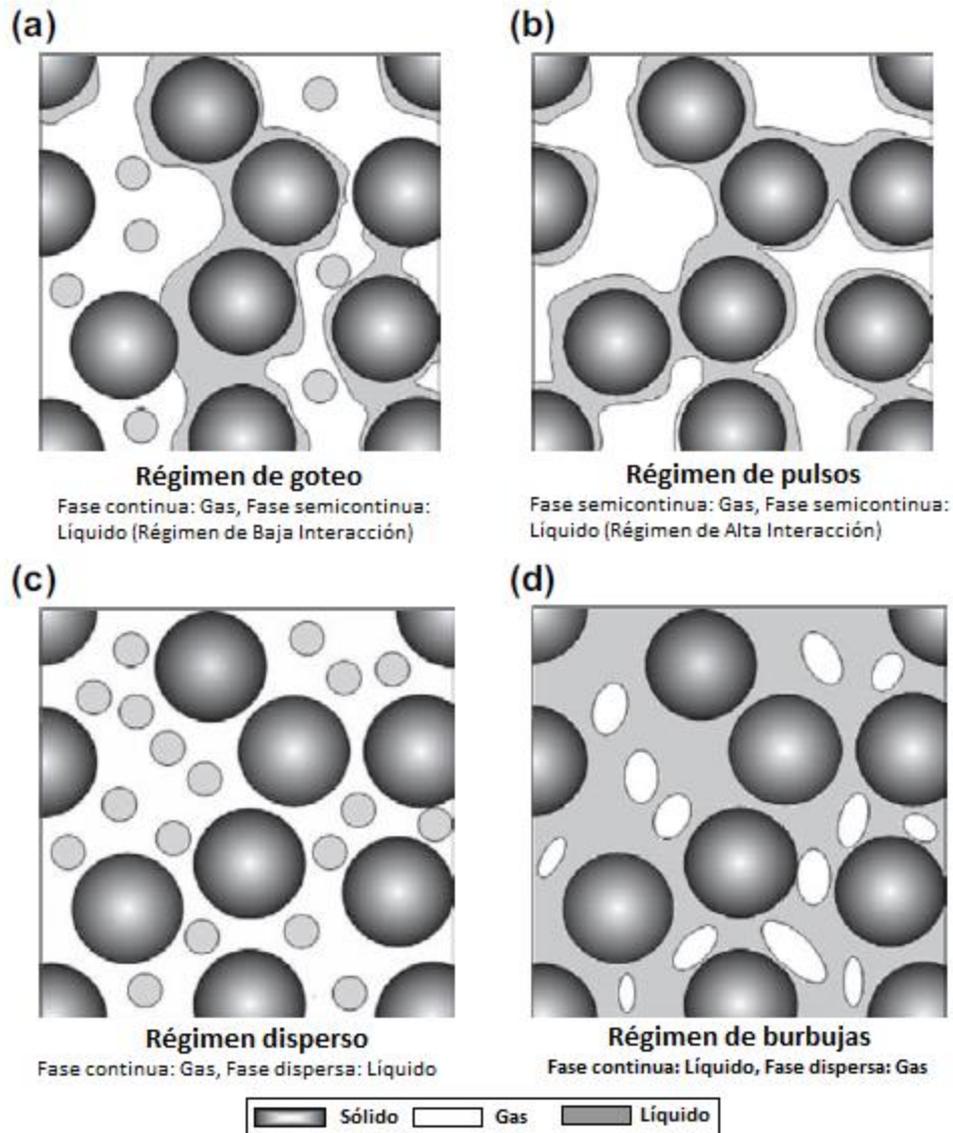


Fig. 5.1. Regímenes de flujo en los reactores de goteo (Gunjal et al., 2003).

A partir de datos recopilados de otras fuentes y de los suyos propios, Talmor (Talmor, 1977) propone un mapa diferente utilizando los números adimensionales de Reynolds, Froude y Weber. De esta forma, tiene en cuenta la relación entre las fuerzas de inercia, de gravedad, de superficie y viscosas.

Todos estos mapas, basados en observaciones empíricas, tienen la desventaja de ser sólo aplicables a sistemas semejantes a los que sirvieron para su desarrollo. Con el fin de obtener un mapa generalizado, Ng (Ng, 1986) propone un modelo teórico capaz de predecir las fronteras entre regímenes. Aunque su modelo es sólo una primera aproximación, es interesante destacar la sugerencia hecha por Ng en cuanto a que la presión puede tener un efecto importante desplazando las fronteras entre flujos. En esta línea (Al-Dahhan y Dudukovic, 1994, Al-Dahhan et al., 1997) propusieron cinco casos límites para describir el

efecto de la presión y el flujo de gas en los parámetros hidrodinámicos tales como la caída de presión, retención de líquido, eficacia de mojado, área superficial gas-líquido etc.

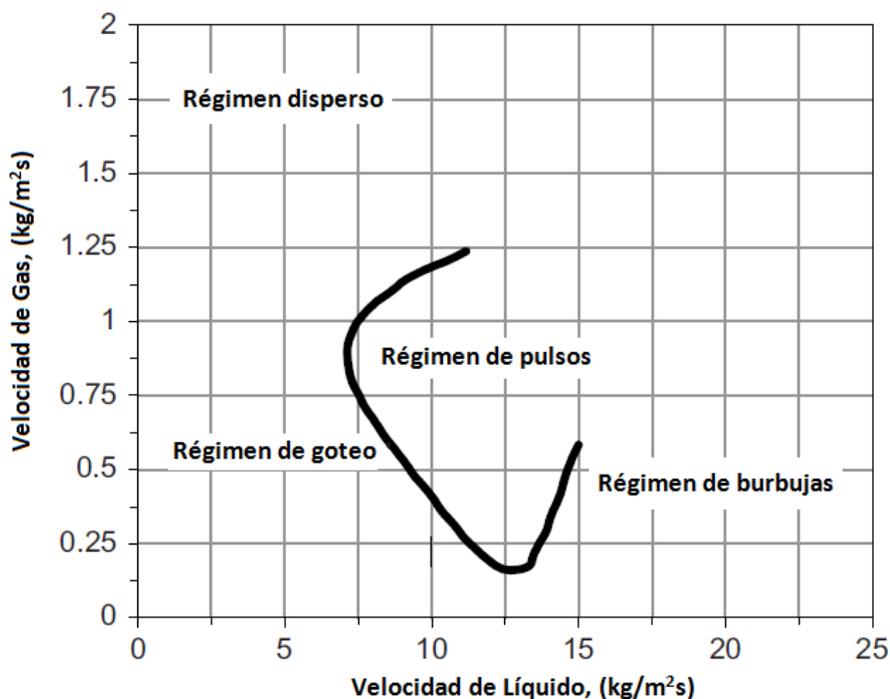


Fig. 5.2. Mapa regímenes de flujo en reactores de goteo (Sie y Krishna, 1998).

En la Fig. 5.2 se muestra, a modo de ejemplo, el mapa fluido-dinámico obtenido por Sie y Krishna para el sistema aire-agua, en el que se observa que el régimen de goteo todavía existe para una densidad de flujo de líquido comprendida entre 12 y 15 kg/m²s y una densidad de flujo de gas de aproximadamente 1.25 kg/m²s.

En los experimentos que se han realizado en este trabajo el máximo flujo de líquido y gas se corresponde con una densidad de flujo de 4 kg/m²s de líquido y 0.17 kg/m²s de gas. Representando dichos valores en el mapa fluido-dinámico (Fig. 5.2) se observa que corresponden al régimen de goteo, lejos de la frontera entre el régimen de goteo y el de pulsos. Sin embargo, las fronteras que delimitan los distintos regímenes no sólo dependen de las velocidades de gas y líquido sino que dependen del tamaño de la partícula y su factor de forma, la porosidad del lecho, las propiedades físicas del gas y del líquido (viscosidad, densidad, tensión superficial, ángulo de contacto), el diámetro de la columna y las condiciones de operación (temperatura y presión).

La frontera entre el régimen de goteo y pulsos aparece antes en reactores con menor diámetro. En cuanto al tamaño de partícula, al aumentar el tamaño las fuerzas capilares son

menos importantes que las fuerzas gravitacionales, por ello la retención de líquido para partículas de gran tamaño es menor, y la transición al régimen de pulsos se alcanza más tarde. (Gunjal et al., 2005). Otros autores (Chou et al., 1977, Sai y Varma, 1988) observaron un fenómeno similar para lechos con elevada porosidad.

El efecto de las fuerzas capilares puede reducirse disminuyendo la tensión superficial, de forma que el cambio de régimen se observa antes para compuestos con baja tensión superficial (Charpentier y Favier, 1975, Chou et al., 1977, Wammes y Westerterp, 1991c). La influencia de la viscosidad de la fase gaseosa y la densidad de la fase líquida en la frontera de transición es pequeña comparada con la influencia de la viscosidad del líquido y la densidad del gas. Al aumentar la viscosidad aumenta la retención del líquido, haciendo que el régimen de pulsos se produzca antes. (Morsi et al., 1982, Sai y Varma, 1988, Wammes y Westerterp, 1991c). Al-Dahhan y Dudukovic (1994) concluyeron que el efecto en de la presión en el cambio de régimen es significativa cuando la densidad del gas es superior a 2.3 kg/m^3 . Asimismo, Attou y Ferschneider (2000) atribuyeron el efecto del aumento de la densidad del gas a la disminución de las fuerzas inerciales, de forma que la transición ocurre a elevadas velocidades de gas y líquido.

Existen diversos métodos experimentales para detectar la transición entre el régimen de goteo y el de pulsos. Los primeros estudios se basaban en observaciones visuales de dicho cambio. Un cambio en la pendiente de la caída de presión o la variación de la retención de líquido respecto a los flujos de gas y líquido también indican la transición entre el régimen de goteo y pulsos (Chou et al., 1977, Sicardi et al., 1979, Bansal et al., 2005).

5.1.2 Retención de líquido

En un reactor trifásico de lecho fijo el gas y el líquido circulan por el espacio no ocupado por el relleno, de forma que se cumple que $\varepsilon = \varepsilon_L + \varepsilon_G$ siendo ε la porosidad del lecho, ε_L la retención del líquido y ε_G la retención de gas. Asimismo, la retención del líquido se puede expresar de dos formas: la retención total de líquido (ε_L) definida como el volumen de líquido por volumen de lecho y saturación de líquido (β_L) definida como el volumen de líquido por volumen de huecos del lecho. A su vez, la retención de líquido total es la suma de la retención de líquido estática o residual (ε_{LS}) definida por Saez y Carbonell (Saez y Carbonell, 1985) como la cantidad de líquido que permanece en el lecho de relleno después de drenar el reactor, sin que exista flujo ni de líquido ni gas y la retención de líquido

dinámica (ε_{LD}) definida como la cantidad de líquido que drena libremente una vez que se interrumpen simultáneamente los flujos de gas y líquido (Gianetto et al., 1978).

El motivo para distinguir entre la retención dinámica (ε_{LD}) y estática (ε_{LS}) se fundamenta en la posibilidad de correlacionar cada una de ellas a partir de parámetros diferentes (Ramachandran y Chaudhari, 1983). Mientras la retención dinámica depende de las condiciones de operación (velocidades de gas y líquido y tamaño y forma de las partículas), la retención estática depende de las propiedades físicas del líquido y del sólido.

Tanto la retención estática como la dinámica de la espuma cerámica se han determinado experimentalmente; los resultados se discuten a continuación.

5.1.2.1 Retención estática

La cantidad de líquido retenido está relacionada con el balance entre la tensión superficial y las fuerzas gravitacionales.

La retención estática se ha determinado experimentalmente siguiendo el método descrito en la bibliografía (Stemmet et al., 2005, Lévêque et al., 2009): primero, se sumerge completamente la espuma en agua (destilada), posteriormente se saca y se deja drenar el agua que fluye libremente durante 10 min, y finalmente se pesa. La retención estática se calcula como la diferencia entre la espuma mojada y la espuma seca. Este procedimiento se ha repetido cinco veces, utilizando una espuma cerámica cuyas propiedades se muestran en la Tabla 2.2 La retención estática obtenida es de $0.15 \pm 0.002 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{espuma}}$.

Hay que tener en cuenta que se ha utilizado una espuma con recubrimiento de un material mesoporoso ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), y por tanto la presencia de dicha fase porosa proporciona un mayor volumen de poros en donde el líquido puede quedar retenido. Para conocer si dicha fase influye en la retención estática se ha estimado la cantidad de agua presente en el recubrimiento, considerando que todo el volumen de mesoporos obtenido mediante el análisis de fisisorción con nitrógeno ($V_{\text{poro}}=0.016 \text{ cm}^3/\text{g}$) está lleno de agua. Los resultados indican que la contribución del recubrimiento es de un 5% con respecto a la retención estática total, luego la influencia del recubrimiento es despreciable.

La retención estática obtenida es superior, pero del mismo orden de magnitud, a la obtenida por Stemmet (2008) para espumas de aluminio con distintas densidades de poros. En el caso de la espuma de 20 ppi y una superficie geométrica de aproximadamente 2000

$\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{espuma}}$ obtuvo una retención estática de 0.111. A medida que aumenta la densidad de poros aumentan las uniones en donde el líquido queda retenido por acción capilar, aumentando la retención estática. Para la espuma con mayor densidad de poros (40 ppi y $4000 \text{ m}^2/\text{m}^3_{\text{espuma}}$ aproximadamente) obtuvo una retención de 0.115. El mismo autor determinó la retención estática para espumas de carbono de 10 y 45 ppi, obteniendo una retención estática de 0.07 y $0.191 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{espuma}}$ respectivamente. Sin embargo, los resultados no son del todo comparables ya que las espumas no tienen la misma superficie geométrica ni están fabricadas con el mismo material.

5.1.2.2 Retención dinámica

5.1.2.3 Ensayos experimentales

Existen dos métodos utilizados con mayor frecuencia para determinar la retención dinámica de líquido: el método de drenaje y el de los trazadores. Las diferencias que pueden aparecer entre uno y otro fueron estudiadas por Schubert et al. (1986). El método de drenaje ha sido uno de los métodos ampliamente utilizado para la determinación de la retención dinámica (Goto y Smith, 1975, Clements y Schmidt, 1980, Wammes et al., 1990, Urrutia et al., 1996). Aunque esta técnica ha sido objeto de diversas controversias en la bibliografía (Hofmann, 1986, Schubert et al., 1986, Tukač y Hanika, 1992), sobre todo en cuanto a las perturbaciones provocadas a la hora de interrumpir el flujo de líquido, el método de drenaje todavía se sigue aplicando satisfactoriamente debido a su simplicidad y particularmente para lechos de relleno porosos (Chander et al., 2001, Lévêque et al., 2009).

En este trabajo, se ha empleado el método de drenaje con el reactor trifásico de goteo descrito en el apartado 1.5.1 con algunas modificaciones, tal como se discute a continuación. El tubo de acero inoxidable y el horno se han reemplazado por un tubo de plástico transparente con bridas DN50, que permite ver el contenido del reactor y cómo se desarrolla el ensayo. El tubo se ha cargado con una espuma cerámica de 10 cm de longitud. El líquido se distribuye uniformemente en forma de gotas gracias al empleo de un distribuidor, que consiste en una tubería ciega de 1/8" de acero inoxidable con 6 orificios y dispuesta en forma helicoidal. El distribuidor se ha colocado a una distancia de 2.5 cm desde la parte superior de la espuma. Asimismo, sobre la espuma se ha colocado una arandela de igual diámetro que el tubo de plástico para impedir que el líquido fluya por caminos preferenciales en la cercanía de la pared. En los distintos experimentos realizados, no se ha visualizado la existencia de caminos preferenciales.

La medición de la retención dinámica se ha realizado fijando el flujo de gas y líquido deseados, esperando a que toda la espuma se moje adecuadamente, y una vez se alcance el estado estacionario, se cortan los flujos y se recoge todo el líquido que drena del lecho. La retención de líquido se calcula dividiendo el volumen de líquido drenado entre el volumen de relleno. Para conocer el grado de reproducibilidad algunos experimentos se han llevado a cabo por duplicado, obteniendo en el peor de los casos una desviación estándar de 0.009.

La retención dinámica se ha determinado a temperatura y presión atmosférica para el sistema agua-aire utilizando tres caudales distintos de líquido: 160 ($1.3 \cdot 10^{-3}$ m/s), 280 ($2.4 \cdot 10^{-3}$ m/s) y 467 ($3.9 \cdot 10^{-3}$ m/s) mL/min. Para cada uno de estos caudales el flujo de gas se ha variado en el intervalo 0-20 L/min ($0-8.5 \cdot 10^{-2}$ m/s). Los resultados, Fig. 5.3, indican que la retención dinámica aumenta bastante al aumentar la velocidad superficial de líquido, mientras que en comparación el efecto de la velocidad superficial de gas es inferior. Al aumentar la velocidad superficial de gas desde cero, se observa primero una importante disminución inicial de la retención dinámica y posteriormente permanece prácticamente constante al aumentar la velocidad superficial del gas. Cuando no existe flujo de gas, $u_G=0$ m/s, y para cualquier presión se obtiene la mayor retención dinámica (Al-Dahhan et al., 1997).

La retención dinámica depende de las velocidades de gas y de líquido, de acuerdo con los distintos regímenes de flujo que se dan en los reactores trifásicos. En el régimen de goteo la retención de líquido es prácticamente independiente de la velocidad de gas (Ranade et al., 2011), luego los resultados indican que los experimentos se han realizado en dicho régimen.

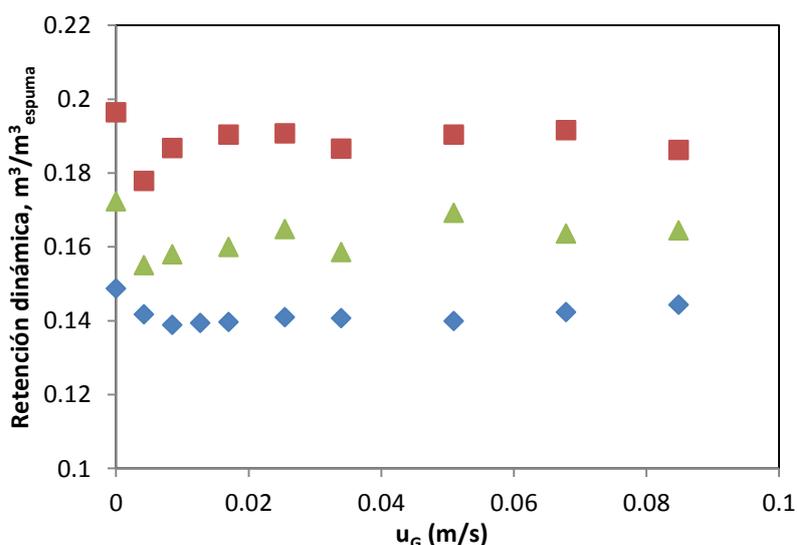


Fig. 5.3. Retención de líquido dinámica en un lecho de relleno con espuma cerámica de 20 ppi, a presión y temperatura ambiente para el sistema aire-agua : (♦) $1.3 \cdot 10^{-3}$ m/s, (▲) $2.4 \cdot 10^{-3}$ m/s y (■) $3.9 \cdot 10^{-3}$ m/s.

5.1.3 Modelización

En la bibliografía existen numerosas correlaciones para predecir la retención de líquido estática y dinámica en rellenos formados por partículas al azar.

En la literatura, la retención estática se correlaciona empíricamente a través del número adimensional de Eötvös ($Eö = \rho g l^2 / \sigma$), que representa la relación entre las fuerzas gravitacionales y capilares, siendo ρ la densidad del líquido, g la aceleración de la gravedad, l es la longitud característica que representa la geometría de las partículas del lecho y σ es la tensión interfacial gas-líquido. Las correlaciones existentes difieren en la definición de l . Charpentier et al. (1968) (Charpentier et al., 1968) definen l como el diámetro de la partícula. Para valores elevados de $Eö$ la retención estática es inversamente proporcional a $Eö$. Sáez y Carbonell (1985) (Saez y Carbonell, 1985) definen l en función de la porosidad del lecho y el diámetro equivalente de la partícula.

En cuanto a la retención dinámica, existen numerosas correlaciones que dependen del régimen hidrodinámico y de la naturaleza del sistema, limitando su aplicabilidad a las condiciones de operación en las que se han obtenido.

Otake y Okada (1953) propusieron correlacionar ε_{LD} a partir de los números de Reynolds y Galileo. Los mismos números adimensionales han sido utilizados por diversos autores (Specchia y Baldi, 1977, Kohler y Richarz, 1985, Saez y Carbonell, 1985, Wammes et al., 1991a) en sus respectivas correlaciones. Specchia y Baldi (1977) demuestran la dependencia de la retención dinámica con el diámetro de partícula y el área interfacial en el régimen de baja y alta interacción, utilizando el número de Galileo modificado en el que se tiene en cuenta la pérdida de carga.

Otros autores (Sato et al., 1973, Midoux et al., 1976, Morsi et al., 1982) correlacionan la retención externa total con el parámetro de Lockhart-Martinelli, X , el cual relaciona las pérdidas de presión asociadas al líquido y las pérdidas asociadas al gas. Morsi et al. obtuvieron diversas correlaciones basándose en datos experimentales para el sistema aire y diversos líquidos (ciclohexano, queroseno y polietilenglicol). Asimismo, Rao (Rao et al., 1983) extendieron dicha correlación incluyendo además la influencia de la forma de las partículas (esferas, cilindros y anillos Raschig).

Otro parámetro importante que afecta a la retención de líquido es la tensión superficial. En este sentido, Clements y Clements y Schmidt (Clements, 1978, Clements y Schmidt, 1980) correlacionan la retención de líquido utilizando los números adimensionales de Reynolds y Weber.

Asimismo, existen diversas correlaciones propuestas por diversos autores (Ellman et al., 1990, Larachi et al., 1991, Holub et al., 1992, Holub et al., 1993) que son adecuadas para predecir la retención de líquido cuando se trabaja a altas presiones.

Los parámetros empíricos de las correlaciones mencionadas anteriormente no son de aplicación en el presente estudio, debido a que la estructura geométrica de las espumas es muy distinta a la geometría de los materiales del lecho (esferas, cilindros, anillos Raschig etc.) que se utilizaron a la hora de obtener dichos parámetros, pero la forma matemática que subyace en las correlaciones sí se puede aplicar.

El equipo experimental utilizado no permite determinar la caída de presión en el lecho, por tanto a la hora de correlacionar la retención de líquido no es posible utilizar una correlación en la que se tenga en cuenta dicha variable. Asimismo, la velocidad de gas tampoco influye en la retención de líquido. Teniendo esto en cuenta la correlación que se puede utilizar en este caso es la propuesta por Specchia y Baldi (1977):

$$\frac{\varepsilon_{LD}}{\varepsilon} = 3.86 Re_L^{0.545} Ga_L^{-0.42} \left(\frac{a_p d_p}{\varepsilon} \right)^{0.65} \quad 0.3 < Re_L < 3000 \quad [5.1]$$

$$Re_L = \frac{\rho_L u_L d_p}{\mu_L} \quad [5.2]$$

$$Ga_L = \frac{\rho^2 g d_p^3}{\mu_L^2} \quad [5.3]$$

en donde ε_{LD} es la retención dinámica, ρ es la densidad, u_L es la velocidad superficial, g la aceleración de la gravedad, μ la viscosidad, a_p el área específica de las partículas, d_p el diámetro de las partículas, ε es la porosidad del lecho y el subíndice L hace referencia a la fase líquida.

En los experimentos realizados se han variado los flujos de gas y líquido, por lo que el número de Galileo y los factores de forma de la correlación son idénticos en todos los ensayos. De este modo, la ecuación 5.1 se simplifica como:

$$\varepsilon_{LD} = (aGa^{-0.42})Re_L^b \quad [5.4]$$

Donde a y b son parámetros específicos para la espuma cerámica utilizada y que se determinarán por ajuste. Tomando logaritmos neperianos en la ecuación 5.4 y representando $\ln(\varepsilon_{LD})$ frente a $\ln(Re_L)$ se obtiene la ecuación de una recta cuya pendiente corresponde al valor de b y a partir de la ordenada en el origen se obtiene el parámetro a.

El cálculo de número de Reynolds requiere de la definición de una longitud característica para la espuma, en sustitución del diámetro de partícula de las ecuaciones 5.2 y 5.3. En la bibliografía, se han propuesto numerosas opciones a la hora de definir la longitud característica de las espumas para el cálculo de distintos números adimensionales. Así por ejemplo, Stemmet (2008) utiliza como longitud característica la longitud del “strut”, Incinera et al. (Incera Garrido et al., 2008) utilizan la suma del diámetro de poro y el diámetro del “strut”, representada por D_p y Twigg y Richardson (2007) utilizan d_s definido como el diámetro equivalente de esferas sólidas con la misma superficie geométrica (S_v). El principal inconveniente de utilizar d_s radica en que es necesario conocer S_v , el cual se calcula a partir de ecuaciones que dependen del diámetro de poro, la porosidad y del modelo elegido para describir la celda unidad. Asimismo, la determinación de la longitud del “strut” es en muchos casos difícil de realizar con exactitud debido a las irregularidades de los poros (la mayor parte tienen forma esférica), por todo ello se ha elegido D_p como longitud característica de las espumas.

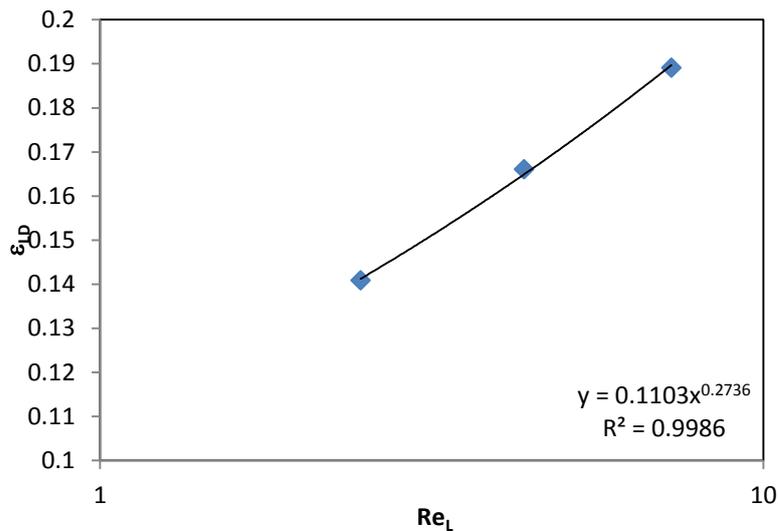


Fig. 5.4. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la retención dinámica de líquido a presión y temperatura ambiente, utilizando espumas cerámicas (20 ppi) como relleno en un reactor de goteo.

En los experimentos realizados el número de Reynolds se encuentra comprendido entre 2 y 7, valores que se encuentran dentro del intervalo definido para poder aplicar la ecuación 5.1. Los datos obtenidos se han ajustado a una ecuación de tipo potencial, utilizando el promedio de las retenciones dinámicas obtenidas para cada velocidad superficial de líquido, exceptuando las correspondientes a $u_G = 0 \text{ m/s}$.

Los parámetros a y b se obtienen a partir de la ecuación obtenida (Fig. 5.4), siendo $0.11 = aGa^{-0.42}$. La correlación obtenida para predecir la retención de líquido dinámica es:

$$\varepsilon_{LD} = 11.2Re_L^{0.27}Ga_L^{-0.42} \quad [5.5]$$

5.2 Transferencia de materia en un reactor trifásico de lecho fijo

5.2.1 Experimentos

Estos experimentos se han realizado en el reactor de plástico transparente a presión y temperatura ambiente, utilizando como lecho de relleno dos espumas idénticas superpuestas (Tabla 2.2), siendo la altura total de lecho 20 cm. Como distribuidor de la fase líquida se ha utilizado el dispositivo descrito en el apartado anterior.

El coeficiente de transferencia de materia gas-líquido se puede determinar mediante absorción, con o sin reacción química, y desorción (Herskowitz y Smith, 1983). Si se cumple que tanto la velocidad de absorción como la de desorción están controladas por la resistencia en el lado líquido, los coeficientes medidos por absorción y desorción deben coincidir. Para gases poco solubles, como es el caso del oxígeno, es de esperar que dicha hipótesis se cumpla (Goto y Smith, 1975), y por tanto se puede escoger, uno u otro método para determinar los coeficientes de transferencia de materia.

Se elige aquí el método de la desorción debido a que existe una economía al emplear aire ambiental para saturar de oxígeno la disolución inicial, en lugar de utilizar nitrógeno para desorber el oxígeno en la disolución inicial.

Los coeficientes de transferencia de materia se han determinado a presión y temperatura ambiente para el sistema oxígeno-agua, siguiendo el protocolo descrito en el apartado 1.5.2.

La relación entre los coeficientes de transferencia de materia gas-líquido y concentraciones medidas de oxígeno disuelto en el líquido se deduce a partir de la teoría de la doble película en la interfase gas-líquido (Anexo A.2). Considerando flujo de tapón para líquido y gas, el balance de materia en estado estacionario para la fase líquida queda:

$$\frac{u_L}{\epsilon_L} \frac{dC_L}{dz} = K_L a_{GL} \left(C_L - \frac{C_G RT}{H} \right) = K_G a_{GL} (HC_L - C_G RT) \quad [5.6]$$

donde

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} = H \left(\frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L} \right) = \frac{H}{K_L} \quad [5.7]$$

El balance de materia global (fase gas y líquida) proporciona C_G en función del resto de C_L . Sustituyendo en la ecuación 5.6, se llega a la expresión de la ecuación 5.8, donde la única variable es C_L .

$$\frac{u_L}{\epsilon_L} \frac{dC_L}{dz} = \frac{K_L a_{GL} RT}{H} \left[\left(\frac{H}{RT} + \frac{u_L}{u_G} \right) C_L - \left(\frac{u_L C_{L0}}{u_G} - C_{G0} \right) \right] \quad [5.8]$$

Integrando entre la entrada (C_{L0}) y la salida del lecho (C_{LS}) se deduce la expresión para el coeficiente de transferencia de materia volumétrico, $K_L a_{GL}$, en función de las velocidades de gas y líquido y concentraciones medidas (ecuación 5.9).

$$K_L a_{GL} \epsilon_L = \frac{u_L \frac{H}{Z}}{H + \frac{u_L RT}{u_G}} \ln \left(\frac{C_{G0} - \frac{H}{RT} C_{L0}}{C_{G0} + \frac{u_L}{u_G} C_{L0} - \left(\frac{H}{RT} + \frac{u_L}{u_G} \right) C_{LS}} \right) \quad [5.9]$$

Con la finalidad de simplificar la ecuación 5.9, substituyendo el valor de C_{G0} , obtenido por balance de materia entre la entrada y salida del lecho, en el denominador del logaritmo neperiano, teniendo en cuenta que el oxígeno es un gas poco soluble en agua, la constante de Henry (H) toma un valor relativamente grande (769 Latm/mol a 25 °C), el coeficiente de transferencia del lado del gas se puede despreciar, y por tanto el coeficiente global del líquido es igual al coeficiente individual del líquido, reorganizando se llega a la siguiente expresión:

$$k_L a_{GL} \epsilon_L = \frac{u_L \frac{H}{Z}}{H + \frac{u_L RT}{u_G}} \ln \left(\frac{\frac{RT C_{G0}}{H} - C_{L0}}{\frac{RT C_{GS}}{H} - C_{LS}} \right) \quad [5.10]$$

$$C_{GS} = C_{G0} + \frac{u_L}{u_G} (C_{L0} - C_{LS}) \quad [5.11]$$

donde C_{G0} y C_{GS} son las concentraciones del gas a la entrada y salida, respectivamente, C_{L0} y C_{LS} son las concentraciones de líquido a la entrada y salida, respectivamente, R es la constante universal de los gases ideales, u_L y u_G son las velocidades superficiales del líquido y gas, respectivamente, H es la constante de Henry, ϵ_{LD} es la retención de líquido dinámica, T es la temperatura, Z es la longitud donde tiene lugar la transferencia de materia y $k_L a_{GL} \epsilon_{LD}$ es el coeficiente de transferencia por volumen de reactor.

A partir de las ecuaciones 5.10 y 5.11 y conocidas las concentraciones de oxígeno disuelto a la entrada y salida se puede calcular los coeficientes de transferencia de materia $k_L a_{GL} \epsilon_{LD}$.

Los coeficientes de transferencia de materia se han determinado variando la velocidad superficial de líquido ($7.8 \cdot 10^{-4}$, $1.3 \cdot 10^{-3}$, $2.6 \cdot 10^{-3}$ y $3.2 \cdot 10^{-3}$ m/s) y la de nitrógeno ($4.2 \cdot 10^{-3}$, $8.5 \cdot 10^{-3}$, $3.4 \cdot 10^{-2}$ y $8.5 \cdot 10^{-2}$ m/s). Sin embargo, hay que tener en cuenta que existen dos zonas dentro del reactor en las que hay transferencia de materia (Fig. 5.5a): el distribuidor de líquido y la espuma.

Para determinar el coeficiente de transferencia de materia debido exclusivamente a la espuma, se han realizado los experimentos en condiciones análogas sólo con el distribuidor de líquido. Así, se ha colocado el distribuidor de líquido a la misma distancia desde la parte inferior del tubo del reactor que existe entre la boquilla y la parte superior de la espuma (h_1), tal como se indica en la Fig. 5.5b.

Los coeficientes de transferencia de materia se calculan a partir de las ecuaciones 5.10 y 5.11, en donde las concentraciones iniciales en la fase gaseosa y líquida, en el caso de los experimentos con lecho, son las obtenidas en los experimentos sin lecho, en los cuales la concentración inicial de oxígeno en la corriente gaseosa es nula, ya que se trabaja con nitrógeno puro. Hay que tener en cuenta que la concentración de oxígeno a la entrada es prácticamente la misma en los experimentos realizados con y sin espuma.

Para conocer el grado de reproducibilidad de los ensayos, algunos experimentos se han realizado por duplicado, obteniendo en el peor de los casos una desviación estándar relativa de 0.00017.

Los resultados (Fig. 5.6) indican que el coeficiente de transferencia de materia aumenta al aumentar la velocidad superficial de líquido, mientras que prácticamente permanece constante al aumentar la velocidad superficial de gas. Todos los experimentos se han llevado a cabo en el régimen de goteo, y en este régimen el coeficiente de transferencia de materia es independiente de la velocidad de gas, de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores (Goto y Smith, 1975, Mahajani y Shanna, 1979, Mahajani y Sharma, 1980, Turek y Lange, 1981) y más recientemente con los obtenidos por Stemmet (2008).

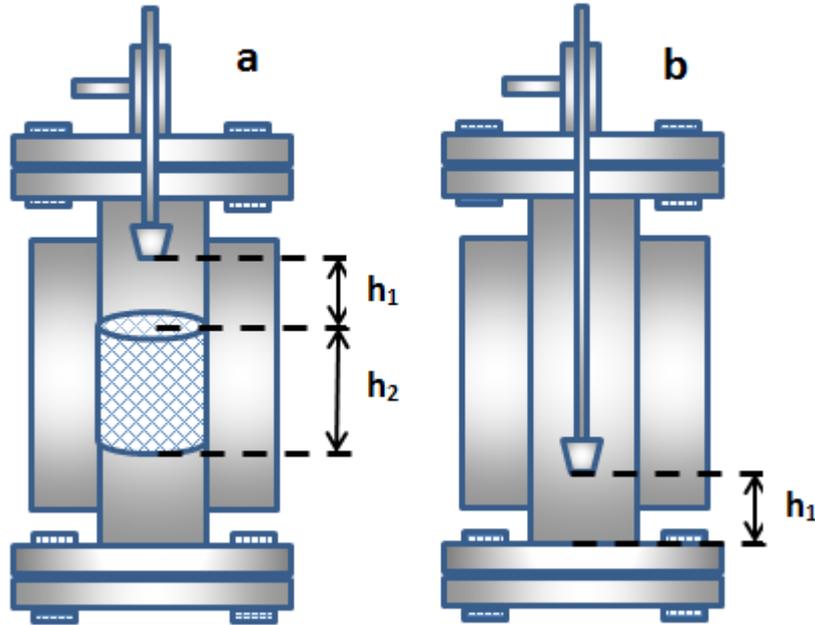


Fig. 5.5. a) Zonas donde existe transferencia de materia de materia en el reactor de goteo con lecho de relleno, b) disposición del distribuidor de líquido en el ensayo en blanco sin relleno.

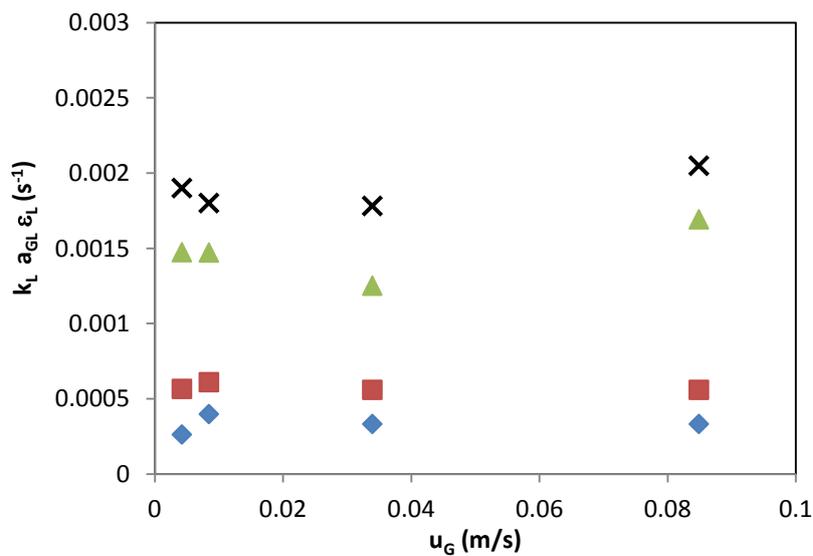


Fig. 5.6. Variación del producto del coeficiente de transferencia de materia volumétrico y la retención dinámica con la velocidad superficial de gas a distintos caudales de líquido: (◆) $7.8 \cdot 10^{-4}$ m/s, (■) $1.3 \cdot 10^{-3}$ m/s, (▲) $2.6 \cdot 10^{-3}$ m/s v (×) $3.2 \cdot 10^{-3}$ m/s.

Los resultados coeficientes de transferencia de materia obtenidos por Stemmet (2008) utilizando espumas como relleno son más de un orden de magnitud superiores a los obtenidos en el presente trabajo. Sin embargo hay que tener en cuenta que el coeficiente de transferencia de materia aumenta al aumentar la velocidad superficial de líquido. En este sentido, en el presente trabajo la velocidad superficial máxima empleada es de 0.003 m/s, mientras que la velocidad superficial mínima empleada por Stemmet (2008) es de 0.02 m/s, valor muy superior al empleado en este caso.

5.2.2 Modelización

La velocidad de transferencia de materia gas-líquido se puede expresar según la ecuación 5.6, donde los coeficientes globales cumplen la relación 5.7. Así, la teoría de la doble película postula que la resistencia a la transferencia de materia es una combinación de la resistencia en el lado líquido y la resistencia en el lado gas. En determinadas condiciones, cuando una de las resistencias es muy inferior a la otra, el coeficiente global puede considerarse como aproximadamente igual a uno de los coeficientes peliculares, k_L o k_G . Como se verá en el capítulo 6, en el estudio de la oxidación de fenol en el reactor de goteo se va a utilizar oxígeno puro como agente oxidante, por tanto la resistencia en el lado del gas se puede despreciar. Como consecuencia, a continuación sólo se comentarán las correlaciones existentes para predecir el coeficiente de transferencia de materia en el lado del líquido.

En la bibliografía existen un gran número de correlaciones para lechos formados por partículas al azar. En general, el coeficiente de transferencia de materia depende de distintos parámetros del sistema como el diámetro de partícula, las velocidades del gas y líquido, propiedades del fluido y las condiciones de presión y temperatura. Existen dos tipos principales de correlaciones: las del tipo propuesto por Reiss (Reiss, 1967), que incluyen el término de energía disipada por el flujo bifásico ($E_L = u_L \delta_{GL}$) y las del tipo propuesto por Ufford y Perona (Ufford y Perona, 1973) que utilizan expresiones potenciales de u_L y u_G o de los correspondientes números de Reynolds.

Las correlaciones propuestas para $k_L a$ predicen valores muy diferentes (Ramachandran y Chaudhari, 1983). Estas divergencias pueden justificarse en base a la íntima relación entre la transferencia de materia y los complejos fenómenos fluido-dinámicos de un lecho fijo de goteo (Ellman et al., 1990). Además, varios son los factores que pueden distorsionar los resultados obtenidos si no se evitan o no se tienen en cuenta los siguientes fenómenos: el

efecto pared (que provoca acanalamientos debido a la menor porosidad), la distribución de flujo no uniforme, la dispersión axial y efectos terminales.

Ufford y Perona (1973) proponen correlaciones diferentes para $k_L a$ según se trate de anillos Raschig o monturas Berl. Morsi et al. (1980) postulan que el área específica de la interfase, a , es diferente para este tipo de rellenos (anillos y monturas) que para las pequeñas partículas empleadas en procesos catalíticos (cilindros, esferas y placas). Estudios posteriores han revelado que incluso para esferas de diferente tamaño, puede encontrarse un comportamiento fluido-dinámico diferente, de forma que el coeficiente de transferencia de materia aumenta al disminuir el tamaño de partícula. Esto se debe a que para esferas pequeñas ($d_p < 2$ mm), las fuerzas de superficie juegan un papel mucho más importante que para las esferas de gran tamaño. El coeficiente de transferencia de materia también depende de los caudales de gas y de líquido. En este sentido, al aumentar el caudal de gas y líquido se mejora la interacción entre el gas y el líquido y la dispersión del líquido, aumentando el área de la interfase gas-líquido.

Fukushima y Kusaka (1977b) y Srirafi y Smith (1980) encuentran un cambio acusado en $k_L a$ al pasar del régimen de baja al de alta interacción. Gianetto et al. (1970) observan un fuerte incremento en la interfase a cerca de la transición entre flujo de goteo y pulsante. En el régimen de flujo de goteo, las correlaciones propuestas para k_L (Mahajani y Shanna, 1979), $k_L a$ (Goto et al., 1975, Goto y Smith, 1975, Turek y Lange, 1981) y a (Fukushima y Kusaka, 1977a, Mahajani y Sharma, 1980) no dependen de la velocidad del gas.

Asimismo, Wild y Charpentier (1992) correlacionan el coeficiente de transferencia a partir de los números adimensionales de Reynolds, Weber, Schmidt y Lockhart-Martinelli modificado y de los parámetros geométricos del lecho (porosidad, diámetro de partícula, área superficial), siendo aplicable en el régimen de goteo, pulsos y en el de transición cambiando el valor de las potencias en función del régimen.

Fukushima y Kusaka (1977a y 1977b) encuentran que la retención de líquido es un factor importante en la correlación del área de la interfase y, por tanto, del coeficiente $k_L a$. Este factor puede añadirse a la justificación de dispersión entre los resultados de diferentes autores.

En el presente estudio, el coeficiente de transferencia de materia se ha correlacionado utilizando la ecuación propuesta por Goto et al. 1975, en consonancia con la correlación propuesta por Stemmet (2008) para predecir el coeficiente de transferencia de materia para

el sistema oxígeno-agua, utilizando espumas de aluminio (10 y 40 ppi) como lecho de relleno. La correlación propuesta es la siguiente:

$$\frac{k_L a_{GL} \varepsilon_{LD}}{D_L} = \lambda \left(\frac{u_L \rho_L}{\mu_L} \right)^n (S_{C_L})^{0.5} \quad [5.12]$$

$$S_{C_L} = \frac{\mu_L}{D_L \rho_L} \quad [5.13]$$

donde λ y n son los parámetros de la correlación que dependen de la geometría de las partículas y son específicos de cada lecho de relleno (Goto y Smith, 1975), $k_L a_{GL}$ es el coeficiente de transferencia de materia volumétrico, ε_{LD} la retención de líquido dinámica, u_L la velocidad superficial de líquido, D_L es la difusividad en el líquido (en este caso la difusividad del oxígeno en agua), μ_L la viscosidad del líquido y ρ_L la densidad del líquido, los cálculos de dichas propiedades se dan en el Anexo A.1.1.

En las mismas condiciones de presión y temperatura el número de Schmidt permanece constante, luego el producto λS_{C_L} es constante. Como se ha visto anteriormente, los coeficientes de transferencia de materia permanecen prácticamente constantes al variar la velocidad superficial de gas, por ello el ajuste se ha realizado promediando dichos valores para cada velocidad superficial de líquido.

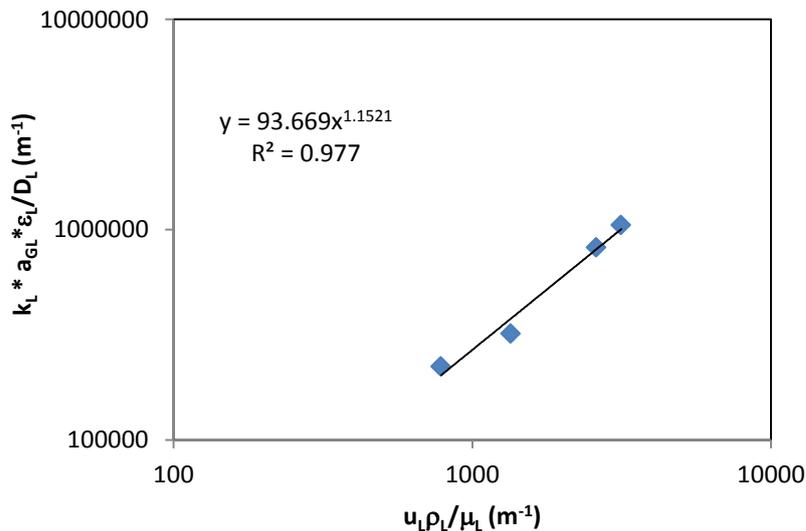


Fig. 5.7. Ajuste de los coeficientes de transferencia de materia en función de la velocidad superficial de líquido, utilizando como lecho de relleno espumas cerámicas de 20 ppi.

Los resultados (Fig. 5.7) se ajustan adecuadamente a una ecuación tipo potencial. Los parámetros obtenidos son $\lambda=4.5 \text{ m}^{-n^2}$ (conocido el $S_{C_L} = 427$ a 23 °C) y $n=1.15$, los cuales

son muy parecidos a los valores de λ y n obtenidos por Stemmet (2008) 3.68 y 1.16, respectivamente, trabajando en el régimen de goteo y utilizando espumas de aluminio con distintas densidades de poros (10 y 40 ppi), aunque en dicho estudio las velocidades superficiales de líquido empleadas son muy superiores ($2 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-2}$ m/s) a las empleadas en el presente trabajo ($7.8 \cdot 10^{-4}$ - $3.2 \cdot 10^{-3}$ m/s).

Mediante la aplicación de dicha correlación se pueden predecir los coeficientes de transferencia de materia con un error máximo del $\pm 10\%$ (Fig. 5.8).

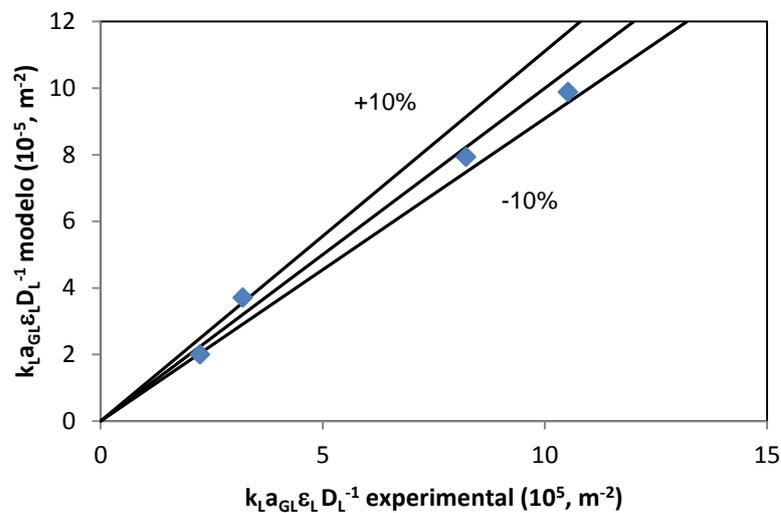


Fig. 5.8. Comparación de los coeficientes de transferencia de materia obtenidos mediante la correlación propuesta y los obtenidos experimentalmente para los ensayos de desorción de oxígeno utilizando como lecho de relleno espumas cerámicas de 20 ppi.

El valor de n es superior a los obtenidos para partículas esféricas, monturas Berl y anillos Raschig (0.4, 0.72 y 0.78, respectivamente). Se ha encontrado que n tiende a aumentar al incrementar la porosidad del lecho (0.44, 0.65-0.7 y 0.72-0.77, respectivamente para esféricas, monturas Berl y anillos Raschig), luego el valor obtenido tiene cierta lógica, ya que la porosidad del lecho de espuma cerámica es elevada (87%).

5.3 Transferencia de materia en un reactor trifásico de tanque agitado

La espumas no sólo se pueden utilizar como lechos de relleno en reactores de lecho fijo, si no que también se pueden utilizar en reactores trifásicos de tanque agitado. Así, las espumas pueden acoplarse al agitador del reactor, favoreciendo la transferencia de materia entre fases. La principalmente ventaja de esta configuración radica en que es posible

depositar la fase activa sobre la superficie de las espumas, en lugar de añadir el catalizador en polvo. De esta manera, se elimina la necesidad de una etapa de recuperación del catalizador una vez finalizada la reacción, lo que es una mejora de la productividad para los reactores discontinuos convencionales.

En este apartado, se estudia la influencia de la velocidad de agitación en el coeficiente transferencia de materia, utilizando espumas comerciales de aluminio de 40 ppi como hélices de agitación en un reactor discontinuo. Con la finalidad de cuantificar la mejora de la transferencia de materia con el uso de espumas, se han realizado los mismos experimentos empleando un agitador convencional.

5.3.1 Metodología

5.3.1.1 Equipo experimental

El equipo empleado se muestra en la Fig. 5.9, se trata de un reactor de vidrio de 5.5 L de capacidad, con un diámetro interno de 20 cm y una altura de 18 cm. Para evitar la formación del vórtice, se disponen de cuatro placas deflectoras equidistantes de 16.4 cm de alto, 1.1 cm de largo y 1mm de ancho. El sistema de agitación consta de un motor magnético (Büchiglassuster cyclone 075) que gira a una velocidad máxima de 3000 rpm, que se encuentra conectado a una fuente eléctrica donde se introducen los valores de intensidad y voltaje. La velocidad de agitación se determina mediante un estroboscopio (PR 9113/00, Philips) dotado de una lámpara (PR9112/13, Philips).

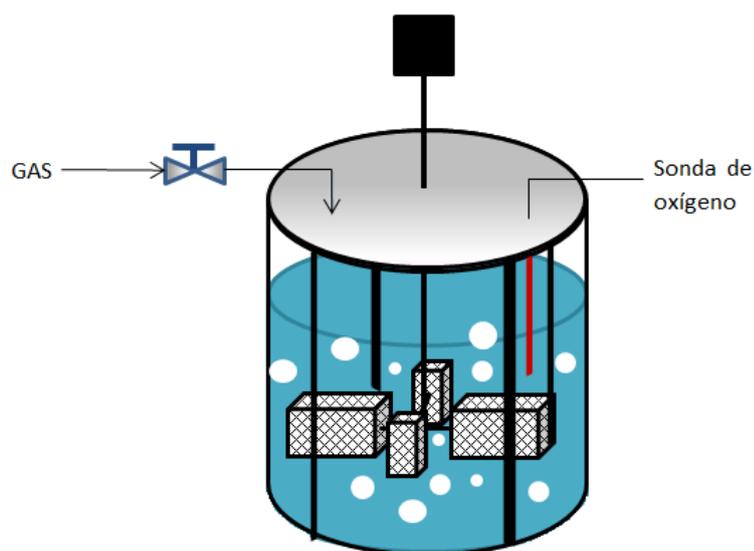


Fig. 5.9. Esquema del reactor discontinuo de vidrio utilizando espumas como hélices de agitación.

El reactor cuenta con un encamisado de vidrio concéntrico al reactor por donde circula agua, entre el espacio anular, procedente de un baño termostático. Asimismo se dispone de un termopar en contacto con el líquido del interior del reactor, el cual se encuentra conectado al baño termostático (Lauda Ecoline E200) a través de un módulo electrónico. La temperatura de consigna se introduce a través de un ordenador mediante un software.

La concentración de oxígeno se monitoriza mediante un espectrómetro (Avantes-2048) utilizando una sonda de oxígeno (AVS-OXYPROBE-15) previamente calibrada. En la punta de la sonda de fibra óptica se encuentra un complejo fluorescente de rutenio. La intensidad del pico de fluorescencia a 600 nm depende de la concentración de oxígeno. La luz, con un máximo a 465 nm, lo suministra una fuente (AvaLight LED). El espectrómetro registra la luz reflejada y fluorescente. Este sistema posee un tiempo de respuesta inferior a medio segundo.

La presión del reactor se mantiene constante gracias a un sensor de control de presión (HUBA).

Se han empleado dos tipos de agitadores: un agitador de cuatro palas con un diámetro de 16 cm, en el que cada pala corresponde a una espuma comercial de aluminio de 5.5 cm de alto, 5.5 cm de largo y 1.5 cm de ancho, con una densidad de poros de 40 ppi y con recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (el procedimiento de preparación se describe en el Capítulo 7, (apartado 6.2), el otro agitador es un agitador Rushton de 10 cm de diámetro y 6 palas de 2.5 cm de alto y 3.5 de largo. Ambos agitadores se han colocado a 3.5 cm del fondo del reactor.

5.3.1.2 Procedimiento experimental

Los experimentos se han realizado a temperatura y presión ambiente. Para ello, el reactor se carga con 3 L de agua destilada, se cierra completamente, se pone en marcha el sistema de agitación, se conecta el espectrómetro y se purga el reactor tres veces con nitrógeno. Una vez que se observa que la señal del espectrómetro permanece constante, se para la agitación, se purga el reactor tres veces con oxígeno y se pone en marcha la agitación, registrando la concentración de oxígeno cada 2s. El procedimiento se repite para cada velocidad de agitación.

La concentración de oxígeno disuelto es inversamente proporcional a la intensidad de la luz fluorescente a 600 nm (I_n), la cual se normaliza dividiéndola entre la intensidad de la luz reflejada a 465 nm. Para evitar errores en las medidas a cada señal se resta la señal de la línea base (I_b), que se determina apagando la fuente de luz. La intensidad de la luz fluorescente viene dada por la siguiente expresión:

$$I_n = \frac{I_{600nm,miestra} - I_{600m,b}}{I_{465nm,muestra} - I_{465nm,b}} \quad [5.14]$$

Realizando un abalace de materia al oxígeno disuelto en el líquido en estado no estacionario, se llega a la siguiente ecuación:

$$k_L a_{GL} t = \int_{C_{L0}}^{C_L} \frac{dC_L}{C_i - C_L} \quad [5.15]$$

donde $k_L a_{GL}$ es el coeficiente de transferencia volumétrico, C_i es la concentración de oxígeno en la interfase gas-líquido, C_L es la concentración de oxígeno en el seno del líquido y t es el tiempo (Teramoto et al., 1974).

La concentración de oxígeno se calcula a través de la ecuación de Stern-Volmer:

$$C_{O_2} = \frac{\frac{I_{n,N_2}}{I_n} - 1}{K_{SV}} \quad [5.16]$$

donde I_{n,N_2} es la intensidad en ausencia de oxígeno y K_{SV} es la constante de Stern-Volmer.

Integrando la ecuación 5.15 y sustituyendo la ecuación 5.14 se llega a:

$$\ln \left(\frac{I_{n,final}^{-1} - I_{n,inicial}^{-1}}{I_{n,final}^{-1} - I_n^{-1}} \right) = k_L a_{GL} t \quad [5.17]$$

Representando el logaritmo neperiano del primer miembro de la igualdad de la ecuación 5.17 frente al tiempo, se obtiene una recta cuya pendiente corresponde al coeficiente de materia volumétrico.

5.3.2 Resultados y discusión

La influencia de la velocidad de agitación en el coeficiente de transferencia de materia se ha estudiado para el sistema aire-oxígeno a temperatura y presión ambiente, utilizando los dos sistemas de agitación.

El coeficiente de transferencia de materia gas-líquido aumenta al aumentar la velocidad de agitación para ambos sistemas (Fig. 5.10). En ambos casos, existe una velocidad de agitación mínima (450 rpm) a partir de la cual el coeficiente de transferencia de materia aumenta considerablemente. Este hecho se ha comprobado visualmente, a bajas velocidades la formación de pequeñas burbujas en el seno del líquido es prácticamente inexistente, mientras que a partir de 500 rpm la formación de burbujas es mucho mayor, lo cual se ve reflejado en el aumento del coeficiente de transferencia de materia, además se ha visto que la formación de burbujas se debe principalmente a la turbulencia creada en la interfase gas-líquido como resultado del flujo de líquido creado alrededor de las palas del agitador.

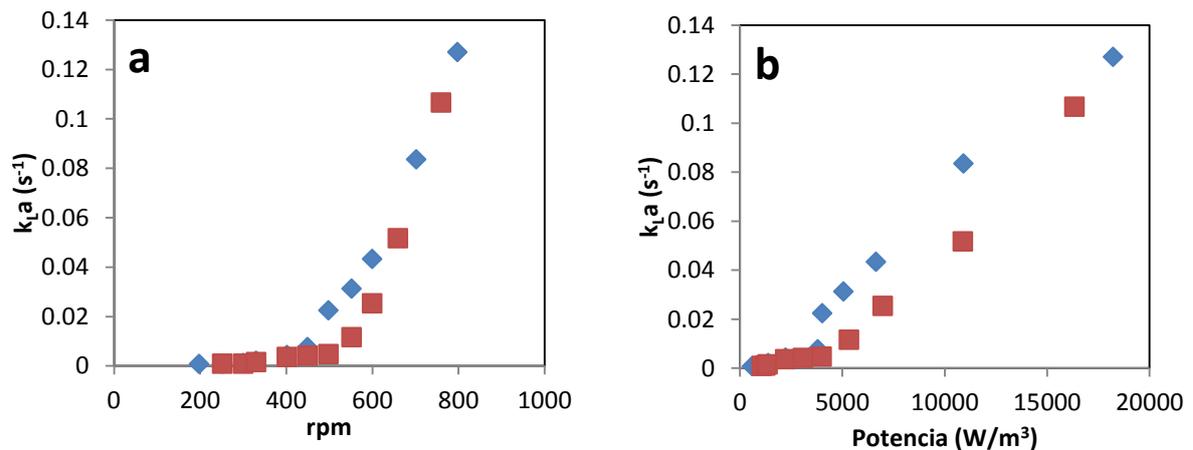


Fig. 5.10. Influencia de la velocidad de agitación a presión y temperatura ambiente para el sistema agua-oxígeno (a) y la potencia de agitación (b), (♦) espumas de 40 ppi, (■) agitador Rushton.

A la misma velocidad de agitación y potencia, el coeficiente de transferencia de materia obtenido con las espumas es mayor que el obtenido con el agitador Rushton. Así por ejemplo, a 500 rpm el coeficiente de transferencia con espumas es aproximadamente cinco veces superior en comparación al obtenido con el agitador Rushton.

Los coeficientes de transferencia de materia obtenidos en el presente estudio son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por (Tschentscher et al., 2010), en el estudio del coeficiente de transferencia de materia para el sistema agua-oxígeno a presión atmosférica y 20 °C, utilizando dos espumas de aluminio de 10 y 20 ppi como hélices de agitación

dispuestas con distinto ángulo de inclinación (45 y 90°). No obstante, los coeficientes de transferencia de materia en este estudio son en general inferiores a los obtenidos por Tschentscher et al. para la misma velocidad y potencia de agitación. Por ejemplo a 200 rpm el coeficiente de transferencia de materia que obtuvieron es proxímadamente 0.025 s^{-1} mientras que en este estudio el coeficiente de transferencia de materia es aproximadamente cero.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que los resultados no son del todo comparables, ya que el coeficiente de transferencia de materia depende de la disposición y del diseño del agitador. En este sentido, Tschentscher estudiaron la influencia del espesor de la espuma (1 y 2 cm) en el coeficiente de transferencia de materia, de forma que al aumentar dicho espesor aumenta el coeficiente de transferencia de materia. Asimismo, en dicho estudio utilizan un eje de agitación hueco para favorecer la inducción de gas en las espumas. El hecho de trabajar con inducción de gas aumenta el coeficiente de transferencia de materia, en comparación con los mismos experimentos realizados sin utilizar inducción de gas.

Por otro lado, León et al. (2012) estudiaron la influencia del número de espumas empleadas como hélices de agitación en el coeficiente de transferencia de materia, encontrando que utilizando 4 espumas en lugar de 2 espumas aumenta el coeficiente de transferencia de materia gas-líquido.

El coeficiente de transferencia de materia también se ha estudiado para el sistema metanol-oxígeno a presión y temperatura ambiente, empleando las espumas como hélices de agitación.

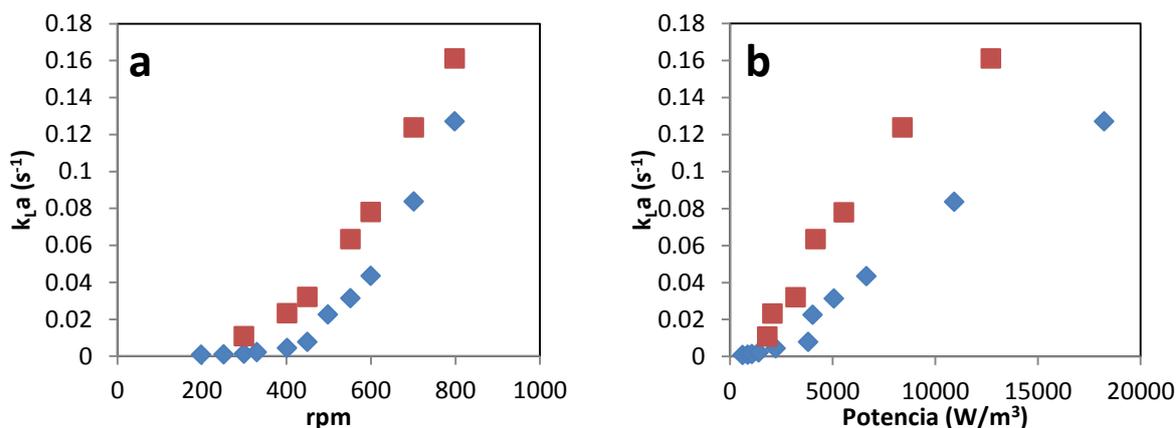


Fig. 5.11. Influencia de la velocidad de agitación (a) y la potencia de agitación (b) a presión y temperatura ambiente para el sistema agua-oxígeno (♦) y metanol-oxígeno (■).

Los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para el sistema metanol-oxígeno son mayores que para el sistema agua-oxígeno (Fig. 5.11), trabajando a la misma velocidad y potencia de agitación. La velocidad mínima a partir de la cual aumenta el coeficiente de transferencia de materia en el sistema metanol-oxígeno es de 300 rpm, mientras que para el sistema agua-oxígeno es de 450 rpm aproximadamente.

Visualmente se ha observado que en el sistema metanol-oxígeno las burbujas generadas poseen un tamaño inferior que las generadas en el sistema agua-oxígeno. En este sentido, el tamaño de las burbujas depende en gran medida de las propiedades del fluido. En la bibliografía existen diversas ecuaciones para calcular el diámetro de burbuja para diversos sistemas, así por ejemplo (Bhavaraju et al., 1978) proponen la siguiente ecuación:

$$d_b = 0.7 \frac{\sigma^{0.6}}{(P/V)^{0.4} \rho_L^{0.2}} \left(\frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0.1} \quad [5.18]$$

donde μ_L es la viscosidad del líquido, μ_G es la viscosidad del gas, ρ_L es la densidad del líquido, σ es la tensión superficial, P es la potencia, V es el volumen de líquido y d_b es el diámetro de gota.

Según la ecuación 5.18 para la misma potencia de agitación, volumen de líquido, gas y temperatura, el diámetro de burbuja aumenta al aumentar la tensión superficial y la viscosidad, y disminuye al aumentar la densidad del líquido. Para el sistema metanol-aire la tensión superficial (22.6 mN/m a 20 °C) es inferior al sistema agua-aire (71.97 mN/m a 25 °C), además el metanol presenta una viscosidad inferior (0.544 mPa·s a 25 °C) a la del agua (0.9 mPa·s, a 25 °C), pero por el contrario la densidad menor que la del agua (791 kg/m³ a 25 °C) , sin embargo el efecto de la densidad es menor que el efecto de la tensión superficial. Por tanto, según la ecuación 5.18 el tamaño de las burbujas generadas en metanol son inferiores que las generadas en agua, lo cual hace aumentar el área de interfase gas-líquido, aumentando el coeficiente de transferencia de materia volumétrico, lo cual es congruente con los resultados obtenidos.

**6 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN UN REACTOR DE LECHO
FIJO DE GOTEO**

En el presente capítulo, se aborda el estudio de la oxidación catalítica de fenol en fase homogénea en un reactor de lecho fijo de goteo, operando con dos configuraciones: en discontinuo con recirculación total de líquido y en continuo con recirculación parcial de líquido. Asimismo, para las dos configuraciones, se estudiará la influencia de la hidrodinámica, la concentración de cobre y la temperatura en la velocidad de reacción.

El reactor de goteo se ha modelizado utilizando el modelo cinético para la reacción desarrollado en el capítulo 3 y los modelos hidrodinámicos y de transferencia de materia del capítulo 5. Este modelo ha sido validado por comparación con los datos experimentales obtenidos en el reactor de goteo.

6.1 Reactor discontinuo de lecho fijo de goteo

6.1.1 Ensayos preliminares

En los experimentos cinéticos realizados en el reactor discontinuo de tanque agitado, y discutidos en el capítulo 3, se observó la formación de un compuesto sólido de naturaleza orgánica como consecuencia de la polimerización de fenol y los intermedios de reacción.

Los primeros ensayos llevados a cabo en el reactor de lecho fijo de goteo han tenido por objetivo determinar cómo afecta este sólido al funcionamiento del equipo, y en particular al relleno de espuma cerámica y la transferencia de materia entre fases. Los experimentos han sido realizados a 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L iniciales de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), un flujo de gas de 1 L/min de oxígeno y de líquido de 289 mL/min. Como lecho de relleno se han empleado dos espumas cerámicas comerciales cuyas características se muestran en la Tabla 2.2.

Se ha observado que parte del sólido generado por la reacción se deposita sobre la superficie externa del relleno de espuma, aunque sin llegar a provocar la obstrucción de los poros de la misma. Asimismo, una vez finalizada la reacción, las espumas se han limpiado en el propio reactor con agua y en las mismas condiciones de operación, observando que no es posible eliminar dicho sólido de su superficie. Para eliminar el sólido se han calcinado las espumas a 500°C.

Con la finalidad de conocer si la deposición de dicho sólido afecta a la transferencia de materia, y por tanto a la velocidad de reacción, se han llevado a cabo una serie de

experimentos en las condiciones de operación anteriores, utilizando de manera sucesiva las mismas espumas y limpiando el equipo con agua entre cada experimento.

Los resultados (Fig. 6.1) muestran la evolución de la concentración de fenol en función del tiempo para 4 experimentos sucesivos. Como se observa, la deposición del sólido en la superficie de las espumas tiene una baja influencia en la velocidad de reacción. En los tres primeros experimentos, al cabo de siete horas de reacción, se alcanza una conversión de fenol del 82, 80 y 79%, respectivamente, mientras que para el cuarto experimento la conversión alcanzada es del 73%.

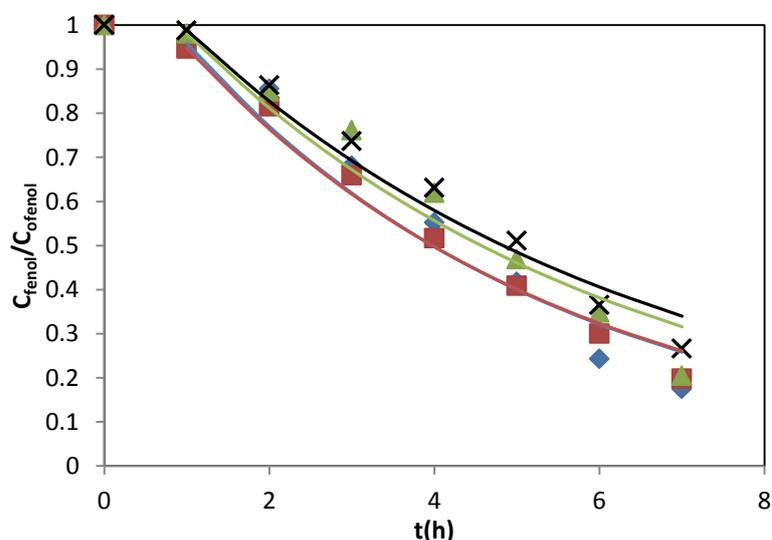


Fig. 6.1. Oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (◆) 1º experimento, (■) 2º experimento, (▲) 3º experimento y (×) 4º experimento. Líneas: ajuste primer orden respecto al fenol.

Al igual que en la oxidación catalítica de fenol, capítulo 3 y 4, en la Fig. 6.1 se observa un periodo de inducción de aproximadamente una hora, en el que la conversión de fenol es muy pequeña. A partir de dicho periodo, la velocidad de reacción se ajusta a una cinética de primer orden con respecto al fenol (líneas Fig. 6.1). Los ajustes se han realizado mediante *Scientist 2.0*, obteniendo unas constantes cinéticas aparentes de 0.22, 0.22, 0.19 y 0.18 h^{-1} para el primer, segundo, tercer y cuarto experimento, respectivamente. La máxima diferencia entre constantes cinéticas es del 4%, que se observa entre el primer y cuarto experimentos. Por tanto, se puede concluir que la deposición del sólido no afecta de forma significativa a la velocidad de reacción.

Los análisis de las muestras mediante HPLC revelan que los productos de la reacción obtenidos son hidroquinona, catecol, p-benzoquinona, ácido maleico y ácido oxálico. Éstos son los mismos productos que se obtuvieron en los experimentos llevados a cabo en el reactor de tanque agitado discontinuo en condiciones de operación análogas (principalmente mismo valor de pH) (capítulo 3). Como se observa en la Fig. 6.2 tanto la hidroquinona como el catecol y la p-benzoquinona presentan un máximo de concentración, mientras que para el ácido maleico y el ácido oxálico no se observa dicho máximo. Esto es debido a que, a diferencia del reactor de tanque agitado discontinuo, no se logran oxidar completamente dichos intermedios de reacción en las condiciones de operación en las que se ha llevado a cabo la reacción.

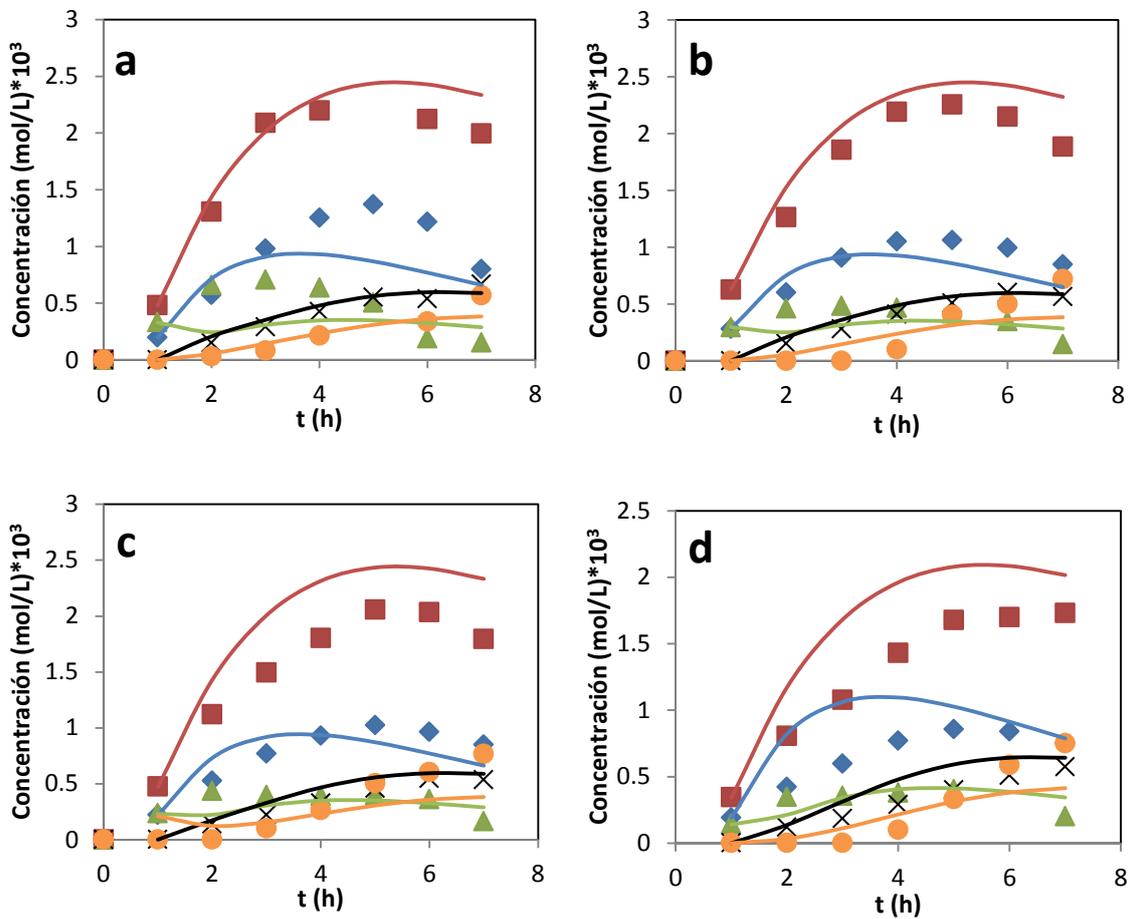


Fig. 6.2. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0,047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min: a) 1^{er} experimento, b) 2^o experimento, c) 3^{er} experimento y d) 4^o experimento, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto.

La distribución de los productos de reacción no se ve alterada por la deposición del sólido sobre la superficie de las espumas, puesto que las concentraciones de los productos de reacción son muy parecidas en los cuatro casos (Fig. 6.2).

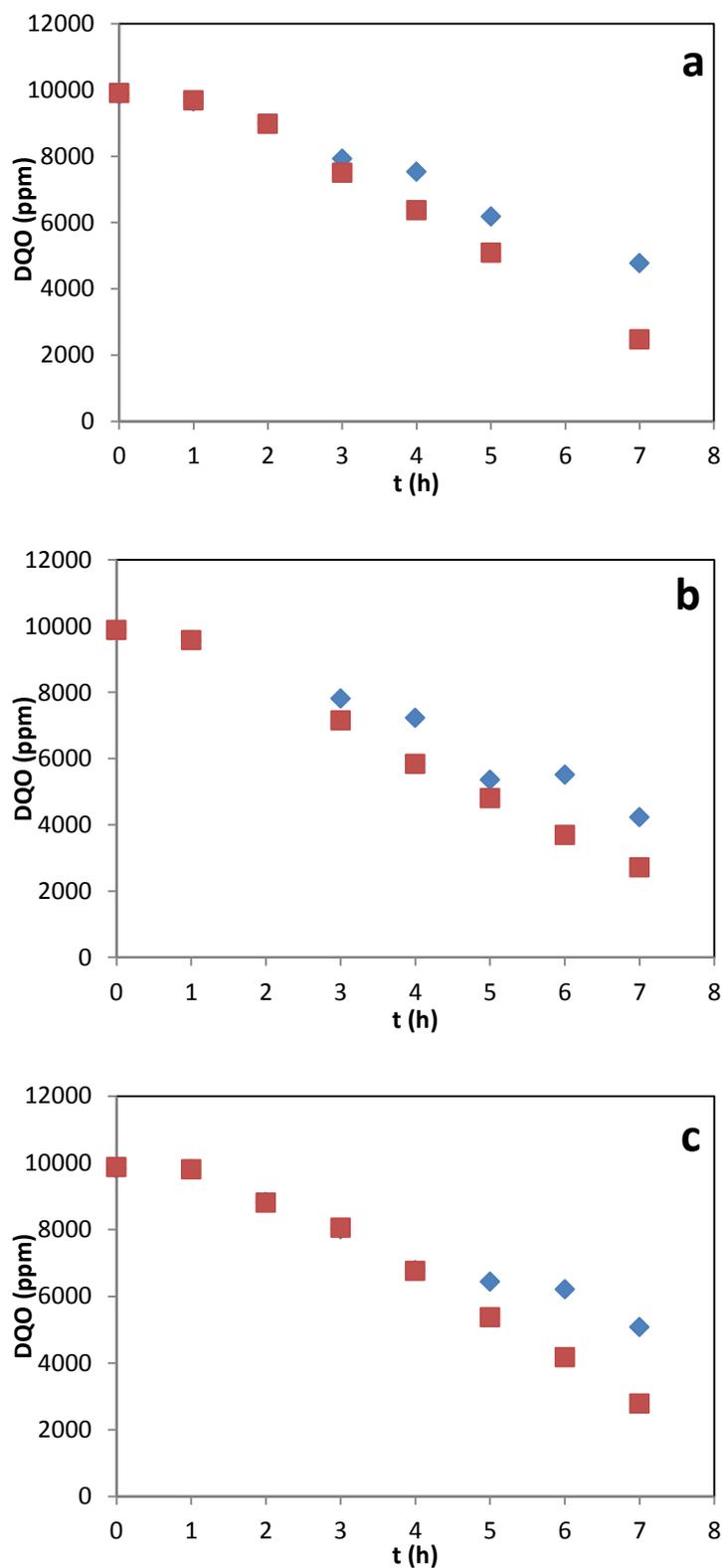
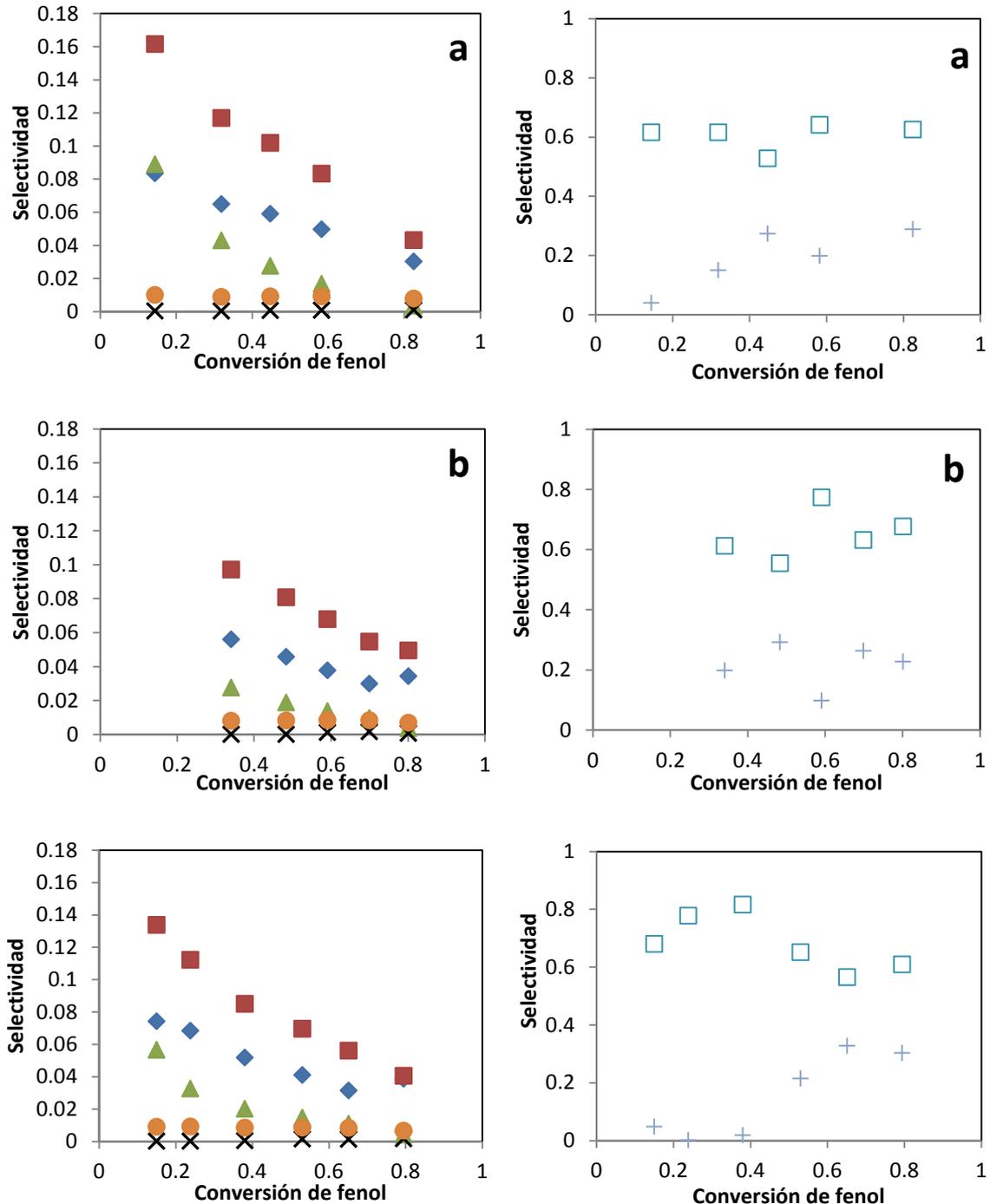


Fig. 6.3. Evolución de la DQO en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min: a) 1^{er} experimento, b) 2^o experimento y c) 3^{er} experimento, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.

La conversión alcanzada en términos de DQO es del 49, 57, 49 y 55% para el primer segundo y tercer experimento, respectivamente. En la Fig. 6.3 se observa que las curvas de la DQO experimental y teórica coinciden hasta las tres horas de reacción, valor a partir del cual se observa una discrepancia entre ambas curvas debida a la formación del material sólido.



Las selectividades de la hidroquinona, p-benzoquinona y catecol, disminuyen a medida que la conversión de fenol aumenta (Fig. 6.4), en cambio las selectividades hacia el ácido maleico y ácido oxálico son muy bajas e independientes de la conversión de fenol. La selectividad hacia el CO₂ es elevada incluso a bajas conversiones de fenol, permaneciendo prácticamente constante a medida que la conversión aumenta, mientras que la selectividad hacia el sólido aumenta al aumentar la conversión de fenol, alcanzándose una selectividad de 0.29, 0.23 y 0.30 para una conversión de fenol del 80% en el primer, segundo y tercer experimento, respectivamente.

Por tanto, se puede concluir que la deposición de sólido en la superficie de las espumas tampoco influye de forma significativa en la selectividad de los productos obtenidos.

Los resultados obtenidos en cuanto a la distribución de los productos de reacción y selectividades sugieren que la oxidación homogénea de fenol en el reactor de lecho fijo de goteo sigue el mismo esquema de reacción que el obtenido en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de tanque agitado discontinuo (Fig. 3.8). En base a ese mecanismo, se han propuesto las mismas ecuaciones químicas y ecuaciones cinéticas que en el apartado 1.5. En las Tablas 6.1 y 6.2, se muestran los valores de las constantes cinéticas ajustadas con el programa *Scientist 2.0*, para el 4^o experimento. Las predicciones del modelo en términos de concentración se muestran como líneas en la Fig. 6.2.

Tabla 6.1. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), Q_{O₂}= 1 L/min de oxígeno y Q_L=289 mL/min.

Parámetro	k _i (h ⁻¹)
k ₁	0.02
k ₂	0.03
k ₃	0.17
k ₄	0.51
k ₅	0.04
k ₆	0.95
k ₇	0.16
k ₈	0.36
k ₉	0.66
k ₁₀	0.99

Los coeficientes de correlación obtenidos son próximos a la unidad (Tabla 6. 2); los peores ajustes se obtienen para la p-benzoquinona (1^{er} experimento) y para el oxálico (2^o, 3^{er} y 4^o experimento), aunque la tendencia obtenida experimentalmente es la predicha por el

esquema de reacción propuesto. Por tanto, se puede concluir que en el reactor de lecho fijo de goteo los productos obtenidos siguen el mecanismo propuesto en la Fig. 3.8.

Tabla 6. 2. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno y $Q_L=289$ mL/min.

Compuesto	$r^2, 4^o$ experimento
Fenol	0.989
Hidroquinona	0.835
Catecol	0.907
p-benzoquinona	0.944
Ácido maleico	0.870
Ácido oxálico	0.787

6.1.2 Influencia de la velocidad superficial de líquido

La velocidad superficial del líquido (u_L) en el lecho de espumas se ha variado ajustando el caudal del líquido que entra al reactor. En este caso, se han realizado experimentos para un flujo de líquido de 70 mL/min ($u_L=9 \cdot 10^{-4}$ m/s) y 289 mL/min ($u_L=3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s). El resto de condiciones de operación se ha mantenido constantes: 140°C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L iniciales de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y flujo de gas de 1 L/min de oxígeno.

Comparando la evolución de la concentración de fenol con el tiempo de ambos experimentos (Fig. 6.5), se observa que al disminuir la velocidad superficial del líquido disminuye significativamente la velocidad de reacción. La conversión de fenol alcanzada al cabo de siete horas es del 52% a 70 mL/min y del 82% a 289 mL/min. Este hecho pone de relieve que la velocidad de reacción global observada no solo depende de la cinética de la reacción de oxidación, sino que también de la transferencia de materia gas-líquido. Así, al aumentar la velocidad superficial, aumenta la turbulencia en el lecho de espuma y por tanto el coeficiente volumétrico de transferencia de materia, tal como se observó en el capítulo 5, y lo mismo ocurre con la retención dinámica de líquido que aumenta al aumentar la velocidad superficial de líquido, lo cual afecta a la cinética de la reacción a través del tiempo de residencia.

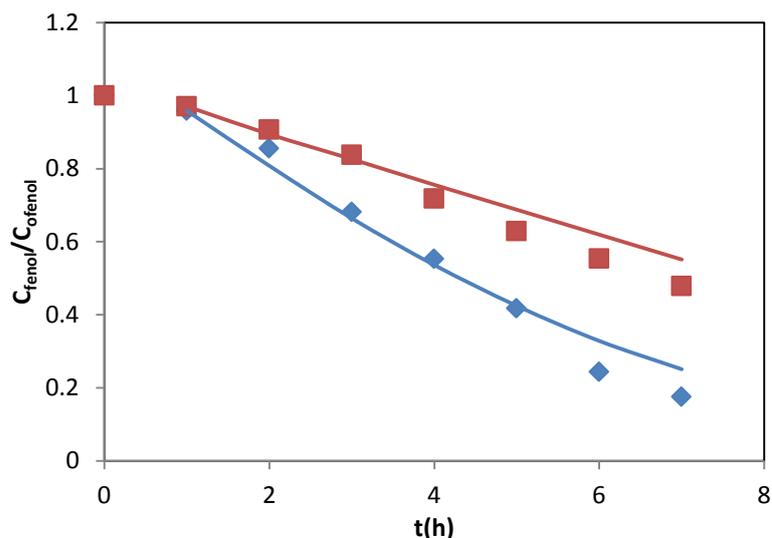


Fig. 6.5. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno, (◆) 289 mL/min ($u_L = 3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s), (■) 70 mL/min ($u_L = 9 \cdot 10^{-4}$ m/s). Líneas: ajuste según el modelo propuesto.

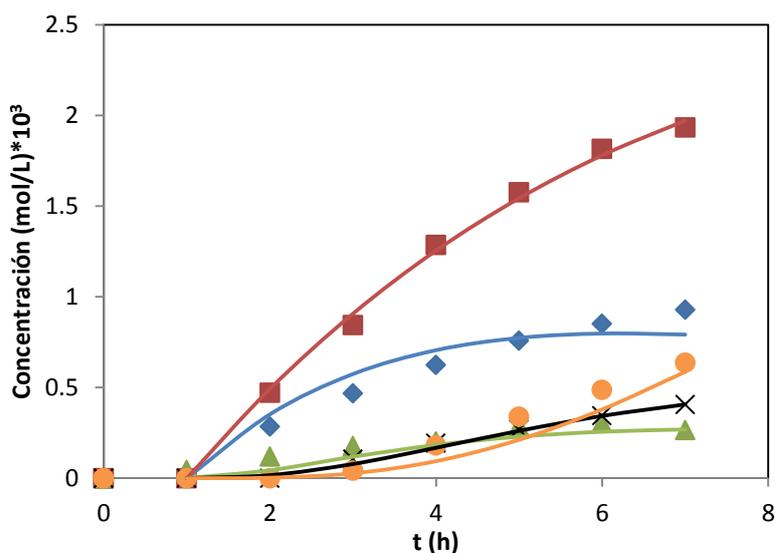


Fig. 6.6. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 70$ mL/min, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto. Líneas: ajuste al modelo propuesto.

La velocidad superficial de líquido no sólo afecta a la velocidad de reacción del fenol, sino que también afecta a la velocidad de oxidación de los intermedios de reacción. En la Fig. 6.6 se observa como la evolución con el tiempo de la concentración de los intermedios de reacción no presenta ningún máximo en el periodo de reacción de 7 h. Esto se explica por la disminución de la velocidad de reacción, lo cual queda patente en los valores de las

constantes cinéticas aparentes obtenidas mediante el ajuste al mecanismo de reacción (Tabla 6.3).

En la Tabla 6.4 se muestran los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste. En el peor de los casos se obtiene un coeficiente de 0.948 para la hidroquinona, aun así el coeficiente es próximo a uno, luego los productos de reacción se ajustan bastante bien al esquema de reacción propuesto.

Tabla 6.3. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 70$ mL/min.

Parámetro	k_i (h ⁻¹)
k_1	0.01
k_2	0.01
k_3	0.09
k_4	0.31
k_5	0.02
k_6	0.88
k_7	0.04
k_8	0.01
k_9	0.55
k_{10}	$2 \cdot 10^{-8}$

Tabla 6.4. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.

Compuesto	r^2
Fenol	0.998
Hidroquinona	0.985
Catecol	0.999
p-benzoquinona	0.948
Ácido maleico	0.951
Ácido oxálico	0.996

En la Fig. 6.7 se observa que la selectividad hacia el CO₂ es alta, manteniéndose prácticamente constante al aumentar la conversión de fenol. Esto se explica por el hecho de que la conversión de fenol es baja, y por tanto en estas condiciones la selectividad a CO₂ se mantiene alta, tal como se observó en la Fig 6.4. Por el contrario, la selectividad hacia el sólido es baja, ya que aumenta al aumentar la velocidad superficial de líquido.

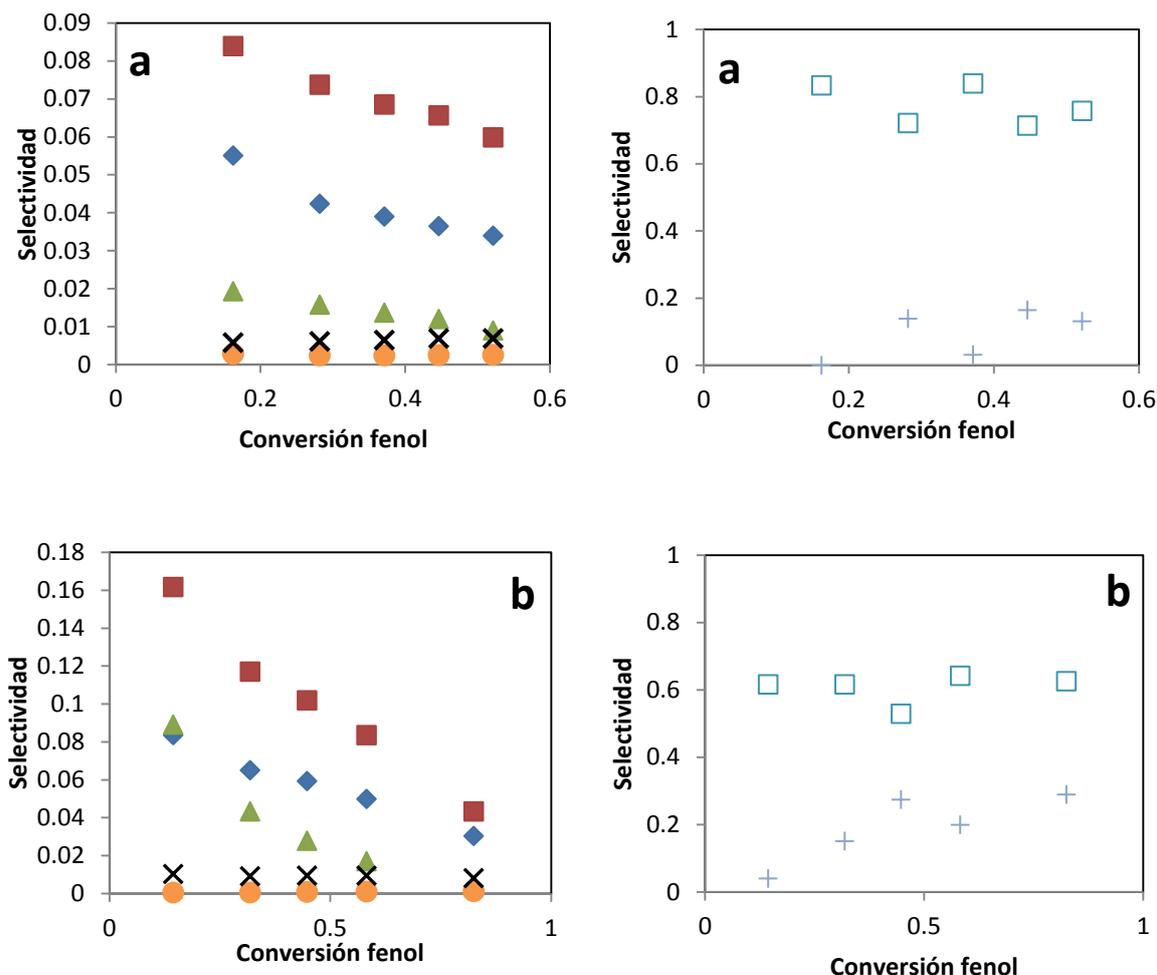


Fig. 6.7. Selectividades de los productos de reacción a diferente velocidad superficial del líquido, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno, (a) 70 mL/min ($u_L = 9 \cdot 10^{-4}$ m/s), (b) 289 mL/min ($u_L = 3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s), (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico, (●) ácido oxálico, (□) CO₂ y (◇) polímero.

6.1.3 Influencia de la concentración de cobre

Con la finalidad de conocer la influencia de la concentración de catalizador se han realizado dos experimentos: concentraciones de Cu(II) $4 \cdot 10^{-4}$ y $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L, respectivamente. Las condiciones de operación se han mantenido constante en 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante), flujo de gas de 1 L/min de oxígeno y flujo de líquido de 289 mL/min.

En la Fig. 6.8 se comparan los resultados obtenidos en el primer experimento realizado en el estudio de la influencia del sólido adsorbido sobre la superficie de las espumas, utilizando

una concentración de cobre de $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, con los obtenidos en las mismas condiciones de operación pero utilizando una concentración de cobre de $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Como se puede observar, al aumentar la concentración de cobre aumenta ligeramente la velocidad de reacción, alcanzándose unas conversiones de fenol del 82 y 92% a $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L y $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), respectivamente a las siete horas de reacción.

Los resultados parecen indicar que en este caso la velocidad de reacción es importante, ya que el aumento en la concentración de cobre no afecta a la hidrodinámica sino que afecta directamente en la cinética de la reacción.

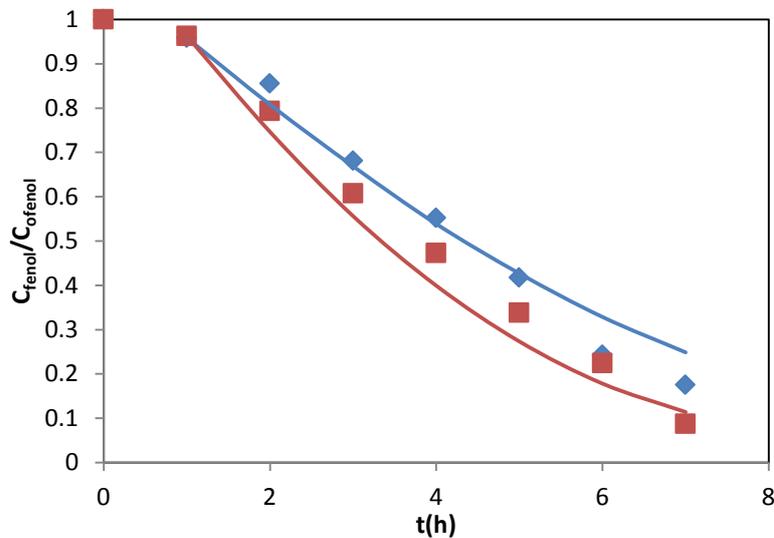


Fig. 6.8. Influencia de la concentración de cobre en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (♦) $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), (■) $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II). Líneas: ajuste según el modelo propuesto.

El efecto de la concentración de cobre tampoco afecta notablemente a la distribución de los productos de la reacción (Fig. 6.9). Comparando estos resultados con los obtenidos trabajando con una concentración de $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) (Fig. 6.2) se observa que tanto la forma de las curvas, como los valores de las concentraciones alcanzadas para los distintos compuestos son muy parecidas, quizás la mayor discrepancia se debe al oxálico.

En cuanto a los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas mediante el ajuste al esquema de reacción propuesto (Tabla 6.5), se observa que dichos valores son parecidos a los obtenidos trabajando con una concentración de $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II) (Tabla 6.1), salvo el valor de k_{10} , en este caso se obtiene 0.14 h^{-1} mientras que en el otro se obtiene 0.99 h^{-1} .

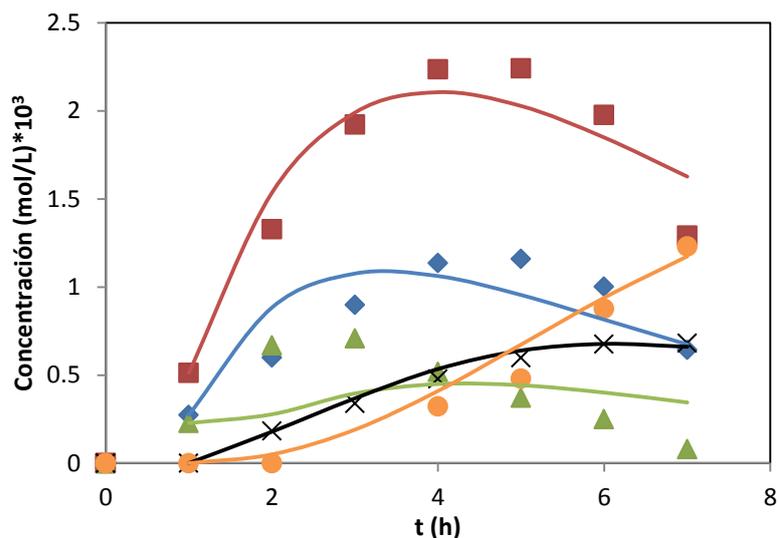


Fig. 6.9. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto. Líneas: ajuste al modelo propuesto.

Tabla 6.5. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.

Parámetro	k_i (h^{-1})
k_1	0.03
k_2	0.04
k_3	0.20
k_4	0.52
k_5	0.04
k_6	0.81
k_7	0.30
k_8	0.38
k_9	0.58
k_{10}	0.14

Tabla 6.6. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.

Compuesto	r^2
Fenol	0.992
Hidroquinona	0.963
Catecol	0.989
p-benzoquinona	0.760
Ácido maleico	0.914
Ácido oxálico	0.996

Al igual que en el experimento con $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), el peor ajuste se obtiene para la p-benzoquinona con un coeficiente de correlación de 0.760 (Tabla 6.6).

6.1.4 Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura en la velocidad de reacción se ha determinado a 110 °C y 140 °C, operando a 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), flujo de gas de 1 L/min de oxígeno y flujo de líquido de 289 mL/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 6.10.

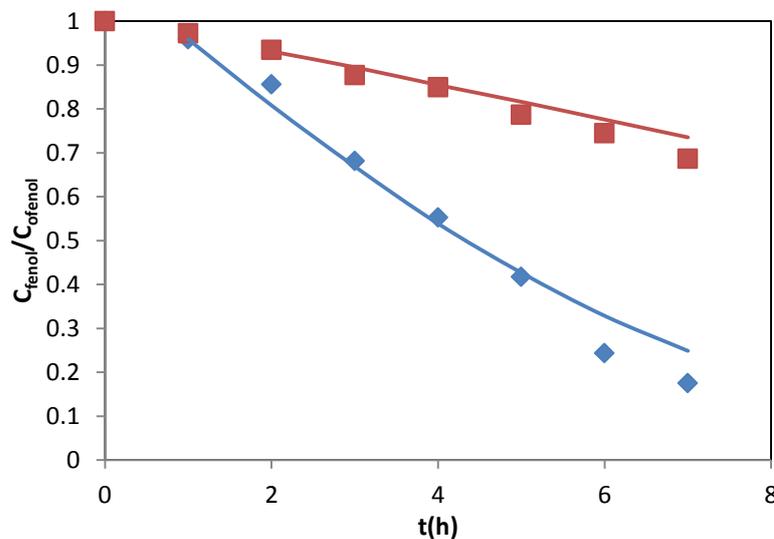


Fig. 6.10. Influencia de la temperatura en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (♦) 140 °C, (■) 110 °C. Líneas: ajuste al modelo propuesto.

La temperatura afecta considerablemente a la velocidad de reacción, de forma que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción drásticamente. Al cabo de siete horas de reacción a 140 °C se alcanza una conversión del 82%, mientras que a 110 °C es de un 31%.

En este caso, la temperatura afecta tanto a la hidrodinámica como a la constante cinética de la reacción. La retención dinámica de líquido y el coeficiente de transferencia de materia se ven afectados por la temperatura a través de su influencia en las propiedades físicas del fluido (viscosidad, densidad y coeficiente de difusión molecular). Las correlaciones obtenidas en el capítulo 5 para predecir la retención y el coeficiente de transferencia de materia se han obtenido a temperatura ambiente. Para extrapolar dichas variables a temperaturas mayores, se han aplicado dichas correlaciones pero teniendo en cuenta las propiedades del fluido a la

temperatura deseada. Al disminuir la temperatura la retención del líquido aumenta (Fig. 11a) y el coeficiente de transferencia de materia disminuye (Fig. 11b).

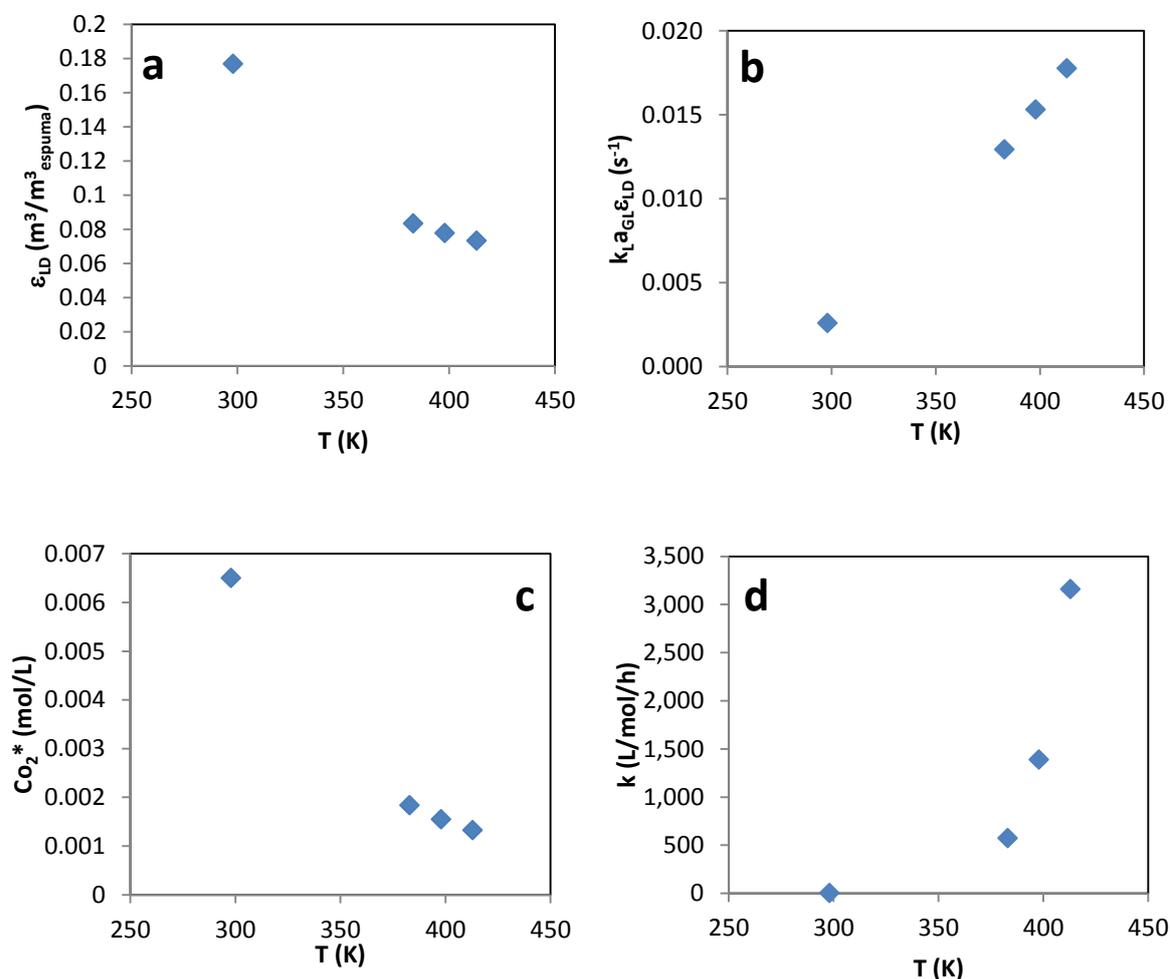


Fig. 6. 11. Influencia de la temperatura sobre distintas variables a 5 bar de oxígeno y $u_L=3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s: a) retención dinámica de líquido, b) coeficiente de transferencia de materia por volumen de reactor, c) concentración de oxígeno disuelto en el equilibrio y d) constante cinética.

Asimismo, la solubilidad del oxígeno depende de la temperatura a través de la constante de Henry, de forma que al disminuir la temperatura aumenta la solubilidad del oxígeno en agua (Fig. 11c), lo cual aumenta la velocidad de reacción, ya que en el modelo cinético obtenido en el capítulo 3 se ha visto que la velocidad de reacción depende de la concentración de oxígeno ($C_{O_2}^{0.5}$).

Sin embargo, de entre todos los parámetros que dependen de la temperatura, la constante cinética es la que presenta una mayor dependencia con respecto a la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius, Fig. 11d, (dependencia exponencial), luego los resultados obtenidos indican una influencia importante de la cinética de la reacción en la velocidad de reacción global observada.

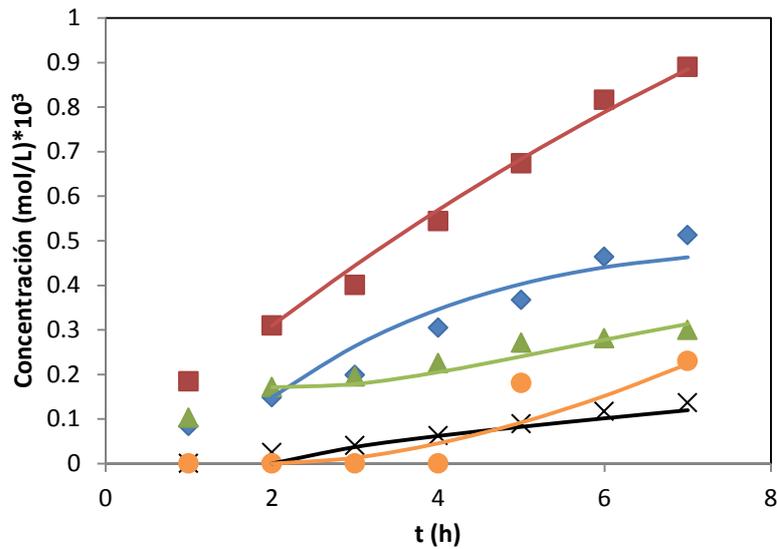


Fig. 6.12. Distribución de los productos de reacción en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico. Líneas: ajuste al mecanismo propuesto. Líneas: ajuste al modelo propuesto.

En la Fig. 6.12 no se observa ningún máximo de concentración para los productos obtenidos, lo cual indica que la temperatura influye en la cinética de oxidación de los intermedios de reacción, en comparación con los resultados obtenidos a 140 °C (Fig. 6.2).

El ajuste de los productos en base al esquema de reacción propuesto (Fig. 3.8) se ha realizado a partir de las dos horas de reacción puesto que al cabo de una hora la conversión de fenol es del 3% y a las dos horas es del 7%, es decir no existe prácticamente reacción en las dos primeras horas, luego el tiempo de inducción podría estar comprendido entre 1 y 2 horas de reacción. Este fenómeno es consistente con las observaciones realizadas durante los ensayos cinéticos, en las cuales se determinó que al disminuir la temperatura el tiempo de inducción aumenta. Aunque gráficamente no se observe, a la hora de realizar el ajuste teniendo en cuenta los datos obtenidos en la primera hora los resultados no son satisfactorios, mientras que prescindiendo de esos datos se obtienen un buen ajuste, con coeficientes de correlación próximos a la unidad, siendo en el peor de los casos 0.889 para el oxálico (Tabla 6.8).

La influencia de la temperatura también se puede observar en los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas (Tabla 6.7). Los valores de las constantes son inferiores en comparación con las constantes cinéticas aparentes obtenidas a 140 °C (Tabla 6.1).

Tabla 6.7. Valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.

Parámetro	k_i (h^{-1})
k_1	0.004
k_2	0.004
k_3	0.05
k_4	0.24
k_5	0.02
k_6	0.25
k_7	$3.7 \cdot 10^{-17}$
k_8	$2.6 \cdot 10^{-19}$
k_9	0.65
k_{10}	$2.0 \cdot 10^{-17}$

Tabla 6.8. Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste según el esquema de la Fig. 3.8, en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo, utilizando dos espumas cerámicas como lecho de relleno, a 110 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min.

Compuesto	r^2
Fenol	0.998
Hidroquinona	0.985
Catecol	0.999
p-benzoquinona	0.948
Ácido maleico	0.951
Ácido oxálico	0.996

6.1.5 Efecto de las espumas

Para conocer si la presencia del relleno mejora o no la velocidad de oxidación de fenol se han realizado dos experimentos: con relleno (dos espumas cerámicas de 40 ppi) y sin relleno, funcionando el reactor como una torre rociadora. Se han empleado las mismas condiciones de operación: 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.045 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), flujo de gas de 1 L/min de oxígeno y flujo de líquido de 289 mL/min.

Como se observa en la Fig. 6.13, el uso de espumas mejora la velocidad global de reacción observada con respecto a la torre rociadora, obteniendo una conversión al cabo de siete horas del 82%, frente al 56%.

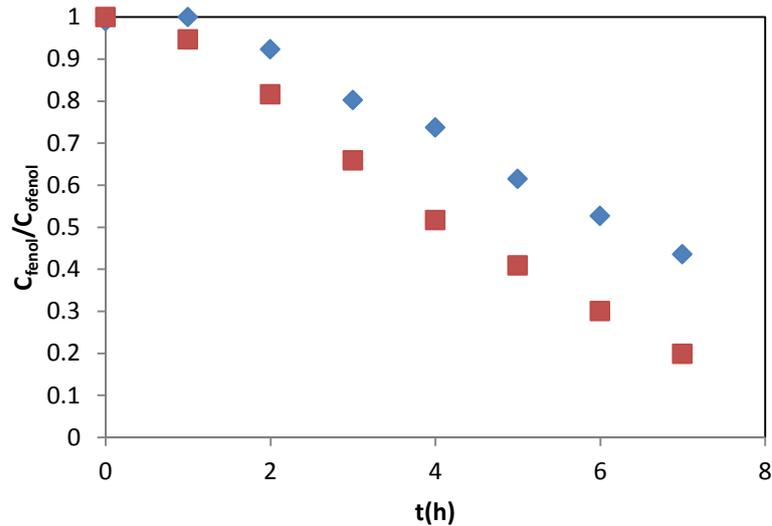


Fig. 6.13. Influencia del relleno en la oxidación homogénea de fenol en el reactor de goteo a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_L = 289$ mL/min. (♦) torre rociadora (sin lecho) v (■) espumas cerámicas de 40 ppi .

La presencia del lecho no sólo mejora la transferencia de materia, al proporcionar una mayor superficie externa para la transferencia gas-líquido en comparación con la torre rociadora, sino que también aumenta el tiempo de residencia al aumentar la retención dinámica de líquido, es decir que la presencia de las espumas afecta de forma positiva a los dos términos de la velocidad global de reacción (transferencia de materia y reacción), por lo que los resultados obtenidos son los esperados.

6.1.6 Modelización

La modelización de los reactores de lecho fijo de goteo se ha realizado planteando y resolviendo de los balances de materia y energía mecánica.

En el presente trabajo, todos los experimentos se han llevado a cabo en condiciones isotérmicas. Este hecho se ha comprobado experimentalmente midiendo la temperatura en la parte superior e inferior del reactor, observando una diferencia máxima de temperatura de 6 °C. Esta variación es muy pequeña pudiendo suponer condiciones isotérmicas, y por tanto las velocidades superficiales de ambos fluidos, así como la constante cinética de la reacción, los coeficientes de transferencia de materia, la retención de líquido dinámica, la constante de Henry son constantes a lo largo del reactor.

La oxidación catalítica de fenol tiene lugar en fase líquida, luego para que tenga lugar la reacción el oxígeno en primer lugar debe de disolverse, difundir y reaccionar con el fenol en la fase líquida. Por tanto, en la velocidad global de reacción hay tres factores que hay que considerar: lo que ocurre en la película gaseosa, en la película líquida y en el cuerpo principal del líquido (Fig. 6.14).

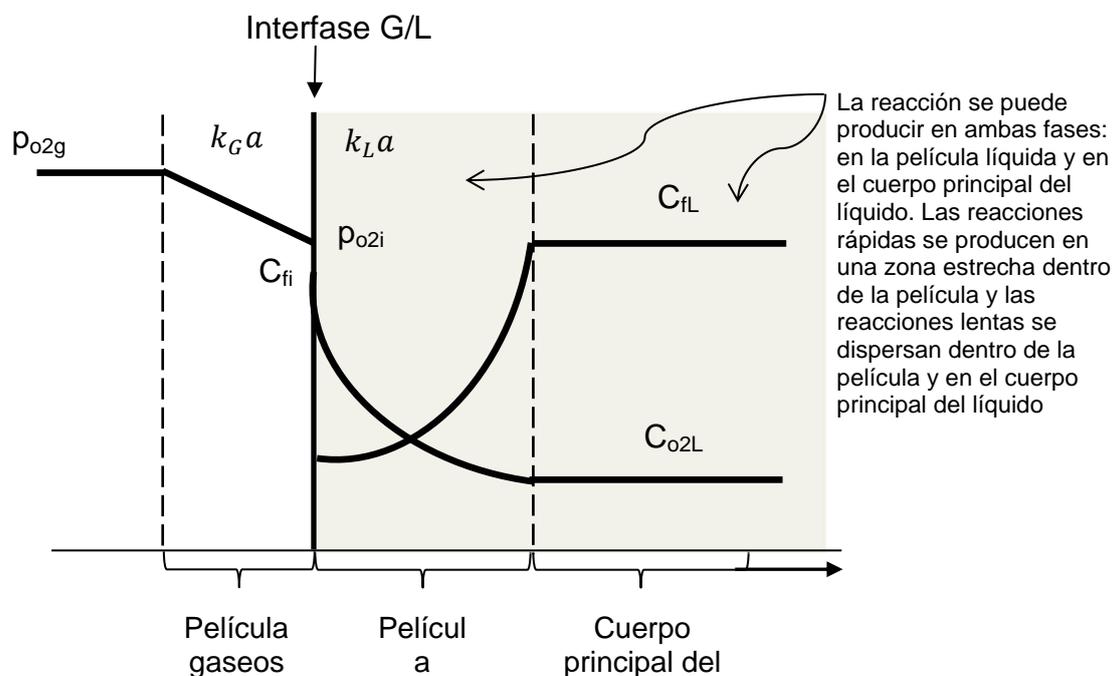


Fig. 6.14. Resistencias presentes para la reacción en fase líquida, basándose en la teoría de las dos películas (Levenspiel, 2004).

En los experimentos realizados se ha utilizado oxígeno puro como fase gas por lo que no existen gradientes de concentración en la fase gas y por tanto la resistencia debida a la transferencia de materia del lado del gas es cero. Asimismo, como se ha comentado anteriormente, no se ha observado caída de presión a lo largo del reactor; por tanto, la concentración de oxígeno disuelto en la interfase es constante.

En la Fig. 6.15 se muestra de forma esquemática el diagrama de bloques del modelo. Como se puede observar el oxígeno entra y sale de forma continua, mientras que el líquido circula en discontinuo, es decir sin entrada ni salida.

El modelo se basa en el planteamiento de los balances de materia, al oxígeno disuelto y al fenol, separadamente a cada unidad, es decir al reactor y al separador de fases.

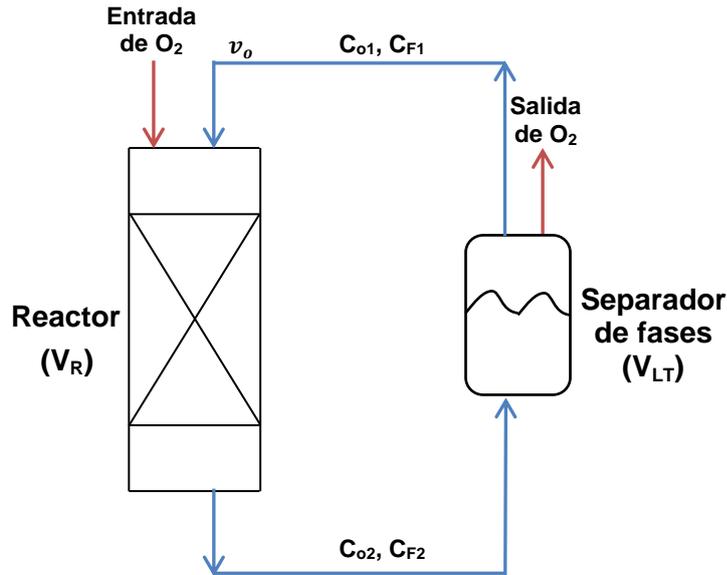


Fig. 6.15. Diagrama de bloques del modelo reactor discontinuo de lecho fijo de goteo: reactor y separador de fases.

Como se ha indicado en el apartado 2.4.1 el dispositivo experimental cuenta con un sistema de refrigeración a la salida del reactor. Para conocer su capacidad de refrigeración se ha medido la temperatura en el interior del separador de fases, siendo de 60 °C en los experimentos llevados a cabo a una temperatura de reacción de 140 °C (los de mayor temperatura). Este valor es suficientemente bajo como para poder suponer que la reacción sólo tiene lugar en el interior del reactor. El separador de fases se modelizará como un recipiente en mezcla perfecta sin reacción en estado no estacionario.

La modelización rigurosa del reactor implica resolver un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales para determinar la evolución con el tiempo de los gradientes de concentración a lo largo del lecho. Sin embargo, dado el elevado flujo a través del lecho, ya que se opera en discontinuo con recirculación total de líquido, la conversión por pasada es muy baja. Así, la variación de la concentración entre la entrada y la salida del reactor es muy pequeña, ya que solamente hay variación efectiva en función del tiempo. Por tanto, los términos de flujo convectivo y dispersión axial del modelo riguroso del reactor son despreciables y el reactor se encuentra en mezcla perfecta en estado no estacionario. Los balances de materia se han realizado de acuerdo con la nomenclatura de la Fig. 6.15, obteniendo:

➤ Balance de materia al reactor

- Balance al oxígeno disuelto:

$$V_R \varepsilon_L \frac{dC_{O_2}}{dt} = k_L a V_R E (C_{O_i} - C_{O_2}) + \varepsilon_L V_R b (r_{fenol})_{VL} + v_o (C_{O_1} - C_{O_2}) \quad [6.1]$$

- Balance al fenol:

$$V_R \varepsilon_L \frac{dC_{F_2}}{dt} = \varepsilon_L V_R (r_{fenol})_{VL} + v_o (C_{F_1} - C_{F_2}) \quad [6.2]$$

➤ Balance de materia al separador de fases

- Balance al oxígeno disuelto:

$$V_{LT} \frac{dC_{O_1}}{dt} = v_o (C_{O_2} - C_{O_1}) \quad [6.3]$$

- Balance al fenol:

$$V_{LT} \frac{dC_{F_1}}{dt} = v_o (C_{F_2} - C_{F_1}) \quad [6.4]$$

donde V_R es el volumen del reactor, V_{LT} el volumen del separador de fases, v_o el flujo volumétrico de líquido, ε_L la retención total de líquido ($\varepsilon_{LD} + \varepsilon_{LS}$), C_{O_i} la concentración de oxígeno disuelto en la interfase gas-líquido (calculada a través de la ley de Henry), b el coeficiente estequiométrico de la reacción, C_o la concentración de oxígeno disuelto, C_F la concentración de fenol, los subíndices 1 y 2 hacen referencia a la entrada y salida del reactor, respectivamente y E el factor de mejora de la transferencia de materia en película líquida.

Hay que tener en cuenta que la transferencia de oxígeno es mayor cuando la reacción ocurre dentro de la película líquida que en el caso de la transferencia de materia sin reacción. Por ello, en el término de la ecuación 6.1 correspondiente a la transferencia de materia se introduce el factor de mejora (E), que representa el cociente entre la velocidad de transferencia de materia con reacción química y la velocidad de transferencia de materia sin reacción. El valor de E es mayor o igual que la unidad y el cálculo del mismo depende de las propiedades físicas del sistema y de la velocidad de reacción. Para una reacción con cinética de orden 1 respecto de ambos reactivos, se correlaciona en función de E_i (factor de mejora para una reacción infinitamente rápida), y el módulo de Hatta (M_H), que representa la conversión máxima posible en la capa límite comparada con el transporte máximo por

difusión a través de la capa límite. Para reacciones muy lentas $M_H < 0.02$, para reacciones lentas $0.02 < M_H < 0.3$, para reacciones intermedias $0.3 < M_H < 2$ y para reacciones rápidas y muy rápidas $M_H > 2$ (Levenspiel, 2004).

La modelización del reactor de goteo se basa en la resolución simultánea de las ecuaciones 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4, junto con la ecuación cinética obtenida en el capítulo 3 y las ecuaciones obtenidas en el capítulo 5 para predecir la hidrodinámica y la transferencia de materia, que se resumen a continuación.

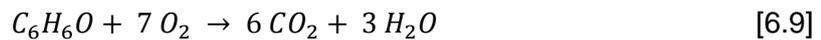
$$(r_{fenol})_{VL} = -9.13 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{8997}{T}\right) C_{fenol} C_{Cu}^{0.5} C_{O_2}^{0.5} \quad [6.5]$$

$$\varepsilon_{LD} = 11.2 Re_L^{0.27} Ga^{-0.42} \quad [6.6]$$

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{LD} + \varepsilon_{LS} \quad [6.7]$$

$$\frac{k_L a}{D_L} = 4.5 \left(\frac{u_L \rho_L}{\mu_L}\right)^{1.15} (Sc_L)^{0.5} \quad [6.8]$$

A la hora de resolver el sistema de ecuaciones es necesario conocer el coeficiente estequiométrico (b); si la oxidación de fenol fuese completa el coeficiente estequiométrico sería b=7, tal como indica la siguiente reacción:



Los resultados de las Figs. 6.2, 6.6, 6.9 y 6.12 indican que la oxidación de fenol no es completa, ya que las concentraciones de los intermedios de reacción al cabo de siete horas no son cero. Sin embargo, el coeficiente estequiométrico se puede calcular fácilmente a partir de los valores experimentales de la DQO. Por definición, el coeficiente estequiométrico es el cociente entre los moles de O₂ consumidos y los moles de fenol reaccionados ($mol_{O_2 \text{ consumidos}}/mol_{fenol \text{ reaccionado}}$), los moles de O₂ consumidos se pueden calcular como la diferencia entre la DQO inicial (fenol alimentado) y la DQO del fenol en un tiempo determinado y los moles de fenol reaccionados corresponde al producto de la concentración inicial de fenol y la conversión alcanzada en un tiempo determinado:

$$b = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{fenol}}{C_{O_{fenol}} \cdot x_{fenol}} \quad [6.10]$$

El coeficiente estequiométrico obtenido mediante la ecuación 6.10 resulta ser muy similar para todos los ensayos realizados, por lo que para la modelización del reactor se considera un valor fijo de 2.38.

6.1.7 Validación del modelo propuesto

Como se ha comentado anteriormente la modelización del reactor de goteo se basa en la resolución simultánea de las ecuaciones 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4, junto con las ecuaciones 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.10 y las condiciones iniciales para el oxígeno disuelto y el fenol a tiempo 0. La resolución de las ecuaciones se ha realizado con MatLab (R2011a) empleando la función *ode15s* para resolver las ecuaciones diferenciales. Los cálculos se ha introducido en un archivo M.

Las propiedades del líquido se han calculado a una temperatura media de 143°C, ya que existe una diferencia de + 6°C entre la temperatura superior e inferior del reactor, como ya se ha comentado.

En el reactor de goteo el contacto entre la fase líquida y la fase gaseosa se produce de forma continua durante un pequeño periodo de tiempo, por tanto a la salida del reactor es probable que la fase gaseosa no llega a saturarse de agua, además no hay que olvidar que la fase gaseosa circula de forma continua, por lo que a la entrada del reactor siempre existe oxígeno puro. Por ello, a la hora de calcular la concentración de oxígeno disuelto en la interfase mediante la ley de Henry se ha despreciado el efecto la presión de vapor del agua, de forma que la presión de operación es la presión del oxígeno.

Según se ha descrito en el apartado 1.5.3.1, a la hora de iniciar los experimentos se ha utilizado nitrógeno puro hasta llegar a alcanzar las condiciones de operación, luego el oxígeno disuelto que hay en la disolución debido al contacto con el oxígeno ambiente se consume debido a la reacción que tiene lugar mientras se alcanza la temperatura de reacción, sin que exista un nuevo aporte de oxígeno. Por tanto, la concentración de oxígeno disuelto al inicio de la reacción ($t=0$) es nula.

Por otro lado, V_R es el volumen del reactor que corresponde con el volumen de lecho y V_{LT} es el volumen de líquido en el separador de fases. Éste último se ha determinado

experimentalmente, resultando ser un volumen de 0.5 L al que habría que restar el volumen de líquido en el reactor ($V_{R\epsilon_{LD}}$), que depende de las condiciones experimentales.

Como se ha visto en el capítulo 3, la oxidación catalítica de fenol en ausencia de transferencia de materia parece ser una reacción más bien lenta, ya que para oxidar completamente al fenol hace falta un tiempo de reacción de al menos 3 h. De esta forma, si la reacción es lenta en comparación con la transferencia de materia, no tiene lugar de forma efectiva reacción en la película líquida, y por tanto la reacción no es capaz de acelerar la transferencia de materia y el factor de mejora, $E = 1$ (Levenspiel, 2004).

El modelo se ha empleado para simular todos los experimentos de reacción llevados a cabo con las espumas cerámicas sin ajustar ningún parámetro. Los resultados de las simulaciones se han representado como líneas en las Figs. 6.5, 6.8, y 6.10. Por otro lado, en la Fig. 6.16 se puede evaluar la idoneidad del modelo en función de la conversión de fenol para todos los experimentos. Se observa como el modelo propuesto es capaz de predecir los resultados experimentales cometiendo un error máximo de entorno al 20%.

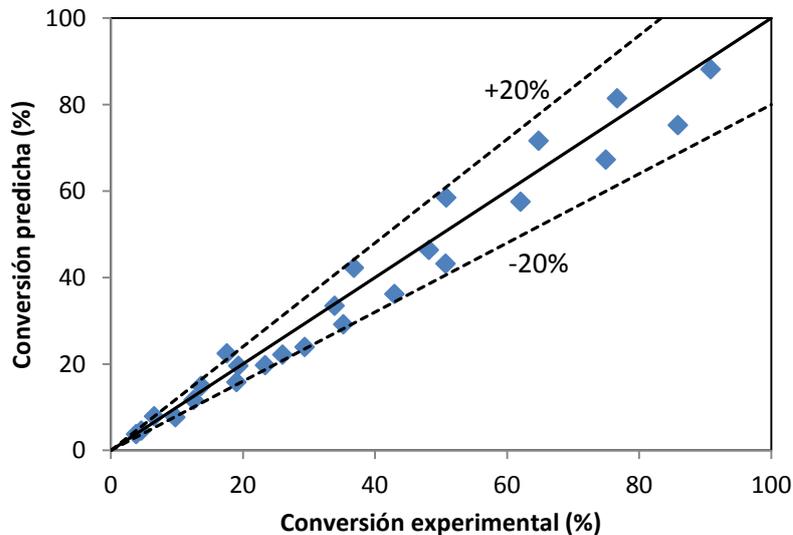


Fig. 6.16. Representación de la conversión predicha por el modelo frente a la obtenida experimentalmente, para la oxidación catalítica de fenol en el reactor de goteo con recirculación total de líquido.

Mediante la resolución del sistema de ecuaciones se obtiene la concentración de oxígeno disuelto en la fase global líquida para cada experimento. Los resultados muestran que C_{O_1} y C_{O_2} son prácticamente iguales, y lo mismo ocurre con C_{F_1} y C_{F_2} , por lo que el término de la ecuación 6.2, correspondiente a la diferencia entre C_{O_1} y C_{O_2} , se puede despreciar, de forma que la velocidad global de reacción depende del término de la transferencia de materia y del término de la reacción.

Para determinar la contribución relativa de la transferencia de materia de oxígeno en la velocidad de reacción global observada, se ha linealizado la ecuación cinética ya que la concentración de oxígeno afecta con un orden 0.5 y además los resultados obtenidos de las simulaciones indican que la variación de la concentración de oxígeno con el tiempo es muy pequeña, y por tanto su concentración se puede considerar constante.

La velocidad de la reacción global (ecuación 6.1) viene dada por volumen de líquido y éste varía para cada experimento debido a la variación en la retención de líquido, por ello para realizar una mejor comparación se ha utilizado la velocidad de reacción por volumen de reactor, ya que éste es el mismo en todos los experimentos.

Una vez linealizado el término de la ecuación cinética, la velocidad de reacción global se obtiene fácilmente como suma de dos etapas lineales en serie:

$$-\frac{1}{V_R} \frac{dN_{O_2}}{dt} = k_L a (C_{O_i} - C_{O_2}) \quad [6.11]$$

$$-\frac{1}{V_R} \frac{dN_{O_2}}{dt} = b(r_{fenol})_{VL} \varepsilon_L = bk\varepsilon_L C_{F_2} C_{Cu}^{0.5} C_{O_2}^{0.5} \approx \frac{bk\varepsilon_L C_{F_2} C_{Cu}^{0.5}}{C_{O_2}^{0.5}} C_{O_2} \quad [6.12]$$

$$(-r_{O_2})_{VR} = \frac{C_{O_i}}{\frac{1}{k_L a} + \frac{C_{O_2}^{0.5}}{bk\varepsilon_L C_{Cu}^{0.5} C_{F_2}}} \quad [6.13]$$

El porcentaje de la resistencia debida a la transferencia de materia (primer término del denominador de la ecuación 6.13) y a la reacción (segundo término del denominador de la ecuación 6.13), con respecto a la total (suma de ambos), se han calculado para cada experimento (Tabla 6.9).

En el estudio de la influencia de la velocidad superficial del líquido se observa que al aumentar la velocidad, el término relativo a la transferencia de materia pasa del 87% al 21% (Tabla 6.9). Esta variable afecta tanto a la transferencia de materia, a través del coeficiente, como a la reacción, a través de la retención dinámica de líquido (ecuación 6.13). Sin embargo, al aumentar la velocidad de líquido la retención total de líquido pasa de 0.20 a 0.22, mientras que el coeficiente de transferencia de materia pasa de 0.0034 a 0.018 s⁻¹, es decir aumenta unas cinco veces, por lo que la variación de dicha variable afecta principalmente a la transferencia de materia. Los resultados obtenidos son lógicos puesto que al aumentar la velocidad superficial se favorece la transferencia de materia disminuyendo su porcentaje de resistencia.

Tabla 6.9. Resistencias relativas a la transferencia de materia y a la reacción al cabo de 5 h, en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando con recirculación total de líquido.

Experimento		Resistencia transferencia de materia (%)	Resistencia reacción (%)	$(-r_{O_2})_{VR}$ (mol/h)
Velocidad superficial	$u_L=9 \cdot 10^{-4}$ m/s	87	13	$1.4 \cdot 10^{-2}$
	$u_L=3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s	21	79	$1.8 \cdot 10^{-2}$
Concentración de Cu(II)	$4 \cdot 10^{-4}$ mol/L	21	79	$1.8 \cdot 10^{-2}$
	$9 \cdot 10^{-4}$ mol/L	25	75	$2.1 \cdot 10^{-2}$
Temperatura	110 °C	11	89	$7 \cdot 10^{-3}$
	140 °C	21	79	$1.8 \cdot 10^{-2}$

En cuanto al estudio de la influencia de la concentración de cobre se observa que al aumentar la concentración disminuye la resistencia debida a la reacción, pasando del 79 al 75%. En cuanto a la velocidad global de la reacción se observa que al aumentar la concentración aumenta la velocidad. Estos resultados son congruentes con los resultados experimentales obtenidos, en los que, como se ha comentado, al aumentar la concentración de cobre aumenta la conversión de fenol. Asimismo, dicha variable sólo afecta al término de reacción, lo cual se refleja en una disminución de su peso con respecto a la velocidad global al aumentar su concentración.

Por último, en el estudio de la influencia de la temperatura se observa que al aumentar la temperatura se favorece más la reacción que la transferencia de materia, ya que la resistencia disminuye, pasando del 89 al 79%, lo cual es lógico puesto que la temperatura afecta a la constante cinética de forma exponencial, lo cual también se ve reflejado en el aumento en la velocidad global de la reacción.

6.2 Reactor continuo de lecho fijo de goteo con recirculación

La forma de operar en continuo con recirculación se muestra de forma esquemática en la Fig. 6.17.

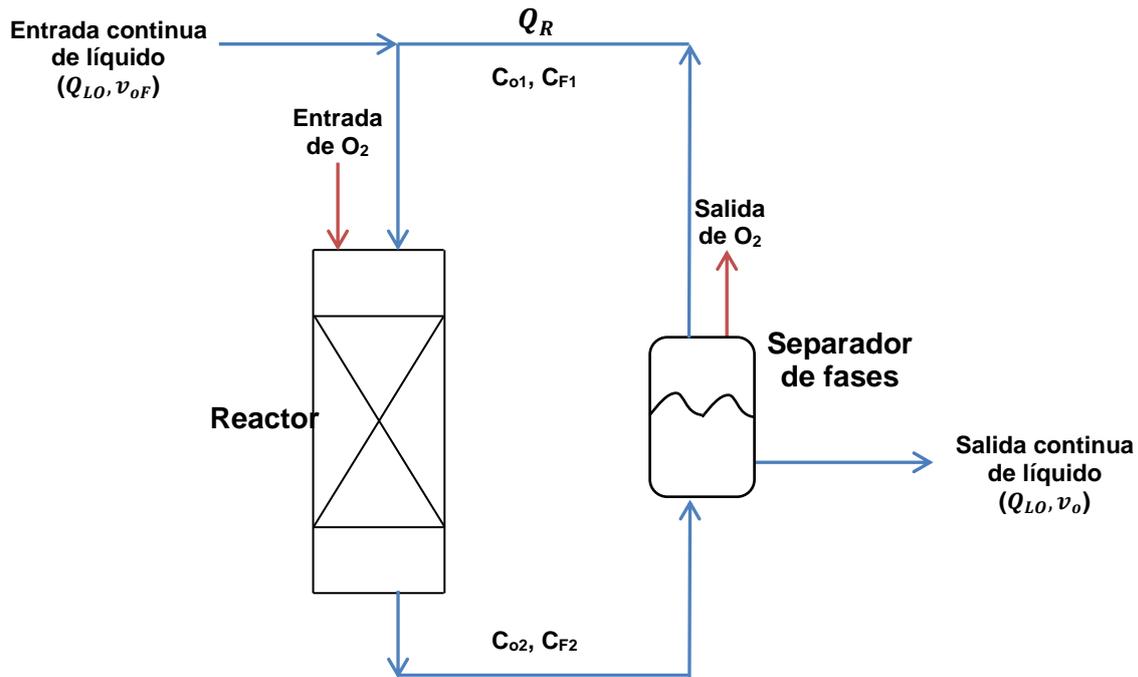


Fig. 6.17. Diagrama de bloques del modelo reactor continuo de lecho fijo de goteo con recirculación: reactor y separador de fases.

Al igual que en el caso anterior el gas circula de forma continua, sin embargo existe una entrada y salida continua de líquido, por lo que el sistema alcanza un estado estacionario. Como consecuencia, ante cualquier cambio en algún parámetro de operación hay que esperar un determinado tiempo antes de tomar muestra para asegurarse de que se haya alcanzado el estado estacionario.

Los experimentos se han llevado a cabo con diferentes relaciones de recirculación ($R = Q_R/Q_{LO}$) comprendidas entre 6 y 61, con la finalidad de estudiar la influencia de la hidrodinámica y el tiempo de residencia en la velocidad global de la reacción. Asimismo, se ha estudiado la influencia de la concentración del cobre, la temperatura y el tipo de relleno.

6.2.1 Influencia de la hidrodinámica

La influencia del coeficiente de transferencia de materia y la retención dinámica de líquido en la oxidación de fenol se ha estudiado variando el caudal de recirculación del líquido en el intervalo 61-280 mL/min.

El resto de las condiciones de operación se han mantenido constantes; 140 °C, 5 bar, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 y $Q_{O_2}=1$ L/min, incluido el flujo de líquido de entrada, $Q_{LO}=9.33$ mL/min.

En la (Fig. 6.18) se observa que al aumentar la velocidad superficial de líquido aumenta la conversión. Ello se explica por un aumento del coeficiente de transferencia de materia y también de la retención dinámica de líquido. Esta última tiene el efecto de hacer aumentar el tiempo de residencia en el reactor. En este caso la velocidad superficial afecta a los dos términos de la velocidad global, el término correspondiente a la velocidad de la transferencia de materia y a la velocidad debida a la reacción, con lo que no es posible conocer a priori si alguna de las resistencias es importante.

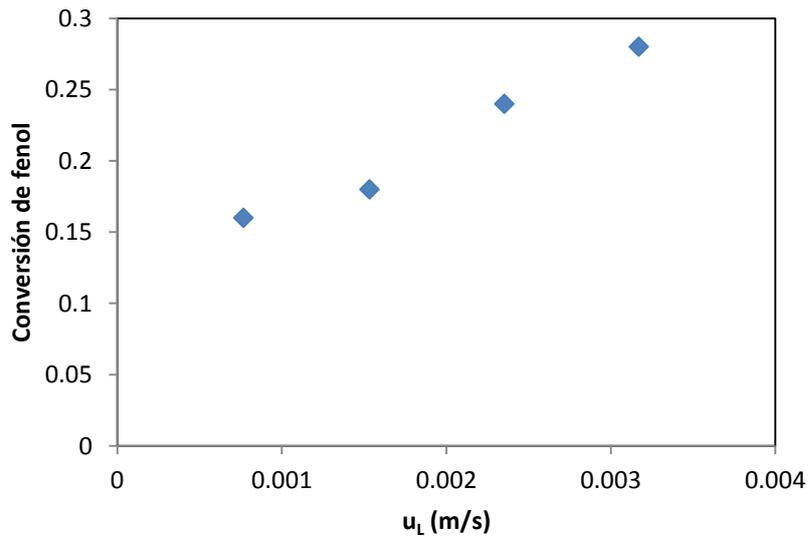


Fig. 6.18. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la conversión de fenol para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_{L_0} = 9.33$ mL/min.

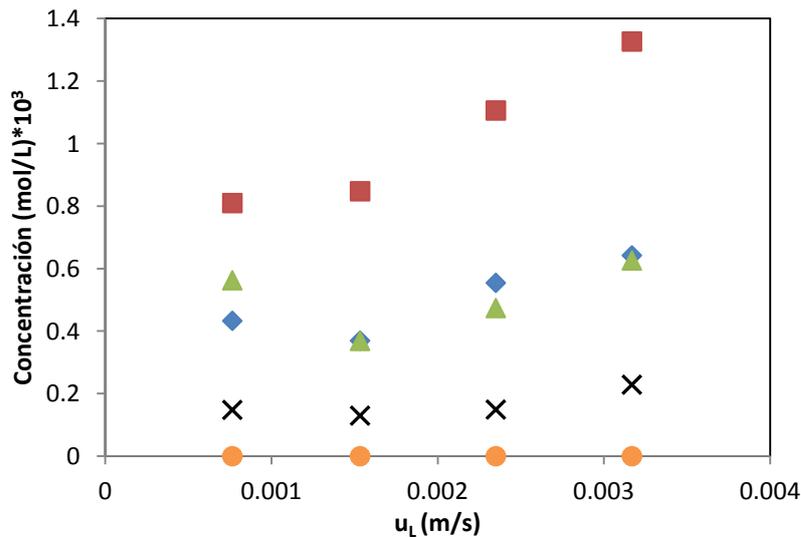


Fig. 6.19. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_{L_0} = 9.33$ mL/min, (◆) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico.

La velocidad superficial del líquido no sólo afecta a la conversión de fenol, sino que también afecta a la distribución de los productos de reacción obtenidos (Fig. 6.19), de forma que al aumentar la velocidad superficial aumenta la concentración de los productos de reacción obtenidos: hidroquinona, catecol, p-benzoquinona y ácido maleico. En este caso no se ha observado la formación de ácido oxálico.

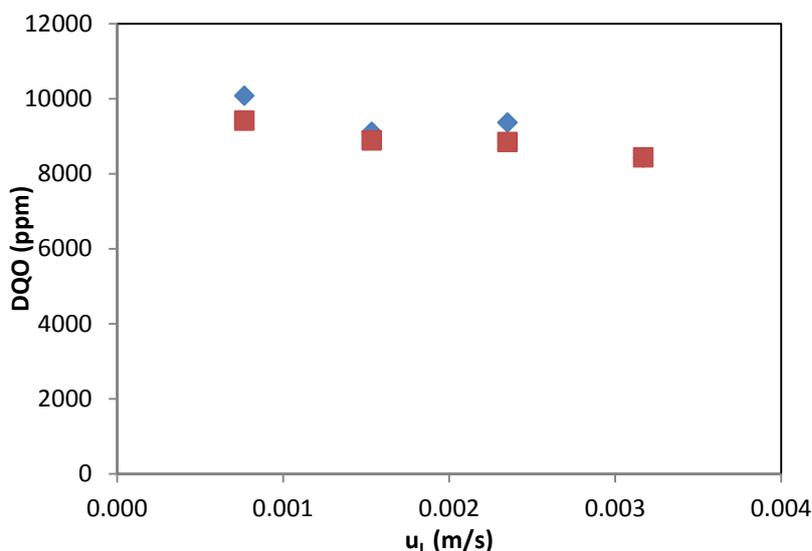


Fig. 6.20. Influencia de la velocidad superficial de líquido en la DQO para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante), $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno y $Q_{L0} = 9.33$ mL/min, (◆) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.

Con respecto a la DQO, en la Fig. 6.20 se observa que la DQO experimental y la DQO teórica prácticamente coinciden, lo cual significa que la formación del polímero es prácticamente nula. Esto se debe a que la conversión de fenol en el reactor se ha mantenido baja en estos ensayos. Asimismo, al aumentar la velocidad superficial aumenta la conversión en términos de DQO, a $7.6 \cdot 10^{-4}$ m/s la conversión es del 8% mientras que a $3.2 \cdot 10^{-3}$ m/s la conversión es del 23%.

6.2.2 Influencia del tiempo de residencia

Los experimentos se han llevado a cabo a 140 °C, 5 bar, $Q_{L0} = 9.33$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 y $Q_{O_2} = 1$ L/min. En este caso para evaluar la influencia del tiempo de residencia el flujo de líquido que entra se ha variado entre 4.7 y 14 mL/min. El flujo de recirculación también se ha variado (275-285 mL/min) de forma que en todos los

experimentos el caudal de entrada al lecho sea el mismo y como consecuencia no se alteren las condiciones hidrodinámicas del interior del reactor, que afectarían a la transferencia de materia y la retención de líquido, tal como se ha comentado en el apartado anterior. El tiempo medio de residencia de líquido en el reactor viene dado por la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{V_L}{Q_{LO}} = \frac{V_R \epsilon_{LD}}{Q_{LO}} \quad [6.14]$$

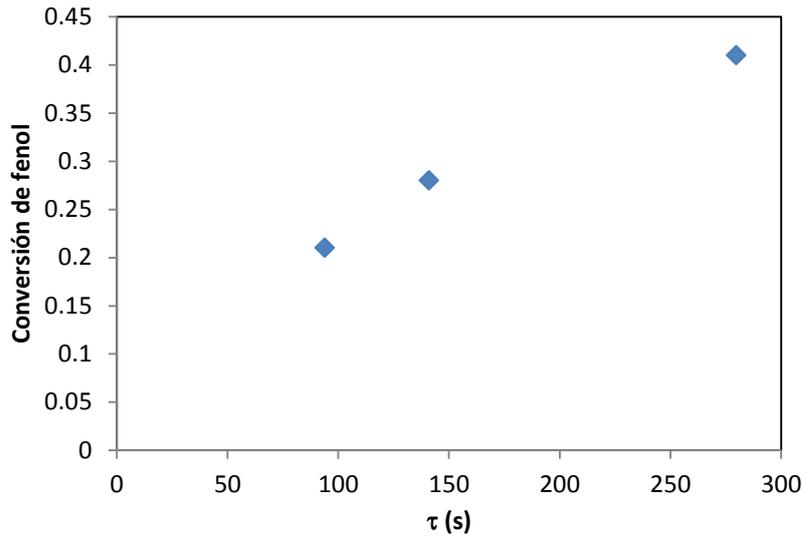


Fig. 6.21. Influencia del tiempo de residencia en la conversión de fenol para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno.

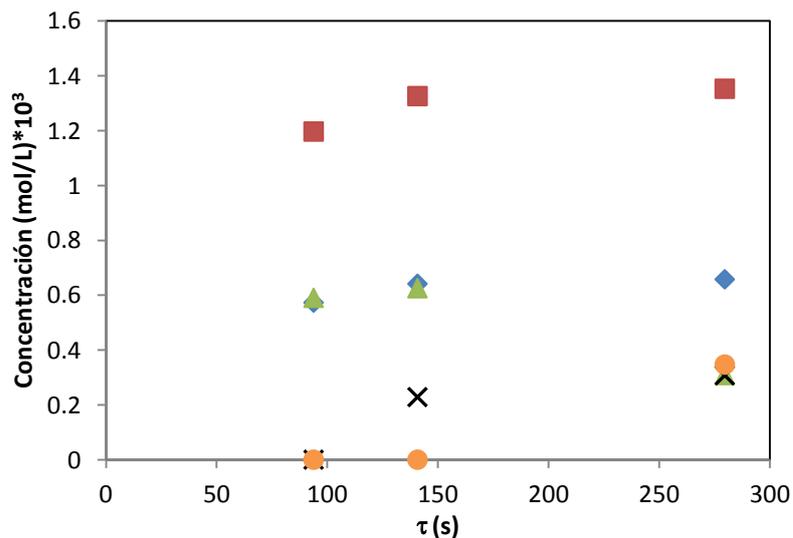


Fig. 6.22. Influencia del tiempo de residencia en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico.

El tiempo de residencia es una variable que afecta únicamente a la velocidad de reacción, de forma que al aumentar el tiempo de residencia aumenta la conversión de fenol (Fig. 6.21), alcanzándose una conversión del 41% a un tiempo de residencia de 280 s.

La distribución de los productos de reacción también se ve afectada por el tiempo de residencia (Fig. 6.22), es decir, al aumentar el tiempo de residencia aumenta la concentración de los productos obtenidos. A diferencia del estudio de la influencia de la velocidad superficial a 289 s se observa la formación del ácido oxálico.

La conversión en términos de DQO aumenta al aumentar el tiempo de residencia, a 94 s la conversión es del 8%, mientras que a 289 s es del 26%. La DQO obtenida experimentalmente y la DQO teórica coinciden a tiempos de residencia bajos, mientras que a 289 s la discrepancia entre ambas es mayor (Fig. 6.23), debido a la formación del polímero.

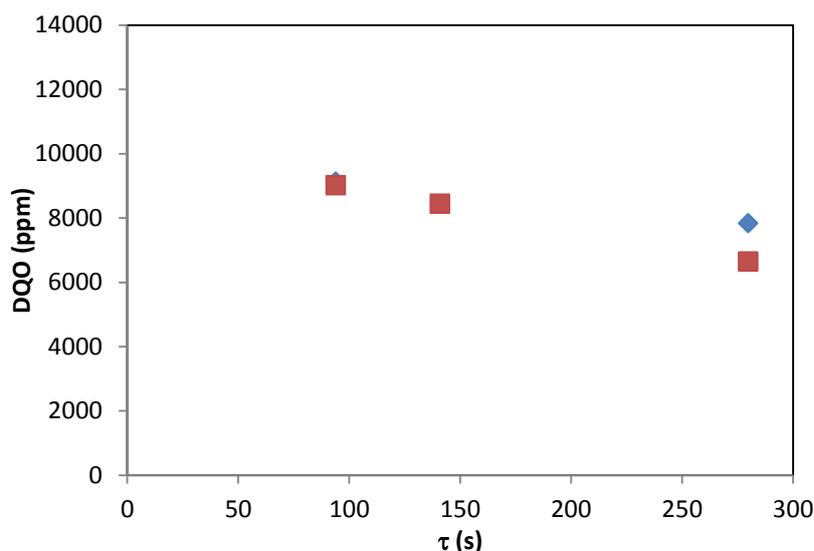


Fig. 6.23. Influencia del tiempo de residencia en la DQO para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2} = 1$ L/min de oxígeno, (◆) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.

6.2.3 Influencia de la concentración de cobre

Con la finalidad de estudiar la influencia de la concentración de cobre en la oxidación de fenol se han realizado dos experimentos con distinta concentración de cobre, $4 \cdot 10^{-4}$ y $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L. El resto de condiciones han sido constantes: 140 °C, 5 bar, $Q_{LO} = 9.33$ mL/min, $Q_R = 280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 y $Q_{O_2} = 1$ L/min.

Los resultados (Tabla 6.10) indican que al aumentar la concentración de cobre aumentan la conversión de fenol y la conversión en términos de DQO. Asimismo, no se ha observado ninguna discrepancia entre la DQO experimental y la teórica.

Tabla 6.10. Resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la concentración de cobre en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, pH 4 (constante) y $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno.

Concentración de cobre (mol/L)	Conversión de fenol	Conversión DQO (%)
$4 \cdot 10^{-4}$	0.28	23
$9 \cdot 10^{-4}$	0.33	27

En cuanto a los productos de reacción, al aumentar la concentración aumenta la concentración de los mismos. El ácido oxálico únicamente se forma en el experimento realizado con $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II).

6.2.4 Influencia de la temperatura

En este estudio la temperatura se ha variado entre 110 y 140 °C, manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes: 5 bar, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.045 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 y $Q_{O_2}=1$ L/min.

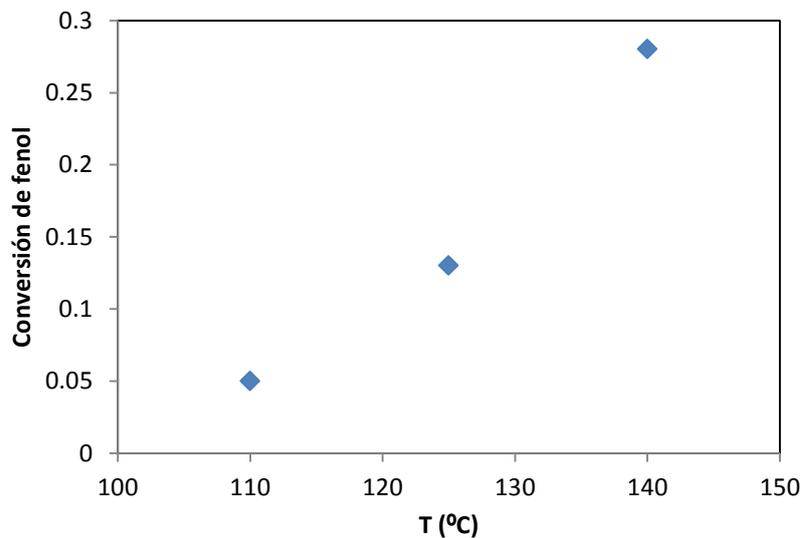


Fig. 6.24. Influencia de la temperatura en la conversión de fenol para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 5 bar de oxígeno, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno.

La conversión de fenol aumenta considerablemente al aumentar la temperatura (Fig. 6.24), a 110 °C se alcanza una conversión del 5%, mientras que a 140 °C la conversión alcanzada es del 28%. La temperatura afecta tanto a la hidrodinámica, al aumentar la temperatura aumenta el coeficiente de transferencia de materia y disminuye la retención dinámica, como a la constante cinética a través de la ecuación de Arrhenius.

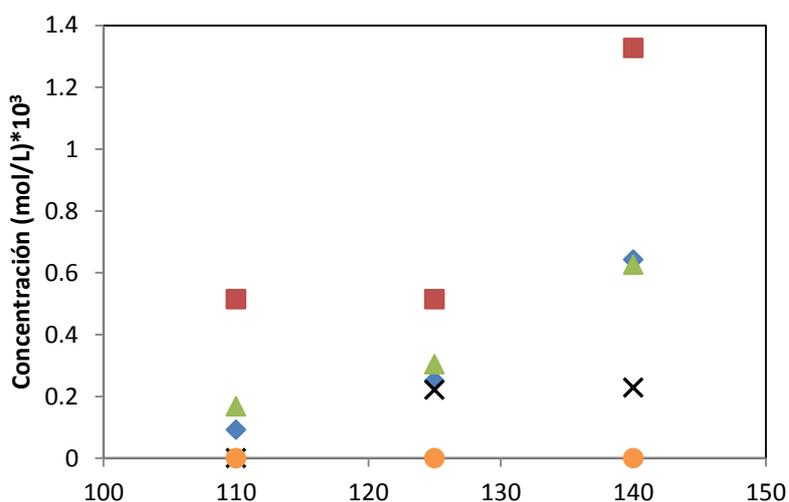


Fig. 6.25. Influencia de la temperatura en la distribución de los productos de reacción obtenidos en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 5 bar de oxígeno, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno, (♦) hidroquinona, (■) catecol, (▲) p-benzoquinona, (×) ácido maleico y (●) ácido oxálico.

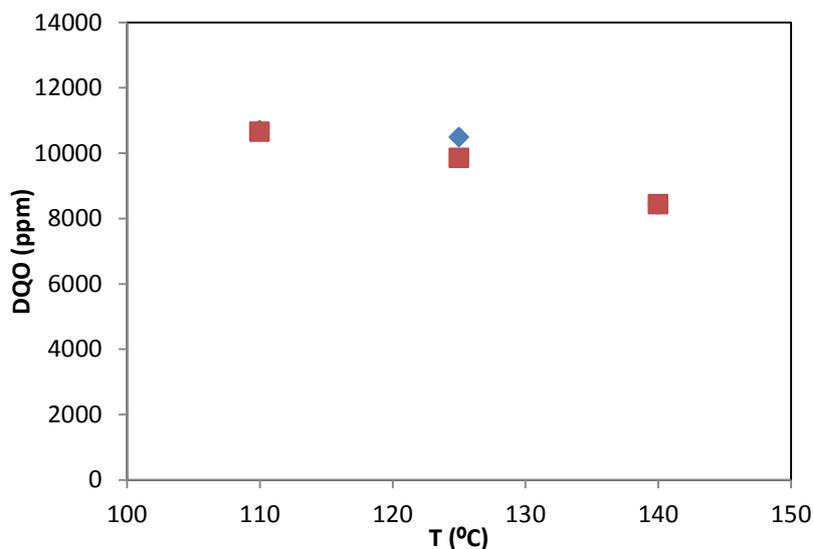


Fig. 6.26. Influencia de la temperatura en la DQO para la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 5 bar de oxígeno, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, $Q_R=280$ mL/min, 0.047 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y $Q_{O_2}=1$ L/min de oxígeno, (♦) DQO total experimental y (■) DQO teórica correspondiente al fenol y los intermedios de reacción analizados por HPLC.

La temperatura influye positivamente en la distribución de los productos de reacción, es decir, al aumentar la temperatura aumenta la concentración de los mismos, como puede observarse en la Fig. 6.25. En ninguno de los experimentos se forma oxálico.

Asimismo, la conversión en términos de DQO aumenta al aumentar la temperatura, a 110 °C la conversión es pequeña (3%) mientras que a 140 °C se logra una conversión del 23% (Fig. 6.26).

6.2.5 Influencia del tipo de relleno

En este apartado, se propone comparar las espumas con una torre rociadora (sin lecho) y con un lecho de relleno convencional formado por partículas esféricas. Los experimentos para ambos lechos se han llevado a cabo variando el caudal de recirculación ($Q_R=280$ mL/min y $Q_R=61$ mL/min), mientras que para la torre rociadora se ha utilizado un único caudal de recirculación ($Q_R=280$ mL/min). El resto de condiciones de operación se han mantenido constantes: 140 °C, 5 bar, $Q_{LO}=9.33$ mL/min, 0.045 mol/L de fenol, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cu(II), pH 4 y $Q_{O_2}=1$ L/min.

Las partículas esféricas seleccionadas son de vidrio y tienen un diámetro de 3 mm, que es similar al tamaño de partícula empleado en reactores de lecho fijo de goteo. Este tamaño es suficientemente pequeño como para minimizar la formación de canales preferenciales en las inmediaciones de la pared del reactor, donde la porosidad es mayor. Así para relaciones del diámetro de reactor al diámetro de partícula $D/d_p > 15$, el efecto es menor del 1% (Ranade et al., 2011); en este caso, se obtiene $D/d_p = 16$.

La densidad aparente y la porosidad del lecho de esferas se han determinado experimentalmente en una probeta de 5 cm de diámetro (mismo diámetro que el reactor). Los resultados se muestran en la Tabla 6.11. El área específica de las esferas se ha calculado mediante la siguiente ecuación (Wammes et al., 1991b):

$$a_s = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad [6.15]$$

donde a_s es el área específica (m^2/m^3), ε es la porosidad del lecho y d_p es el diámetro de partícula (m).

Tabla 6.11. Propiedades de las esferas de vidrio de 3 mm de diámetro.

Densidad aparente (kg/m ³)	Porosidad	Área específica (m ² /m ³)
1546	0.38	1240

A la hora de comparar las espumas con las esferas de vidrio hay que tener en cuenta que son geometrías totalmente distintas, presentando distintas porosidades y áreas específicas, lo que se traduce en distintos valores de la retención dinámica de líquido, caída de presión y distintos coeficientes de transferencia de materia. En este caso, y debido a las limitaciones técnicas del equipo, la comparación se ha realizado empleando un lecho de esferas de igual altura a los lechos de espumas ensayados anteriormente (20 cm).

El tipo de relleno influye en las conversiones de fenol y DQO (Tabla 6.12). Los mejores resultados se obtienen a 289 mL/min empleando espumas como lecho de relleno. En comparación con las esferas se alcanza una conversión de fenol 1.5 veces superior y una conversión de DQO 2 veces superior.

Tabla 6.12. Influencia del tipo de relleno en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido a 140 °C, 5 bar de oxígeno, Q_{LO}=9.33 mL/min, 0.047 mol/L de fenol, 4·10⁻⁴ mol/L de Cu(II), pH 4 (constante) y Q_{O2}= 1 L/min de oxígeno.

Tipo de relleno	Q _T = Q _R + Q _{LO} (mL/min)	Conversión de fenol (%)	Conversión DQO (%)
Sin lecho	289 (u _L =3.2·10 ⁻³ m/s)	6	6
Esferas	70 (u _L =7.6·10 ⁻⁴ m/s)	16	13
	289 (u _L =3.2·10 ⁻³ m/s)	18	10
Espumas	70 (u _L =7.6·10 ⁻⁴ m/s)	18	14
	289 (u _L =3.2·10 ⁻³ m/s)	28	23

Por otro lado, para ambos lechos se observa que al aumentar la velocidad superficial de líquido aumenta la conversión de fenol, lo cual parece indicar que en esas condiciones la transferencia de materia es importante. Este hecho es más acusado en las espumas, aumentando del 18 al 28%, mientras que en las esferas aumenta muy poco (del 16 al 18%).

Para poder comprender este comportamiento es necesario comparar la retención dinámica de líquido y el coeficiente de transferencia de materia de ambos lechos en las condiciones de los experimentos.

Las correlaciones para predecir la retención dinámica de líquido y el coeficiente de transferencia de materia se han obtenido a presión y temperatura ambiente y los ensayos de reacción se han llevado a cabo a 140 °C y 5 bar de oxígeno. A la hora de extrapolar los resultados obtenidos a las condiciones de operación, la influencia de la presión sobre la retención y el coeficiente de transferencia de materia es despreciable, tal y como indican los resultados obtenidos por Al-Naimi et al. (2011) y Larachi et al. (1998). Sin embargo, la influencia de la temperatura no se puede despreciar, de acuerdo con los resultados obtenidos por Al-Naimi et al. (2011) (Anexo A.1.3).

En cuanto a la retención estática de líquido, ésta depende del número adimensional de Eötvös, el ángulo de contacto y la geometría de la superficie del sólido (Saez y Carbonell, 1985, Saez et al., 1991). La retención de líquido estática para las esferas de vidrio se ha calculado utilizando la correlación propuesta por Saez y Carbonell (1985) utilizando las propiedades del líquido a 25 °C y 140 °C (Anexo A.1.3), obteniendo prácticamente la misma retención, luego en el caso de las espumas se ha utilizado a 140 °C la retención estática obtenida experimentalmente a 25 °C, puesto que la influencia de la temperatura es despreciable.

En la Tabla 6.13, se muestran la retención de líquido estática y dinámica, las características geométricas y los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para ambos lechos, sin tener en cuenta la influencia de la presión (el cálculo de las mismas se muestra en el Anexo A.1.3).

Tabla 6.13. Valores de la porosidad, retención de líquido, área específica y los coeficientes de transferencia de materia para lecho con esferas de vidrio y espumas de 20 ppi a 140 °C, 5 bar de oxígeno y distintas velocidades superficiales.

Tipo de relleno	u_L (m/s)	ε	$\varepsilon_{L,S}$ (m^3_L/m^3_{lecho})	$\varepsilon_{L,D}$ (m^3_L/m^3_{lecho})	$k_L a$ (s^{-1})	a (m^2/m^3)	k_L (m/s)
Esferas	$3.2 \cdot 10^{-3}$	0.38	0.05	0.07	0.013	1240	$1.0 \cdot 10^{-5}$
	$7.6 \cdot 10^{-4}$			0.03	0.007		$5.8 \cdot 10^{-6}$
Espumas	$3.2 \cdot 10^{-3}$	0.88	0.15	0.07	0.018	2545	$6.8 \cdot 10^{-6}$
	$7.6 \cdot 10^{-4}$			0.05	0.003		$1.3 \cdot 10^{-6}$

A $u_L = 3.2 \cdot 10^{-3}$ m/s ambos lechos presentan la misma retención dinámica de líquido y las espumas presentan un coeficiente de transferencia de materia por volumen de reactor ligeramente superior que las esferas, mientras que a $u_L = 7.6 \cdot 10^{-4}$ m/s ocurre lo contrario, es decir, el coeficiente de transferencia de materia es ligeramente superior en las esferas, en cambio la retención dinámica es ligeramente superior en las espumas, existiendo un efecto

opuesto en la velocidad de reacción global. Por un lado las esferas mejoran la transferencia de materia, y por otro las espumas mejoran la reacción al aumentar el tiempo de residencia (Fig. 6.21), pudiendo compensarse dicho efecto y por ello se obtienen conversiones de fenol muy parecidas.

Sin embargo, ambos lechos tienen características geométricas distintas. Las espumas presentan una superficie geométrica superior (casi el doble que la superficie geométrica de las esferas), pero el coeficiente de transferencia de materia por unidad de superficie, k_L , es menor. Esto se debe a que la menor porosidad de los lechos de esferas en comparación con las espumas, hace que la velocidad intersticial en el lecho sea superior, lo que aumenta la turbulencia y por tanto el valor de k_L . Por este motivo, tanto el lecho de esferas como el de espuma presentan valores similares del coeficiente de transferencia de materia por unidad de volumen de lecho.

En la práctica, se ha visto que a bajas velocidades superficiales los resultados con ambos lechos son muy parecidos, pero a mayores velocidades superficiales las espumas son más eficaces. La principal ventaja de las espumas es su menor caída de presión, tal como se muestra en la Fig. 6.27a. En este caso, la caída de presión para ambos lechos se ha obtenido teóricamente a través de la correlación propuesta por Saez y Carbonell (1985) (Saez y Carbonell, 1985) en función de la velocidad superficial de gas a 140 °C y $u_L=3.2\cdot 10^{-3}\text{ m/s}$ (Anexo A.1.3).

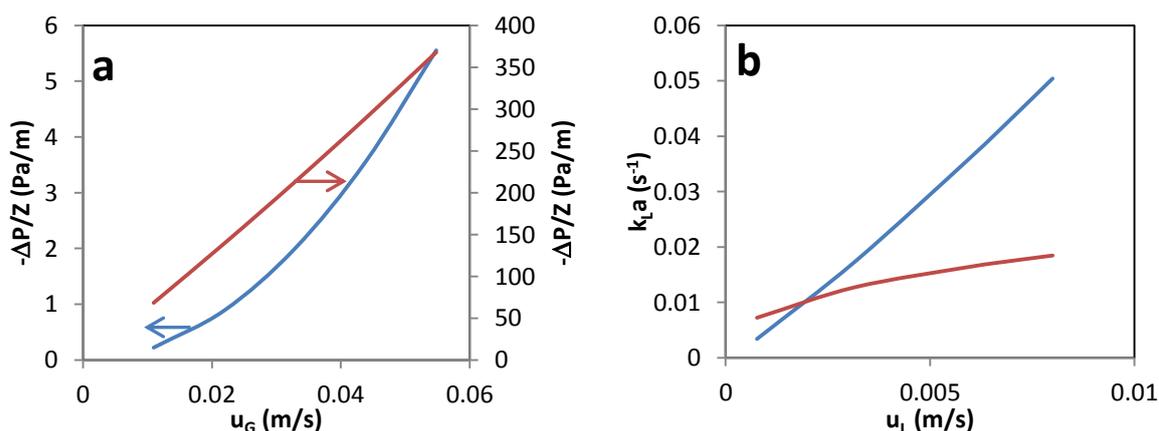


Fig. 6.27. a) Variación de la caída de presión en función de la velocidad superficial de gas y b) variación del coeficiente de transferencia por unidad de reactor en función de la velocidad superficial de líquido, para distintos lechos de relleno: (♦) espumas de 20 ppi y (■) esferas de vidrio de 3 mm.

En la Fig. 6.27b, se muestra la influencia de la velocidad superficial del líquido en el coeficiente de transferencia de materia a 140 °C . En el caso de las espumas el coeficiente de transferencia de materia se ha calculado empleando la correlación obtenida

experimentalmente en el Capítulo 5, mientras que para las esferas se ha calculado teóricamente empleando la correlación propuesta por Goto y Smith (1975) (Anexo A.1.3). El coeficiente de transferencia de materia para ambos lechos aumenta al aumentar la velocidad superficial de líquido, sin embargo dicho aumento es mucho más pronunciado para las espumas, por ejemplo a $u_L=0.005$ m/s el coeficiente de transferencia de materia empleando espumas es el doble al obtenido con las esferas de vidrio.

A escala industrial se emplean longitudes de lecho mayores que las empleadas en los equipos de laboratorio usados en esta tesis, y por tanto la caída de presión es un parámetro crítico para minimizar los costes de bombeo. Un reactor equipado con un lecho de espumas es posible operarlo con velocidades superficiales de líquido mucho mayores que en un reactor equipado con esferas sin que la caída de presión aumente demasiado. Esto determinar mayores coeficientes volumétricos de transferencia de materia, lo cual resulta muy ventajoso a escala industrial, reduciendo los costes de operación.

6.2.6 Modelización

Al igual que en la oxidación catalítica de fenol operando con recirculación total del líquido la modelización se basa en el planteamiento de los balances de materia.

En este caso las suposiciones son las mismas que en el apartado 6.1.6, es decir, el reactor opera en condiciones isotérmicas, no existe caída de presión entre la entrada y salida del reactor, la reacción sólo tiene lugar en el reactor (se desprecia la reacción del separador de fases debido a su baja temperatura), y el factor de mejora para la transferencia de materia, $E = 1$ para todos los experimentos. Además dada la elevada relación de recirculación (6-61), la conversión por pasada es baja y se pueden considerar despreciables los gradientes de concentración en el lecho del reactor.

No obstante, al existir una entrada y salida continua de líquido, el sistema alcanza un estado estacionario. En ese punto, el volumen de líquido en el separador de fases no participa en los balances de materia, ya que no hay acumulación. Por tanto, el conjunto de reactor y separador de fases con recirculación se comporta según el modelo de mezcla perfecta.

Realizando un balance de materia al oxígeno y al fenol, respectivamente se obtiene:

- Balance de materia al oxígeno disuelto:

$$(C_{O1} - C_{O2})v_{oF} + k_L a E V_R (C_{O2i} - C_{O2}) = (-r_{fenol})V_R \varepsilon_{LD} \quad [6.16]$$

- Balance de materia al fenol:

$$(C_{F1} - C_{F2})v_{oF} = (-r_{fenol})V_R \varepsilon_{LD} \quad [6.17]$$

en donde los subíndices 1 y 2 hacen referencia a la entrada y salida, respectivamente, v_{oF} es el flujo volumétrico a la entrada (alimentación).

La modelización se basa en la resolución de las ecuaciones 6.16 y 6.17 correspondientes a este reactor, junto con las ecuaciones 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.11 correspondientes a la cinética química y las propiedades de transporte.

6.2.7 Validación del modelo propuesto

El sistema de ecuaciones se ha resuelto mediante MatLab (R2011a) creando el archivo M correspondiente.

Las propiedades del líquido se han calculado a una temperatura media de 143 °C, y la concentración de oxígeno disuelto se ha calculado mediante la ley de Henry, despreciando la presión de vapor de agua.

La concentración de oxígeno a la entrada es la correspondiente a la concentración de oxígeno disuelto en condiciones ambientales, es decir, $2.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Dicho valor es muy pequeño por lo que se ha considerado despreciable en todos los experimentos.

Los resultados de simular los distintos ensayos realizados con este reactor se muestran en la Fig. 6.28. Se observa que el modelo predice, con un error máximo de $\pm 20\%$ los valores de la concentración de fenol obtenidos experimentalmente.

Mediante la resolución de dichas ecuaciones es posible conocer la concentración de oxígeno disuelto en cada experimento, y mediante la ecuación 6.13 se pueden calcular los porcentajes debidos a la velocidad de transferencia de materia y reacción, al igual que en el apartado 6.1.7.

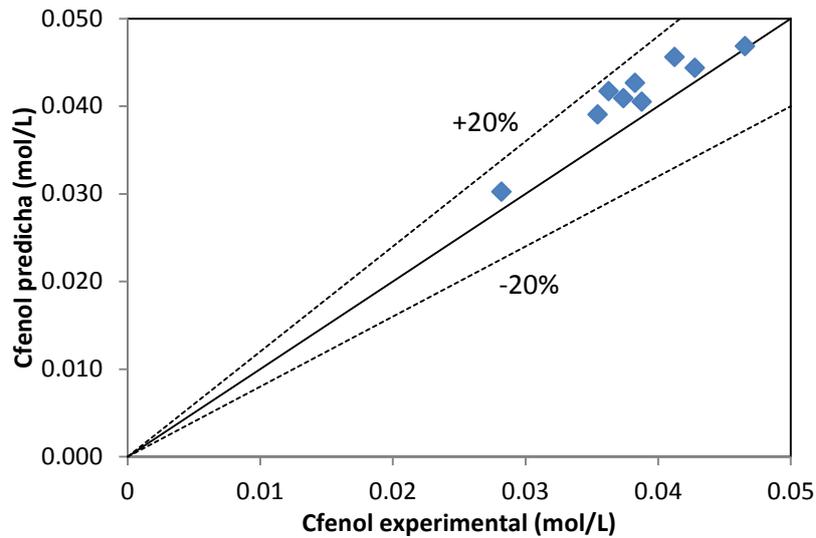


Fig. 6.28. Concentración de fenol predicha por el modelo frente a la concentración de fenol obtenida experimental en la oxidación de fenol en el reactor de goteo, operando en continuo con recirculación de líquido.

En la Tabla 6.14 se observa que los porcentajes de las resistencias debidas a la transferencia de materia y reacción varían poco en el estudio de la influencia del tiempo de residencia, de forma que al aumentar el tiempo de residencia de 94 a 141 s los porcentajes son prácticamente los mismos, mientras que al aumentar de 141 a 280 s el porcentaje debido a la reacción disminuye del 61 al 57%. Estos resultados son lógicos porque como se ha comentado anteriormente estos experimentos se han llevado a cabo en las mismas condiciones hidrodinámicas, por tanto la variación del tiempo de residencia sólo afecta al término de la reacción, de manera que al aumentar el tiempo de residencia se favorece la reacción y disminuye su peso en la velocidad global.

Los resultados obtenidos, en cuanto a la influencia de la hidrodinámica, temperatura y concentración de cobre, son los esperados por las mismas razones expuestas en el apartado 1.1.7, es decir al aumentar el coeficiente de transferencia de materia disminuye el porcentaje de resistencia debida a la misma, mientras que al aumentar la temperatura o la concentración de cobre disminuye el porcentaje debido a la reacción.

Tabla 6.14. Resistencias relativas a la transferencia de materia y a la reacción, obtenidas en la oxidación de fenol en el reactor de goteo utilizando espumas cerámicas operando en continuo con recirculación de líquido.

Experimento		Resistencia transferencia de materia (%)	Resistencia reacción (%)	$(-r_{O_2})_{VR}$ (mol/h)
Tiempo de residencia	94 s	39	61	$3.2 \cdot 10^{-2}$
	141 s	39	61	$3.2 \cdot 10^{-2}$
	280 s	43	57	$3.6 \cdot 10^{-2}$
Hidrodinámica	$k_L a = 0.0034 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.05$ $u_L = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$	93	7	$1.5 \cdot 10^{-2}$
	$k_L a = 0.0077 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.06$ $u_L = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	74	26	$2.6 \cdot 10^{-2}$
	$k_L a = 0.01 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.07$ $u_L = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	57	43	$3.1 \cdot 10^{-2}$
	$k_L a = 0.018 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.07$ $u_L = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	39	61	$3.2 \cdot 10^{-2}$
Temperatura	110 °C $k_L a = 0.013 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.08$	12	88	$1.02 \cdot 10^{-2}$
	125 °C $k_L a = 0.015 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.08$	23	77	$2.0 \cdot 10^{-2}$
	140 °C $k_L a = 0.018 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.07$	39	61	$3.2 \cdot 10^{-2}$
Concentración de cobre	$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	39	61	$3.2 \cdot 10^{-2}$
	$9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	57	43	$4.8 \cdot 10^{-2}$

Tabla 6. 15. Comparación de las resistencias relativas a la transferencia de materia y a la reacción, obtenidas en el estudio de la hidrodinámica utilizando espumas cerámicas y esferas de vidrio operando en continuo con recirculación de líquido.

	Parámetros	Resistencia transferencia de materia (%)	Resistencia reacción (%)	$(-r_{O_2})_{VR}$ (mol/h)
ESPUMAS	$k_L a = 0.0034 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.05$ $u_L = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$	93	7	$1.5 \cdot 10^{-2}$
	$k_L a = 0.018 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.07$ $u_L = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	39	61	$3.2 \cdot 10^{-2}$
ESFERAS	$k_L a = 0.007 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.03$ $u_L = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$	46	54	$1.5 \cdot 10^{-2}$
	$k_L a = 0.013 \text{ s}^{-1}$ $\varepsilon_{LD} = 0.07$ $u_L = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	37	63	$2.3 \cdot 10^{-2}$

Las resistencias obtenidas para el lecho de espumas y esferas a $u_L = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ son completamente distintas, para el lecho de espumas la resistencia controlante es la debida a la transferencia de materia (93%) y para las esferas la resistencia predominante es la debida a la reacción (54%). Como se ha indicado anteriormente, la oxidación de fenol es una reacción lenta que tiene lugar en fase líquida, luego un aumento en el volumen del líquido en el reactor favorece la reacción. Este hecho se puede observar en la ecuación 6.13, en donde al aumentar el volumen de líquido (retención total de líquido) disminuye la resistencia debido a la reacción. En este sentido las espumas presentan una retención de líquido total muy superior al de las esferas, 0.2 frente a de 0.08, lo cual hace que aumente considerablemente la resistencia debida a la transferencia de materia, en comparación con las esferas, como se ve reflejado en los resultados obtenidos.

Por otro lado, experimentalmente en esas condiciones de operación ($u_L = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$) se han obtenido prácticamente las mismas conversiones de fenol con ambos lechos, a pesar de que el coeficiente de transferencia de materia con las esferas es superior al de las espumas. Este fenómeno se puede deber a que precisamente en las esferas la resistencia debida a la reacción (54%) es más importante que la debida a la transferencia de materia (46%) y por tanto el efecto del coeficiente de transferencia de materia en la velocidad global

de reacción es pequeño, lo cual también explicaría el hecho de que en las esferas al aumentar la velocidad superficial de líquido la conversión de fenol aumenta muy poco (del 16 al 18%), mientras que en las espumas la conversión aumenta 1.5 veces (del 18 al 28%).

7 HIDROGENACIÓN DE M-NITROTOLUENO EN UN REACTOR TRIFÁSICO DE TANQUE AGITADO

Las espumas no sólo se pueden utilizar como lechos de relleno en reactores de lecho fijo sino que se pueden utilizar en otro tipo de reactores trifásicos, como por ejemplo tanques agitados, en los que las espumas se pueden anclar al rodete de agitación. Además como se indicó la introducción es posible depositar el catalizador sobre la superficie de las espumas, de forma que pueden adquirir actividad catalítica.

Con la finalidad de conocer el comportamiento de las espumas como catalizadores se seleccionó como reacción modelo la hidrogenación de m-nitrotolueno catalizada por paladio. Dicha reacción se llevará a cabo empleando dos soportes catalíticos distintos: partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y espumas de aluminio. En primer lugar se expondrán los resultados en cuanto a la preparación y caracterización de los catalizadores y en segundo lugar se expondrán los resultados relacionados con la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno.

7.1 Preparación y caracterización de los catalizadores

7.1.1 Metodología

Se han preparado dos catalizadores con distinto soporte catalítico. En primer lugar, se ha utilizado $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ molida (53-100 μm), y en segundo lugar se ha utilizado aluminio en forma de espuma. En este caso, se ha seleccionado una espuma metálica debido a su mayor resistencia mecánica, en comparación con las cerámicas, lo cual es una propiedad importante de cara a su utilización como agitador.

La preparación de las espumas de aluminio se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito por León et al. (León et al., 2011), el cual comprende tres etapas sucesivas: anodizado, recubrimiento y deposición de la fase activa (paladio).

➤ Anodizado

El objetivo de esta etapa es la formación de una capa de óxido sobre la superficie de la espuma de aluminio que sirva de anclaje para el posterior recubrimiento con alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Para ello se han utilizado piezas de 50x50x20 mm de espumas comerciales de aluminio de 40 ppi. Previamente a la anodización, las espumas se han

sumergido, durante unos segundos, en una disolución 1 M de hidróxido sódico a 60 °C, para lavar la superficie de las mismas y asegurar un buen contacto eléctrico entre la espuma y la pinza.

Las propiedades de la capa de óxido generada durante la anodización dependen de diversos parámetros como el tiempo, la densidad de corriente, temperatura y de la naturaleza y concentración del electrolito (Burgos et al., 2003, Sanz et al., 2008, Sanz et al., 2008, Sanz et al., 2009). Por ello, se deben de seleccionar unas condiciones de anodización adecuadas, para asegurar que el tamaño de poros de la capa del óxido generado sea superior al tamaño de las partículas de la suspensión con la que se va a realizar el recubrimiento, y de esta manera obtener una buena interacción mecánica entre la espuma y la alúmina (Agrafiotis y Tsetsekou, 2000, Agrafiotis y Tsetsekou, 2000), así como permitir una difusión rápida de los reactivos a través del recubrimiento de alúmina, es decir, hacer que los poros, en donde se encuentra la fase activa, sean accesibles a los reactivos. Sin embargo, la limitación reside en la pérdida de área específica.

La anodización se ha llevado a cabo en un tanque que contiene 10 L de una disolución de 0.08 M de ácido oxálico y 0.5 M de ácido fosfórico. Para mantener la temperatura del líquido constante, se ha introducido en el tanque un serpentín de cobre conectado a un baño de enfriamiento (Endocal RTE-110), agitado mediante borboteo con nitrógeno. Como cátodo se ha utilizado una placa de cobre conectada, mediante una pinza, al polo negativo de una fuente de alimentación eléctrica (Delta Elektronika SM3004-D) que opera entre 0-300 V y 0-4 A, y como ánodo se ha utilizado la espuma conectada al polo positivo de dicha fuente de alimentación.

León et al. (León et al., 2011) estudiaron la influencia del tiempo (60-100 min), temperatura (5-20 °C) y densidad de corriente (2-20 mA/cm²) en las características, en cuanto al tamaño de poro, densidad de poros y área específica, de la capa de óxido generada, de forma que al aumentar la temperatura (20 °C) o el tiempo de anodización (100 min) aumenta la porosidad debido a que se obtienen poros con mayor tamaño, pero por el contrario el área específica es menor. Este hecho se ve aún más favorecido aumentando la densidad de corriente.

Las condiciones de anodización se han seleccionado en base a los mejores resultados obtenidos por León et al. (León et al., 2011) es decir: 10 °C, 60 min y 2 mA/cm².

Posteriormente, la espuma se seca durante toda la noche a 120 °C y finalmente se calcina durante 4 horas a 600 °C.

➤ Preparación de la suspensión y recubrimiento

La suspensión se ha preparado siguiendo un procedimiento similar al descrito por Nijhuis et al. (Nijhuis et al., 2001). Para ello, partículas de 3 mm de γ -Al₂O₃ se han molido, utilizando un molino húmedo de bolas, durante 20 h con el fin de reducir el tamaño de partículas. Posteriormente, el lodo se ha secado durante toda la noche a 120 °C. La suspensión se ha preparado con un 20% en peso de sólido y como aglutinante se utilizó un 10 % de una suspensión coloidal de boehmita (20% en peso). La suspensión se ha estabilizado ajustando el pH entre 6.5-7 con ácido nítrico 1M para evitar la floculación de las partículas y se ha agitado durante 2 h. La viscosidad de la suspensión obtenida ha sido 98 mPa·s.

Las espumas se han sumergido en la suspensión durante unos minutos, el exceso de líquido se ha eliminado aplicando una corriente de aire comprimido. Con el fin de obtener un recubrimiento uniforme, las espumas se han fijado en un agitador horizontal (IKA-WERK RE-162), haciéndolas girar a una velocidad de 20 rpm a temperatura ambiente durante 3 horas. Las espumas se han secado durante toda la noche a 120 °C y calcinado a 600 °C durante 4 h. Durante la calcinación, la gibbsita y la boehmita se disocian en torno a los 350-400 °C para formar una alúmina con una estructura amorfa, que cristaliza a alúmina a los 550 °C (Kuo y Bourell, 1997, Wierenga et al., 1998).

➤ Deposición de la fase activa

La deposición de la fase activa (paladio) se ha llevado a cabo mediante impregnación por intercambio iónico en atmósfera libre de agua (<0.2 ppm) y oxígeno (<0.8 ppm). Como precursor se ha utilizado acetato de paladio y el contenido de paladio ha sido el 2% en peso (basado en la alúmina). La cantidad de paladio necesaria se ha disuelto en 25 ml de tolueno y se ha añadido lentamente a la espuma sumergida en 50 ml de tolueno, dicha disolución (color amarillo) se ha agitado durante 24 horas hasta que se observó la decoloración total de la disolución. Las espumas se han secado durante toda la noche a 120 °C y calcinado a 300 °C durante 4 h.

La deposición de la fase activa sobre la alúmina molida (53-100 μ m) se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Finalmente, el paladio depositado en ambos soportes se ha reducido sumergiéndolas en una disolución de borohidruro de sodio (50 mol de NaBH_4 por mol de Pd).

7.1.2 Caracterización de los catalizadores

Se han llevado a cabo ensayos de caracterización asociados a cada una de las etapas de preparación de las espumas como catalizadores.

➤ Anodizado

La morfología de las espumas de aluminio de 40 ppi se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Philips XL 30 ESEM-FEG).

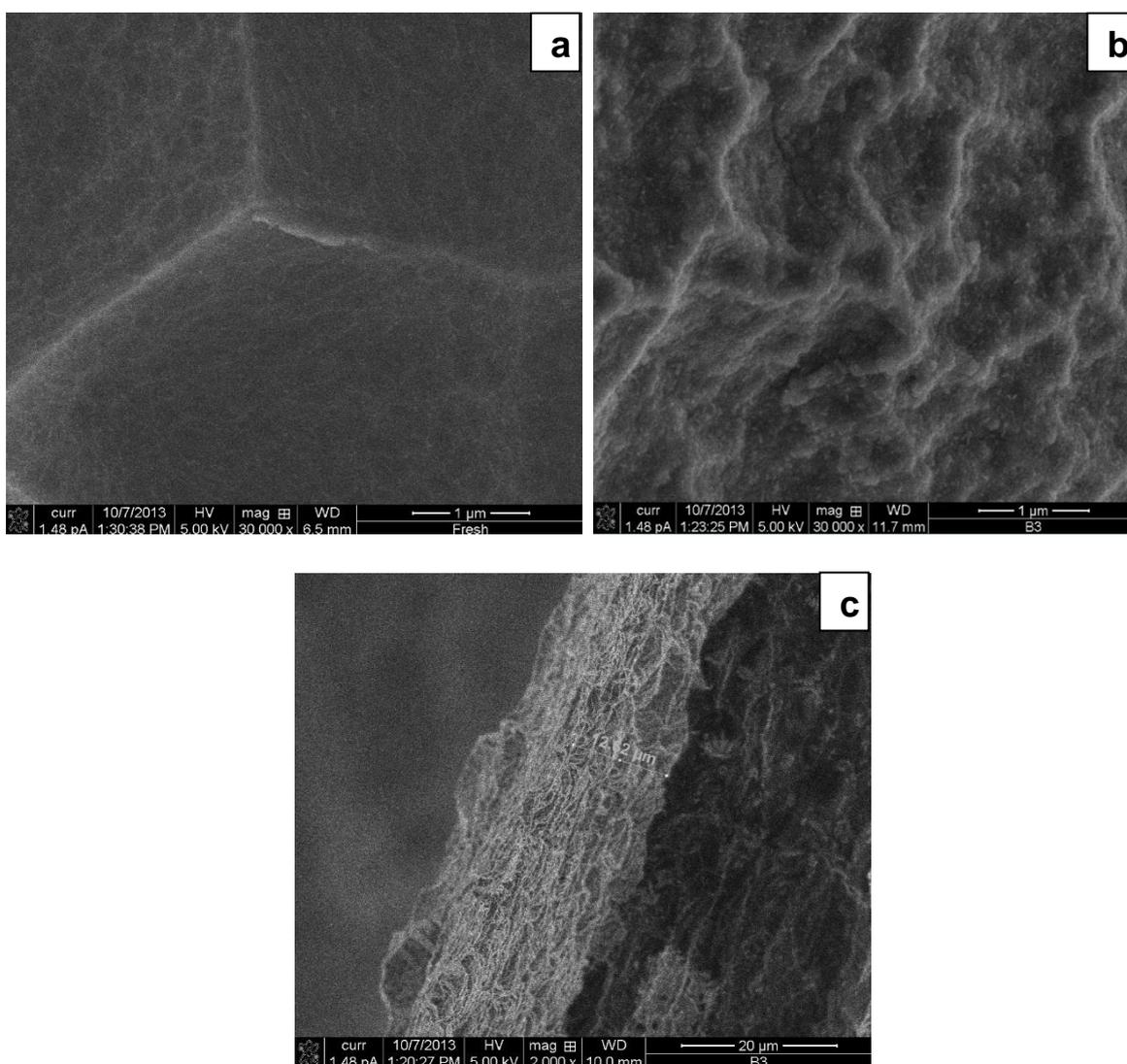


Fig. 7.1. Micrografías obtenidas por SEM para la espuma de aluminio de 40 ppi: a) espuma sin anodización (fresca), b) espuma anodizada y c) espesor de la capa oxidada (anodizada).

En la Fig. 7.1 se muestran las micrografías más representativas. Como se puede observar, mediante la anodización se obtiene una capa con una estructura rugosa (Fig. 7.1b) en comparación con la espuma fresca (Fig. 7.1a). Asimismo, en la Fig. 7.1c se observa claramente la formación de dicha capa con un espesor de aproximadamente 14 μm . Por otro lado, el tamaño de las cavidades se ha determinado midiendo el diámetro de 15 poros a partir de distintas imágenes microscópicas de la espuma, presentando un tamaño comprendido entre 0.9-4 μm .

Como se ha comentado, el proceso de anodización conlleva a la formación de una capa de óxido con una estructura rugosa, lo cual a su vez hace aumentar el área específica. Este hecho se ha comprobado mediante el análisis de adsorción-desorción de nitrógeno (BET), obteniendo un área específica de 0.48 m^2/g para la espuma anodizada.

➤ Preparación de la suspensión y recubrimiento

En relación con el recubrimiento, el diámetro medio de la suspensión se ha determinado con un analizador de tamaño de partículas (Coulter N4 Plus), obteniendo un valor medio de 0.8 μm . Este tamaño de partícula puede penetrar en las cavidades superficiales del soporte, ya que el tamaño de las partículas es menor que el de las cavidades (0.9-4 μm).

Tabla 7.1. Porcentaje del recubrimiento obtenido en las espumas de aluminio de 40 ppi.

Muestra	Recubrimiento $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)	Pérdida masa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)	Recubrimiento final $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)
1	6.9	18.5	5.7
2	6.8	15.6	5.7
3	6.5	16.7	5.5
4	6.7	17.7	5.6
5	6.6	8.8	6.1
6	8.2	5.9	7.8
7	8.8	10.0	7.9
8	7.1	8.9	6.5

En la Tabla 7.1 se muestra el porcentaje del recubrimiento obtenido mediante una sola impregnación. La cantidad de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha calculado por la diferencia de peso entre la espuma con recubrimiento (una vez calcinada) y la espuma sin recubrimiento (anodizada). Exceptuando las espumas 6 y 7, se obtiene un porcentaje promedio de

6.8%±0.5, valor muy parecido al obtenido por León et al. (León et al., 2011) 6.2%±0.7 para una espuma metálica de 40 ppi.

Para evaluar la estabilidad mecánica del recubrimiento, las espumas se han introducido en un baño de ultrasonidos (Haver USC 200-78) durante 15 min. En la Tabla 7.1 se observa que el porcentaje de pérdida del recubrimiento se encuentra comprendido entre el 6 y el 19%, aunque dichas pérdidas son sustanciales hay que tener en cuenta que el estrés al que están sometidas las espumas en el baño de ultrasonidos es mayor que cuando se utilicen como hélices de agitación. Al final se obtienen unas espumas con un porcentaje de recubrimiento de 5.85%±0.4, exceptuando las espumas 6 y 7.

Los resultados mediante adsorción-desorción con nitrógeno indican que la espuma con recubrimiento presenta una superficie específica de 10.4 m²/g_{espuma}, dicho valor es aproximadamente 21 veces superior que la superficie específica de la espuma anodizada. La superficie específica obtenida es inferior a la obtenida por León et al. (León et al., 2011), 14.6 m²/g_{espuma}, para una espuma metálica con la misma densidad de poros. Sin embargo, esta diferencia puede deberse a que en este caso la cantidad de γ -Al₂O₃ en la espuma es ligeramente inferior, 5.8 g frente a los 6.2 g.

En la Fig. 7.2 se muestran las micrografías de algunas de las espumas, en las que se puede observar claramente la capa del recubrimiento de γ -Al₂O₃. Dicha capa presenta una estructura muy rugosa típica de la γ -Al₂O₃, con un espesor comprendido entre 6.2 y 16.5 μ m.

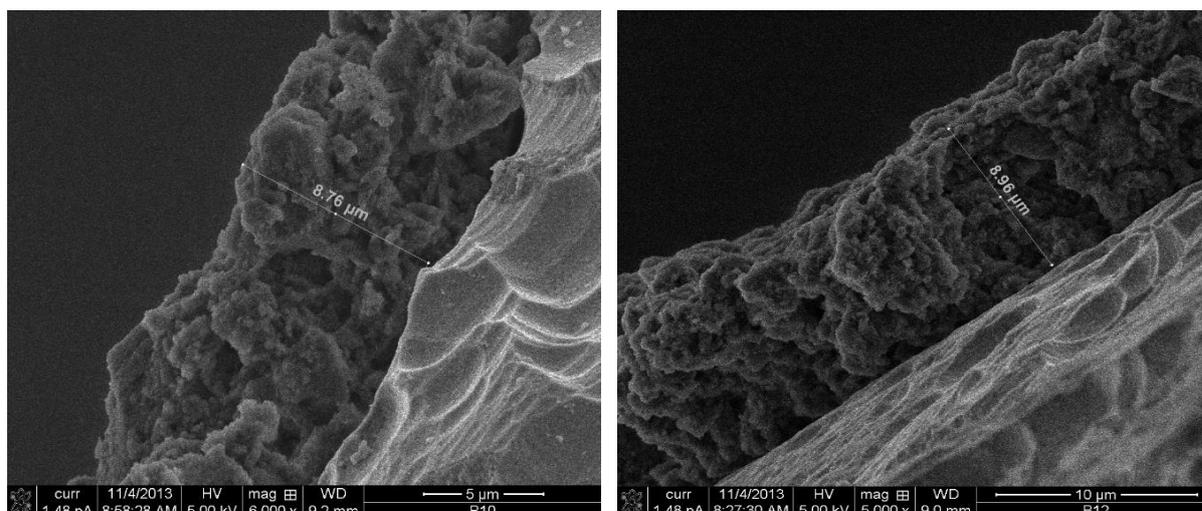


Fig. 7.2. Micrografías obtenidas por SEM para la espuma de aluminio de 40 ppi con recubrimiento de γ -Al₂O₃.

➤ Deposición de la fase activa

La deposición de la fase activa se ha realizado utilizando acetato de paladio (Sigma-Aldrich). El contenido de paladio en las espumas y en el catalizador en forma de polvo se ha determinado disolviendo una cantidad conocida del catalizador en agua regia, y posteriormente analizando la disolución acuosa mediante ICP-OES. En el caso de las espumas también se ha estimado como la diferencia entre la espuma con recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la espuma impregnada con la fase activa una vez calcinada. Los resultados indican que en el caso de las espumas el contenido de paladio es de $1.9\% \pm 0.23$ y en el catalizador en forma de polvo es de 1.8%.

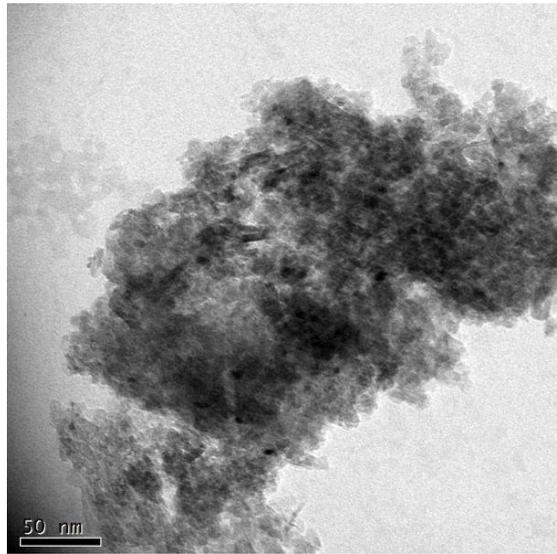


Fig. 7.3. Micrografía obtenida por TEM para la espuma de aluminio de 40 ppi con deposición de la fase activa (Pd).

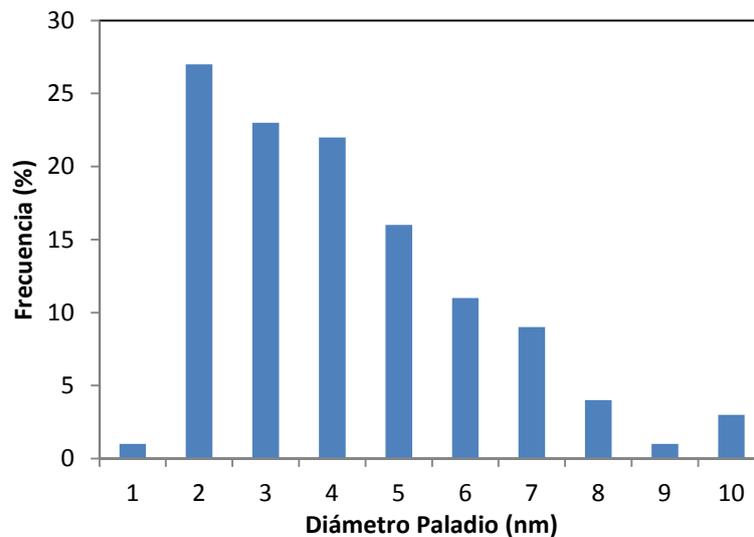


Fig. 7.4. Histograma de distribución del diámetro de las partículas de paladio depositadas en la espuma de aluminio de 40 ppi.

En el caso de las espumas el diámetro del paladio se ha determinado midiendo el diámetro de 100 partículas, a partir de las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Fig. 7.3 se muestra una de las micrografías más representativa, en la que se observa una buena dispersión del paladio con partículas de tamaño homogéneo.

El diámetro de las partículas que se encuentra con mayor frecuencia se encuentra comprendido entre 2 y 7 nm (Fig. 7.4), sin embargo de forma general el diámetro se encuentra comprendido entre 1 y 10 nm.

7.2 Ensayos de reacción

7.2.1 Procedimiento experimental

Los ensayos de reacción se han llevado a cabo en el dispositivo experimental descrito en el apartado 5.3.1.1. Todos los experimentos se han realizado en 3 L de metanol, empleando hidrógeno puro, a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm, $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno y paladio como catalizador.

El sistema de agitación consiste en 4 espumas con un 1.9% en peso de fase activa, que funcionan como hélices de agitación. Para comparar los resultados con respecto al reactor trifásico de tanque agitado convencional, se ha realizado un experimento en las mismas condiciones de operación empleando el catalizador en forma de polvo y un agitador Rushton de 6 palas. En este caso la cantidad de catalizador necesaria se ha calculado de forma que en ambas configuraciones se tenga la misma cantidad de paladio, teniendo en cuenta el porcentaje de paladio en dicho catalizador (1.8%).

El reactor se carga con 2960 mL de metanol haciendo uso de un embudo a través de un orificio situado en la tapa superior del reactor, posteriormente se cierra el orificio mediante un tapón ciego roscado de acero inoxidable. A continuación, se pone en marcha el sistema de calentamiento, haciendo circular el agua a través del encamisado y se fija la temperatura de operación. Asimismo, se fija el caudal de hidrógeno y se hace pasar a través del reactor. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de operación se introducen 40 mL de la disolución concentrada de m-nitrotolueno mediante una jeringuilla de 100 mL desde la parte superior del reactor.

Durante el transcurso de la reacción se toman unos 3 mL de muestra cada cierto tiempo haciendo uso de una válvula situada en la parte inferior del reactor. Para evitar la posible salida del catalizador cuando se utiliza el catalizador en forma de polvo la toma de muestra se realiza mediante la succión con una jeringuilla acoplada a una aguja que se encuentra en el seno del líquido, una vez que se toma la muestra se desacopla la jeringuilla y se coloca un tapón roscado en la parte superior de la aguja, para evitar que el reactor fugue.

Cabe destacar que en el caso de las espumas los experimentos se han realizado con las mismas espumas. Entre cada experimento es necesario lavar el reactor, para ello en primer lugar se vacía el reactor y se vuelve a cargar con metanol hasta que las espumas estén completamente sumergidas, posteriormente se pone el sistema de agitación y se deja unos 15 min. Transcurrido dicho tiempo se para la agitación y se descarga el reactor.

7.2.1.1 Metodología analítica

Las muestras recogidas durante la reacción se han analizado mediante un cromatógrafo de gases (GC) de la marca Varian CP-3800, empleando un detector de ionización de llama (FID) y una columna de sílice fundida (CP-SIL-5CB). La temperatura de inyección es de 250 °C y la separación entre los dos picos se logra variando la temperatura de la columna siguiendo la siguiente rampa: desde la temperatura inicial 80 °C (manteniendo dicha temperatura 2 min) hasta 250 °C (manteniendo dicha temperatura 0.5 min) a razón de 20 °C/min, de forma que el tiempo total del método de análisis es de 11 min. Como gas portador y “make-up” se ha utilizado helio y el volumen de inyección de la muestra es de 10 µL.

Las concentraciones del m-nitrotolueno y m-toluidina se han determinado haciendo previamente la recta de calibrado para ambos compuestos.

7.2.1.2 Resultados

En este caso se ha estudiado la influencia de la velocidad de agitación en la hidrogenación catalítica de nitrotolueno empleando 4 espumas de aluminio con un

1.9% de paladio que funcionan como hélices de agitación. Los experimentos se han llevado a cabo a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm, $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno y 550, 700 y 900 rpm. Los resultados obtenidos (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) indican que la reacción sólo tiene lugar en presencia del catalizador, ya que en el experimento realizado sin catalizador la conversión es muy pequeña (3 %).

Al aumentar la velocidad de agitación aumenta la velocidad de reacción, especialmente cuando se aumenta desde 500 hasta 700 rpm. Este hecho sugiere que la transferencia de materia, bien sea la transferencia gas-líquido o la transferencia líquido-sólido, son importantes. Sin embargo, al aumentar la velocidad de agitación desde los 700 hasta las 900 rpm la velocidad de reacción se ve ligeramente favorecida, lo cual indica que en este caso la resistencia debida a la transferencia de materia es menos importante y por tanto la velocidad de reacción se encuentra principalmente bajo control cinético.

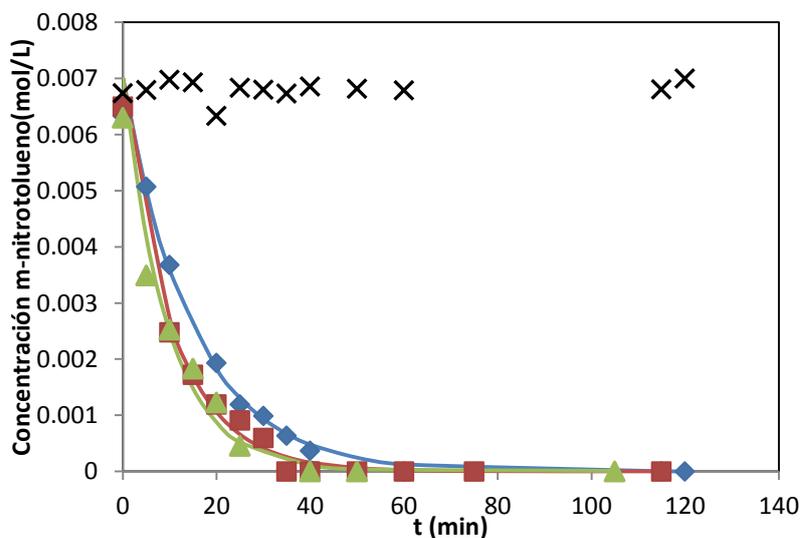


Fig. 7.5. Influencia de la velocidad de agitación en la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando espumas como hélices de agitación a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm y $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno: (♦) 550 rpm, (■) 700 rpm, (▲) 900 rpm y (×) 700 rpm sin catalizador y agitador Rushton de 6 palas. Líneas: ajuste primer orden respecto al m-nitrotolueno.

La hidrogenación se ajusta bastante bien a una cinética aparente de primer orden respecto al m-nitrotolueno. Dicho ajuste se representan como líneas en la Fig. 7.5 y en Tabla 7.2 se muestran los valores de las constantes cinéticas aparentes así como los

coeficientes de correlación obtenidos. En todos los casos se obtienen unos coeficientes de correlación próximos a la unidad..

Tabla 7.2. Valores de las constantes cinéticas aparentes y los coeficientes de correlación obtenidos en la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando espumas como hélices de agitación a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm, $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno y distintas velocidades de agitación.

Velocidad de agitación (rpm)	$k_{aparente}$ (min^{-1})	Coefficiente de correlación (r^2)
550	0.067	0.998
700	0.094	0.995
900	0.10	0.990

Los análisis de mas muestras mediante GC revelan que el producto mayoritario de la reacción es la m-toluidina. En la Fig. 7.6 se observa que al aumentar la velocidad de agitación aumenta la concentración de m-toluidina (500-700 rpm), mientras que la concentración de m-toluidina es prácticamente la misma a 700 rpm y 900 rpm.

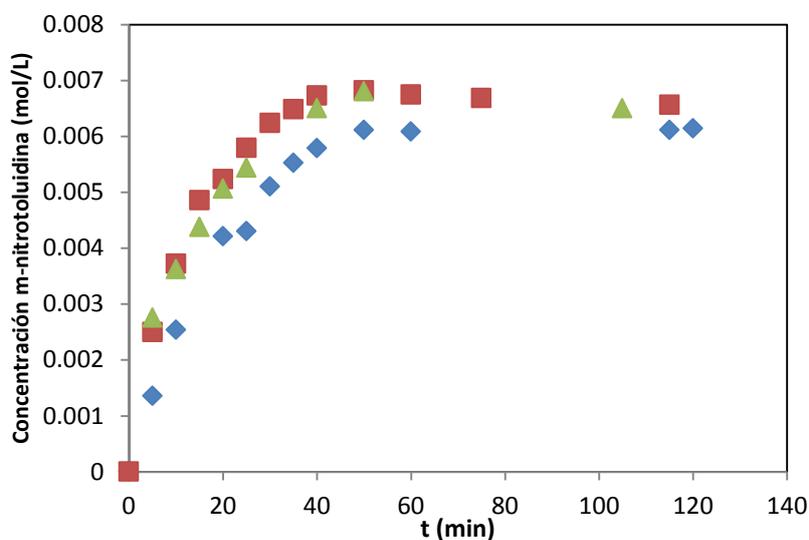


Fig. 7.6. Distribución de la m-toluidina obtenida en la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando espumas como hélices de agitación a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm y $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno: (●) 550 rpm, (■) 700 rpm y (▲) 900 rpm.

Por otro lado, la forma de las curvas (Fig. 7.6) indican que la m-toluidina es un producto final, ya que no se observa ningún máximo de concentración. Además, a 550 rpm la selectividad hacia la m-toluidina es de 0.65 y 0.73 a los 5 y 10 min de reacción respectivamente, y por encima de los 10 min las selectividades son mayores de 0.82,

a 700 rpm la selectividad es de 0.81 a los 5 min, y a partir de este valor son mayores de 0.91, finalmente a 900 rpm la selectividad es de 0.75 a los 5 min, y por encima de este valor las selectividades son mayores de 0.83. Los resultados indican que la hidrogenación de m-nitrotolueno tiene lugar principalmente en una sola etapa (Fig. 7.7):

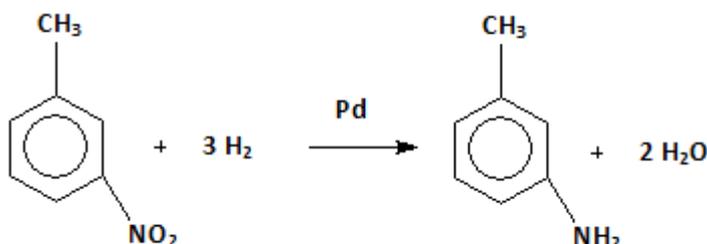


Fig. 7.7. Esquema de reacción para la hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno.

En cuanto la estabilidad de las espumas, una vez realizados los experimentos se ha repetido el primer experimento en las mismas condiciones de operación, obteniendo prácticamente los mismos resultados, con un error máximo del 8 %.

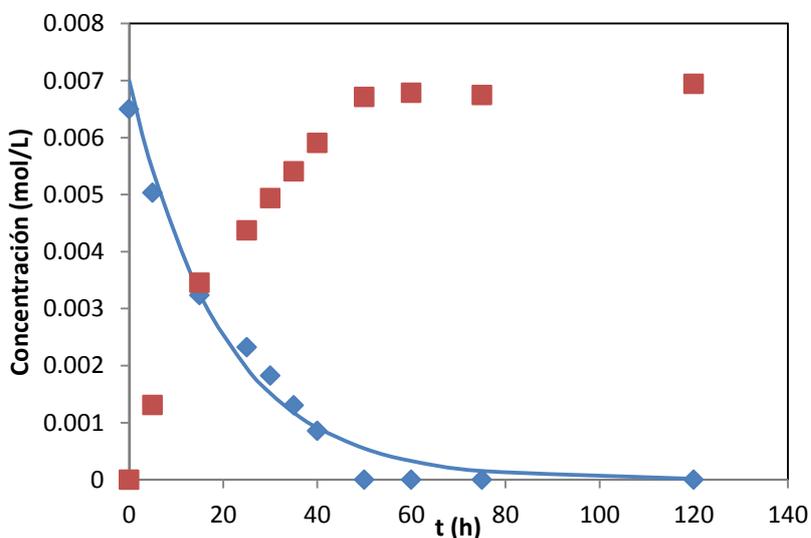


Fig. 7.8. Hidrogenación catalítica de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado convencional utilizando un agitador Rushton de 6 palas a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm y $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno, 2.56 g de catalizador y 900 rpm: (◆) concentración de m-nitrotolueno y (■) concentración de m-toluidina. Línea: ajuste primer orden respecto al m-nitrotolueno.

Con la finalidad de evaluar la estabilidad mecánica de las mismas se han pesado las espumas una vez realizados todos los experimentos, los resultados revelan que las pérdidas de masa promedio son del 0.7 % \pm 0.4.

Para poder evaluar el comportamiento de las espumas con respecto al reactor trifásico de tanque agitado convencional se ha realizado un experimento empleando un agitador Rushton de 6 palas a 40 °C, $Q_{H_2}=10$ mL/min, 1 atm, $7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) de m-nitrotolueno, 900 rpm y 2.56 g de catalizador.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 7.8. La reacción sigue una cinética de primer orden respecto al m-nitrotolueno, obteniendo una constante cinética aparente de 0.05 min^{-1} con un coeficiente de correlación de 0.991. Como producto principal se obtiene m-toluidina. A los 5 min la selectividad hacia dicho compuesto es de 0.6, a los 10 min de 0.89 y a partir de dicho valor la selectividad es mayor de 0.92.

En la Fig. 7.9 se comparan las constantes cinéticas aparentes obtenidas en los experimentos realizados para los dos sistemas de agitación. En el caso de las espumas se observa que al aumentar la velocidad de agitación la constante cinética aparente aumenta de forma asintótica, lo cual indica que en las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos la resistencia a la transferencia de materia es importante.

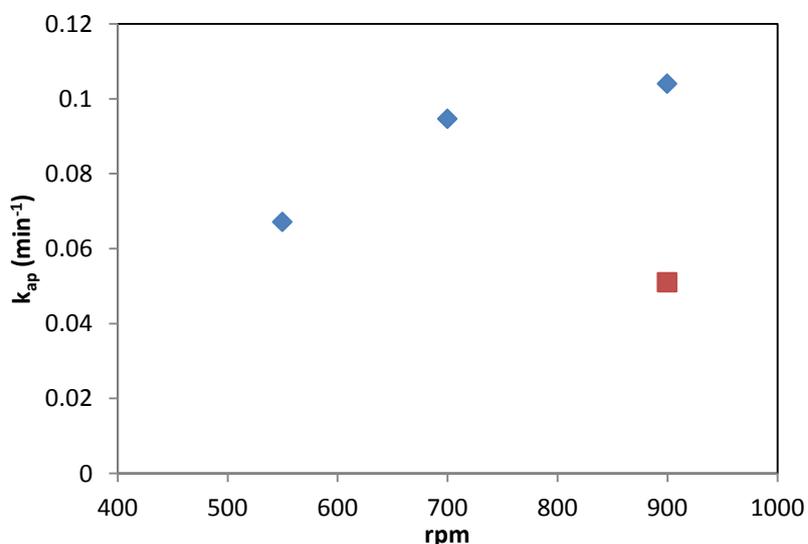


Fig. 7.9. Comparación de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en la hidrogenación de m-nitrotolueno en un reactor trifásico de tanque agitado utilizando dos agitadores distintos: (♦) 4 espumas de 40 ppi y (■) agitador Rushton de 6 palas.

Comparando los resultados obtenidos con ambos sistemas de agitación a 900 rpm, en las mismas condiciones de operación y utilizando la misma carga de catalizador se observa que con las espumas la constante cinética aparente es el doble (0.10 min^{-1}) con respecto a la obtenida con el agitador Rushton (0.05 min^{-1}). Estos resultados

indican que las espumas mejoran significativamente la transferencia de materia, sin que ello suponga un mayor consumo de potencia de agitación (12.5 kW/m^3 frente a los 11.3 kW/m^3 en el caso del agitador Rushton). Además con el uso de las espumas se facilita el proceso de recuperación del catalizador al finalizar la reacción, ya que en el caso del catalizador en polvo es necesario recuperarlo, por ejemplo, mediante filtración, mientras que en el caso de las espumas esta etapa no haría falta ya que se encuentran ancladas al agitador.

8 CONCLUSIONS

The main conclusions of the experimental results obtained in this thesis are summarized below.

Kinetics of homogeneous catalytic oxidation of phenol

- PH has an important effect on the reaction: at pH 2 reaction rate is similar as in the un-catalysed reaction, whereas at pH 4, reaction rate reaches a maximum.
- The analysis of intermediate products revealed the presence of hydroquinone, catechol, p-benzoquinone and oxalic and maleic acids and a solid as undesired side product.
- The oxidation of phenol exhibits an induction period with very low phenol conversion, which increases as the temperature decreases and it is inversely proportional to oxygen pressure.
- Phenol oxidation at pH 4 proceeds through two routes which take place simultaneously: homolytic (free radical) and heterolytic (ionic) reaction. An increase in oxygen concentration or temperature copper has a positive effect on the reaction rate.
- The kinetic model obtained at pH 4 is first order with respect to phenol and 0.5 order respect to copper and oxygen, with an activation energy of 75 ± 15 kJ/mol and a preexponential factor $9.13 \cdot 10^{12}$ L/molh. The model predicts all the experimental results with an error of $\pm 20\%$.

Heterogeneous catalytic oxidation of phenol

- The catalyst deactivation ($\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) is due to leaching of the active phase, as a consequence of pH decrease during the reaction, caused by the formation of short chain organic acids (maleic and oxalic acid). In all experiments the overall reaction rate is first order with respect to phenol.
- The analysis of the variables affecting the leaching of copper (temperature, initial concentration of phenol and pH) shows that this phenomena is notably influence by the pH, the lowest percentage of catalyst loss was obtained at pH 7.
- The reaction mechanism and the overall reaction rate are also affected by the pH. At acidic pH the same reaction products, that in the homogeneous oxidation, were obtained. However, at basic pH maleic acid, oxalic acid and the solid were obtained, i.e quinones compounds were not found, constituting a less toxic oxidation route but kinetically slow.

- The overall rate of the homogeneous oxidation, due to copper leaching, is important and cannot be neglected in acidic pH.

Hydrodynamics and mass transfer using solid foams

- *Trickle-bed reactor*: experiments carried out in the trickle regime using ceramic foams as packing. The dynamic liquid holdup and the volumetric mass transfer coefficient increase as the liquid superficial velocity increases, remaining almost constant with increasing gas superficial velocity. The correlations proposed for both parameters can predict the experimental results obtained with a maximum error of $\pm 10\%$.
- *Stirred Tank Reactor*: experiments carried out using aluminum foams and Rushton as stirrers. For both types of stirrer the mass transfer coefficient increases with increasing stirrer speed. For the same power input the mass transfer coefficients obtained using aluminum foam are higher than those obtained using a Rushton stirrer.

Phenol catalytic oxidation reactor in the trickle bed reactor

Total batch with liquid recirculation

- Increasing liquid velocity increases the phenol conversion from 37 to 59% due to the decrease in the percentage of mass transfer resistance, 87 to 21%, as consequence of the increase in the mass transfer coefficient.
- Increasing copper concentration or temperature has a positive influence on the reaction rate due to the decrease in the percentage of reaction resistance, 79 to 75% for copper and 89 to 79% in the case of temperature, as a result of their influence on the intrinsic kinetics rate.
- The use of foam improves the overall reaction rate compared to the spray tower (without packing), obtaining a phenol conversion of 82% and 56%, respectively after seven hours.
- The mathematical model proposed from the mass balances, taking into account the kinetic model and hydrodynamic and mass transfer correlations experimentally obtained, is able to predict the experimental results with a maximum error of $\pm 20\%$.

Continuous with partial liquid recirculation

- Increasing residence time has a positive influence on the kinetic term of overall reaction rate, due to the decrease in the percentage of reaction resistance 61 to 57%, as a result the phenol conversion increases.
- Phenol oxidation rate is improved by an increase in copper concentration or temperature due to the decrease in the percentage of reaction resistance.
- Liquid velocity has a greater influence on the mass transfer coefficient than in the liquid holdup, so increasing liquid velocity the reaction rate increases due to the decrease in the percentage of mass transfer resistance.
- The model has been validated successfully, being able to predict the experimental results obtained with a maximum error of $\pm 20\%$.

Comparison foams and glass spheres

- The effectiveness of the foam increases as the liquid velocity increases, achieving higher conversions of phenol due to the decrease in the percentage of mass transfer resistance, from 93 to 39%, as consequence of the increase in the mass transfer coefficient.

Hydrogenation of m-nitrotoluene in a three-phase stirred tank reactor

- Experimentally it has been found possible to prepare palladium catalysts supported on aluminum foam.
- The use of a stirrer consisting of a aluminum foam, significantly increases the reaction rate with respect to the use of Rushton stirrer and powdered catalyst, without involving a greater power consumption. The apparent kinetic constant is twice higher due to the increase in the mass transfer coefficients.

9 BIBLIOGRAFÍA

1. Agrafiotis, C. y A. Tsetsekou (2000). "The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats." *Journal of the European Ceramic Society* 20(7): 815-824.
2. Agrafiotis, C. y A. Tsetsekou (2000). "The effect of processing parameters on the properties of γ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs." *Journal of materials science* 35(4): 951-960.
3. Albrecht, T. W. J., J. Addai-Mensah y D. Fornasiero (2011). "Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution." *Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011*: 2100.
4. Al-Dahhan, M. H. y M. P. Dudukovic (1994). "Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors." *Chemical Engineering Science* 49(24): 5681-5698.
5. Al-Dahhan, M. H., F. Larachi, M. P. Dudukovic y A. Laurent (1997). "High-pressure trickle-bed reactors: a review." *Industrial & engineering chemistry research* 36(8): 3292-3314.
6. Alexandre, A., F. Medina, P. Salagre, A. Fabregat y J. Sueiras (1998). "Characterization and activity of copper and nickel catalysts for the oxidation of phenol aqueous solutions." *Applied Catalysis B: Environmental* 18(3): 307-315.
7. Al-Naimi, S. A., F. T. J. Al-Sudani y E. K. Halabia (2011). "Hydrodynamics and flow regime transition study of trickle bed reactor at elevated temperature and pressure." *Chemical Engineering Research and Design* 89(7): 930-939.
8. Álvarez, P. M., D. McLurgh y P. Plucinski (2002). "Copper oxide mounted on activated carbon as catalyst for wet air oxidation of aqueous phenol. 2. Catalyst stability." *Industrial & engineering chemistry research* 41(9): 2153-2158.
9. Andersson, L. y L. Bergström (2008). "Gas-filled microspheres as an expandable sacrificial template for direct casting of complex-shaped macroporous ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 28(15): 2815-2821.
10. Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola y R. Marotta (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." *Catalysis Today* 53(1): 51-59.
11. Aravindhan, R., J. R. Rao y B. U. Nair (2009). "Application of a chemically modified green macro alga as a biosorbent for phenol removal." *Journal of Environmental Management* 90(5): 1877-1883.

12. Arena, F., C. Italiano, A. Raneri y C. Saja (2010). "Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 99(1): 321-328.
13. Attou, A. y G. Ferschneider (2000). "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(3): 491-511.
14. Ayusheev, A. B., O. P. Taran, I. A. Seryak, O. Y. Podyacheva, C. Descorme, M. Besson, L. S. Kibis, A. I. Boronin, A. I. Romanenko, Z. R. Ismagilov y V. Parmon (2014). "Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol." *Applied Catalysis B: Environmental* 146(0): 177-185.
15. Baker, O. (1954). "Simultaneous flow of oil and gas." *Oil Gas J.* 53: 185.
16. Bansal, A., R. Wanchoo y S. Sharma (2005). "Flow regime transition in a trickle bed reactor." *Chemical Engineering Communications* 192(8): 1046-1066.
17. Bendeck, C. M., C. G. Orellana, S. Colato y H. Esmeralda (2010). *Diseño, construcción y pruebas de funcionamiento de un lecho empacado para laboratorios de flujo de fluidos*, Universidad de El Salvador.
18. Bhavaraju, S., T. Russell y H. Blanch (1978). "The design of gas sparged devices for viscous liquid systems." *AIChE Journal* 24(3): 454-466.
19. Brown, S. A. (2001). "The kinetics of Exothermic Reactions on Ceramic Foam Catalyst." Ph.D. Dissertation, Department of Chemical Engineering University of Houston, Houston, TX.
20. Buciuman, F. C. y B. Kraushaar-Czarnetzki (2003). "Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of the morphology." *Industrial & engineering chemistry research* 42(9): 1863-1869.
21. Burgos, N., M. Paulis y M. Montes (2003). "Preparation of Al₂O₃/Al monoliths by anodisation of aluminium as structured catalytic supports." *Journal of Materials Chemistry* 13(6): 1458-1467.
22. Burgos, N., M. Paulis, J. Sambeth, J. A. Odriozola y M. Montes (1998). Pt/Al₂O₃/Al monoliths for the complete oxidation of toluene. *Studies in Surface Science and Catalysis*. P. A. J. R. M. J. A. M. P. G. B. Delmon and G. Poncelet, Elsevier. Volume 118: 157-166.
23. Busca, G., S. Berardinelli, C. Resini y L. Arrighi (2008). "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments." *Journal of Hazardous Materials* 160(2-3): 265-288.

24. Cerri, I., G. Saracco y V. Specchia (2000). "Methane combustion over low-emission catalytic foam burners." *Catalysis today* 60(1): 21-32.
25. Chander, A., A. Kundu, S. Bej, A. Dalai y D. Vohra (2001). "Hydrodynamic characteristics of cocurrent upflow and downflow of gas and liquid in a fixed bed reactor." *Fuel* 80(8): 1043-1053.
26. Charpentier, J. C. y M. Favier (1975). "Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons." *AIChE Journal* 21(6): 1213-1218.
27. Charpentier, J., C. Prost, W. Van Swaaij y P. Le Goff (1968). "Étude de la rétention de liquide dans une colonne à garnissage arrosé à co-courant et à contre-courant de gaz-liquide." *Genie Chimique* 99: 803-826.
28. Chin, P., X. Sun, G. W. Roberts y J. J. Spivey (2006). "Preferential oxidation of carbon monoxide with iron-promoted platinum catalysts supported on metal foams." *Applied Catalysis A: General* 302(1): 22-31.
29. Chin, Y.-h., J. Hu, C. Cao, Y. Gao y Y. Wang (2005). "Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor." *Catalysis today* 110(1): 47-52.
30. Chou, T., F. Worley y D. Luss (1977). "Transition to pulsed flow in mixed-phase cocurrent downflow through a fixed bed." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 16(3): 424-427.
31. Christoskova, S. G., M. Stoyanova y M. Georgieva (2001). "Low-temperature iron-modified cobalt oxide system: Part 2. Catalytic oxidation of phenol in aqueous phase." *Applied Catalysis A: General* 208(1): 243-249.
32. Clements, L. D. (1978). "Dynamic liquid holdup in cocurrent gas liquid downflow in packed beds." In T. N. Veziroglu, & S. Kakac (Eds.), *Phase transport and reactor safety* Washington: Hemisphere Publ. Corp.
33. Clements, L. y P. Schmidt (1980). "Dynamic liquid holdup in two-phase downflow in packed beds: Air-silicone oil system." *AIChE Journal* 26(2): 317-319.
34. Cybulski, A. y J. A. Moulijn (2005). *Structured catalysts and reactors*, CRC Press.
35. Cybulski, A. y J. Trawczyński (2004). "Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 47(1): 1-13.
36. Devlin, H. R. y I. J. Harris (1984). "Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen." *Industrial & engineering chemistry fundamentals* 23(4): 387-392.

37. Ding, Z. Y. (1995). "Catalytic supercritical water oxidation of aromatic compounds on transition metal oxides." Ph.D. Dissertation, The University of Tulsa, Tulsa, OK.
38. Ding, Z. Y., M. A. Frisch, L. Li y E. F. Gloyna (1996). "Catalytic oxidation in supercritical water." *Industrial & engineering chemistry research* 35(10): 3257-3279.
39. Du Plessis, P., A. Montillet, J. Comiti y J. Legrand (1994). "Pressure drop prediction for flow through high porosity metallic foams." *Chemical Engineering Science* 49(21): 3545-3553.
40. Ellman, M., N. Midoux, G. Wild, A. Laurent y J. Charpentier (1990). "A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors." *Chemical Engineering Science* 45(7): 1677-1684.
41. Esplugas, S., J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual y M. Rodríguez (2002). "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation." *Water Research* 36(4): 1034-1042.
42. Fino, D., N. Russo, G. Saracco y V. Specchia (2005). "Multifunctional filter for treatment of the flue gases from municipal waste incinerators." *Industrial & engineering chemistry research* 44(25): 9542-9548.
43. Fortuny, A., C. Bengoa, J. Font y A. Fabregat (1999). "Bimetallic catalysts for continuous catalytic wet air oxidation of phenol." *Journal of hazardous materials* 64(2): 181-193.
44. Fortuny, A., C. Ferrer, C. Bengoa, J. Font y A. Fabregat (1995). "Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant." *Catalysis Today* 24(1): 79-83.
45. Fourie, J. G. y J. P. Du Plessis (2002). "Pressure drop modelling in cellular metallic foams." *Chemical Engineering Science* 57(14): 2781-2789.
46. Fukushima, S. y K. Kusaka (1977a). "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.
47. Fukushima, S. y K. Kusaka (1977b). "Liquid-phase volumetric and mass-transfer coefficient, and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 10(6): 468-474.
48. Gasso, S., J. Baldasano, M. Gonzalez, N. Abatzoglou, J. Lemonnier y E. Chornet (1992). "Wet oxidation via two-phase flow reactors and high mass-transfer regimes." *Industrial & engineering chemistry research* 31(8): 2057-2062.

49. Georgi, A. y F.-D. Kopinke (2005). "Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon." *Applied Catalysis B: Environmental* 58(1): 9-18.
50. Gianetto, A., G. Baldi y F. Specchia (1970). "Absorption in Packed Towers with Cocurrent Downward, High-Velocity Flows. I. Interfacial Areas." *Ing. Chim.* 6(125).
51. Gianetto, A., G. Baldi, V. Specchia y S. Sicardi (1978). "Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in trickle-bed reactors." *AIChE Journal* 24(6): 1087-1104.
52. Gibson, L. J. y M. F. Ashby (1988). "Cellular solids. Structure & properties." Pergamon Press, Oxford, U.K.
53. Gibson, L. J. y M. F. Ashby (1999). *Cellular solids: structure and properties*, Cambridge university press.
54. Goi, D., C. d. Leitenburg, G. Dolcetti y A. Trovarelli (2006). "COD and AOX abatement in catalytic wet oxidation of halogenated liquid wastes using CeO₂-based catalysts." *Journal of alloys and compounds* 408: 1136-1140.
55. Goto, S. y J. Smith (1975). "Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects." *AIChE Journal* 21(4): 706-713.
56. Goto, S., J. Levec y J. Smith (1975). "Mass transfer in packed beds with two-phase flow." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 14(4): 473-478.
57. Greenberg, A., L. Clesceri y A. Eaton (1992). "Standard methods for the examination of water and wastewater." American Public Health Association, Washington, DC 18.
58. Gunjal, P. R., M. N. Kashid, V. V. Ranade y R. V. Chaudhari (2005). "Hydrodynamics of trickle-bed reactors: experiments and CFD modeling." *Industrial & engineering chemistry research* 44(16): 6278-6294.
59. Gunjal, P. R., V. V. Ranade y R. V. Chaudhari (2003). "Liquid distribution and RTD in trickle bed reactors: experiments and CFD simulations." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 81(3-4): 821-830.
60. Guo, J. y M. Al-Dahhan (2003). "Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst." *Industrial & engineering chemistry research* 42(12): 2450-2460.
61. Guo, J. y M. Al-Dahhan (2006). "Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol." *Applied Catalysis A: General* 299: 175-184.

62. Hamoudi, S., A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonneviot y F. Larachi (2000). "Catalytic wet oxidation of phenol over $Pt_xAg_{1-x}MnO_2/CeO_2$ catalysts." *Catalysis today* 62(4): 379-388.
63. Han, P. y D. M. Bartels (1996). "Temperature dependence of oxygen diffusion in H_2O and D_2O ." *The Journal of Physical Chemistry* 100(13): 5597-5602.
64. Heimbuch, J. A. y A. R. Wilhelmi (1985). "Wet air oxidation—a treatment means for aqueous hazardous waste streams." *Journal of hazardous materials* 12(2): 187-200.
65. Herskowitz, M. y J. Smith (1983). "Trickle-bed reactors: A review." *AIChE Journal* 29(1): 1-18.
66. Hickman, D. y L. D. Schmidt (1992b). "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths." *Journal of Catalysis* 138(1): 267-282.
67. Hickman, D. y L. Schmidt (1992a). "The role of boundary layer mass transfer in partial oxidation selectivity." *Journal of catalysis* 136(2): 300-308.
68. Hofmann, H. (1986). *Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-up*. Hemisphere, Washington, DC.
69. Holub, R., M. Duduković y P. Ramachandran (1992). "A phenomenological model for pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in gas-liquid trickle flow." *Chemical Engineering Science* 47(9): 2343-2348.
70. Holub, R., M. Duduković y P. Ramachandran (1993). "Pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in trickle flow." *AIChE journal* 39(2): 302-321.
71. Incera Garrido, G., F. Patcas, S. Lang y B. Kraushaar-Czarnetzki (2008). "Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: a description for different pore sizes and porosities." *Chemical Engineering Science* 63(21): 5202-5217.
72. Jhalani, A. y L. Schmidt (2005). "Preferential CO oxidation in the presence of H_2 , H_2O and CO_2 at short contact-times." *Catalysis letters* 104(3-4): 103-110.
73. Joglekar, H., S. Samant y J. Joshi (1991). "Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols." *Water Research* 25(2): 135-145.
74. Keav, S., A. E. de los Monteros, J. Barbier Jr y D. Duprez (2014). "Wet Air Oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to fouling and kinetic modelling." *Applied Catalysis B: Environmental* 150–151(0): 402-410.
75. Keav, S., J. Barbier y D. Duprez (2011). "Deactivation and regeneration of wet air oxidation catalysts." *Catalysis Science & Technology* 1(3): 342-353.
76. Kim, K.-H. y S.-K. Ihm (2007). "Characteristics of titania supported copper oxide catalysts for wet air oxidation of phenol." *Journal of hazardous materials* 146(3): 610-616.

77. Kim, K.-H., J.-R. Kim y S.-K. Ihm (2009). "Wet oxidation of phenol over transition metal oxide catalysts supported on Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water." *Journal of Hazardous Materials* 167(1): 1158-1162.
78. Kim, S.-K. y S.-K. Ihm (2005). "Nature of carbonaceous deposits on the alumina supported transition metal oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol." *Topics in catalysis* 33(1-4): 171-179.
79. Kim, S.-K., K.-H. Kim y S.-K. Ihm (2007). "The characteristics of wet air oxidation of phenol over CuO_x/Al₂O₃ catalysts: Effect of copper loading." *Chemosphere* 68(2): 287-292.
80. Kohler, M. y W. Richarz (1985). "Investigation of Liquid Holdup in Trickle Bed Reactors." *Ger. Chem. Eng.* 8(295).
81. Kolaczowski, S. T., F. J. Beltran, D. B. McLurgh y F. J. Rivas (1997). "Wet air oxidation of phenol: factors that may influence global kinetics." *Process safety and environmental protection* 75(4): 257-265.
82. Kolaczowski, S., P. Plucinski, F. Beltran, F. Rivas y D. McLurgh (1999). "Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design." *Chemical Engineering Journal* 73(2): 143-160.
83. Kouraichi, R., J. J. Delgado, J. D. López-Castro, M. Stitou, J. M. Rodríguez-Izquierdo y M. A. Cauqui (2010). "Deactivation of Pt/MnO_x-CeO₂ catalysts for the catalytic wet oxidation of phenol: Formation of carbonaceous deposits and leaching of manganese." *Catalysis Today* 154(3-4): 195-201.
84. Kulkarni, U. S. y S. G. Dixit (1991). "Destruction of phenol from wastewater by oxidation with sulfite-oxygen." *Industrial & engineering chemistry research* 30(8): 1916-1920.
85. Kuo, J. y D. Bourell (1997). "Structural evolution during calcination of sol-gel synthesized alumina and alumina-8 vol% zirconia composite." *Journal of materials science* 32(10): 2687-2692.
86. Kwan, W. P. y B. M. Voelker (2003). "Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems." *Environmental science & technology* 37(6): 1150-1158.
87. Larachi, F., A. Laurent, N. Midoux y G. Wild (1991). "Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation." *Chemical Engineering Science* 46(5): 1233-1246.
88. Larachi, F., M. Cassanello y A. Laurent (1998). "Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors at elevated pressures." *Industrial & engineering chemistry research* 37(3): 718-733.

89. Laxmi Gayatri, S. y M. Ahmaruzzaman (2010). "Adsorption technique for the removal of phenolic compounds from wastewater using low-cost natural adsorbents." *Assam University Journal of Science & Technology : Physical Sciences and Technology* 5(2).
90. Lee, D.-K., D.-S. Kim, T.-H. Kim, Y.-K. Lee, S.-E. Jeong, N. T. Le, M.-J. Cho y S. D. Henam (2010). "Deactivation of Pt catalysts during wet oxidation of phenol." *Catalysis Today* 154(3–4): 244-249.
91. Lee, S. H. y J. B. Carberry (1992). "Biodegradation of PCP enhanced by chemical oxidation pretreatment." *Water environment research* 64(5): 682-690.
92. Lefèvre, S., O. Boutin, J.-H. Ferrasse, L. Malleret, R. Faucherand y A. Viand (2011). "Thermodynamic and kinetic study of phenol degradation by a non-catalytic wet air oxidation process." *Chemosphere* 84(9): 1208-1215.
93. Leon, M. A., R. Tschentscher, T. A. Nijhuis, J. van der Schaaf y J. C. Schouten (2011). "Rotating foam stirrer reactor: effect of catalyst coating characteristics on reactor performance." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(6): 3184-3193.
94. Leon, M., P. Geers, T. Nijhuis, J. Van der Schaaf y J. Schouten (2012). "Effect of foam stirrer design on the catalytic performance of rotating foam stirrer reactors." *Chemical Engineering Journal* 207: 209-217.
95. Leon, M., T. Nijhuis, J. van der Schaaf y J. Schouten (2012). "Mass transfer modeling of a consecutive reaction in rotating foam stirrer reactors: Selective hydrogenation of a functionalized alkyne." *Chemical Engineering Science* 73: 412-420.
96. Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* Limusa, Wiley, México DF.
97. Lévêque, J., D. Rouzineau, M. Prévost y M. Meyer (2009). "Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation." *Chemical Engineering Science* 64(11): 2607-2616.
98. Lin, S. S., D. J. Chang, C.-H. Wang y C. C. Chen (2003). "Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO₂ catalyst—effect of reaction conditions." *Water Research* 37(4): 793-800.
99. Luck, F. (1999). "Wet air oxidation: past, present and future." *Catalysis today* 53(1): 81-91.
100. Luyten, J., I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaeyts y R. Mortelmans (2005). "Strong ceramic foams from polyurethane templates." *Advances in applied ceramics* 104(1): 4-8.

101. Luyten, J., S. Mullens, J. Coymans, A. De Wilde, I. Thijs y R. Kemps (2009). "Different methods to synthesize ceramic foams." *Journal of the European Ceramic Society* 29(5): 829-832.
102. Lyckfeldt, O. y J. Ferreira (1998). "Processing of porous ceramics by 'starch consolidation'." *Journal of the European Ceramic Society* 18(2): 131-140.
103. Lyckfeldt, O., J. Brandt y S. Lesca (2000). "Protein forming a novel shaping technique for ceramics." *Journal of the European ceramic Society* 20(14): 2551-2559.
104. Mahajani, V. V. y M. M. Shanna (1979). "Effective Interfacial Area and Liquid-Side Mass Transfer Coefficient in Trickle-Bed Reactors." *Chem. Eng. Sci.* 34(1425).
105. Mahajani, V. V. y M. M. Sharma (1980). "Mass Transfer in Packed Columns: Cocurrent (Downflow) Operation: 1 in. and 1.5 in. Metal Pall Rings and Ceramic Intalox Saddles: Multifilament Gauze Packings in 20 cm and 38 cm I.D. Columns." *Chem. Eng. Sci.* 35(941).
106. Masende, Z., B. Kuster, K. Ptasinski, F. Janssen, J. Katima y J. Schouten (2003). "Platinum catalysed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor: A practical operation window." *Applied Catalysis B: Environmental* 41(3): 247-267.
107. Massa, P., M. Ayude, R. Fenoglio, J. Gonzalez y P. Haure (2004). "Catalyst systems for the oxidation of phenol in water." *Latin American applied research* 34(3): 133-140.
108. Maugans, C. B. y A. Akgerman (2003). "Catalytic wet oxidation of phenol in a trickle bed reactor over a Pt/TiO₂ catalyst." *Water research* 37(2): 319-328.
109. Midoux, N., M. Favier y J. C. Charpentier (1976). "Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons." *Journal of chemical Engineering of Japan* 9(5): 350-356.
110. Miro, C., A. Alejandre, A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font y A. Fabregat (1999). "Aqueous phase catalytic oxidation of phenol in a trickle bed reactor: effect of the pH." *Water Research* 33(4): 1005-1013.
111. Morsi, B. I., A. Laurent, N. Midoux y J. C. Charpentier (1980). "Interfacial area in trickle-bed reactors: Comparison between ionic and organic liquids and between Raschig rings and small diameter particles." *Chemical Engineering Science* 35(6): 1467-1470.

112. Morsi, B., N. Midoux, A. Laurent y J. Charpentier (1982). "Hydrodynamics and interfacial areas in downward cocurrent gas-liquid flow through fixed beds. Influence of the nature of the liquid." *Int. Chem. Eng* 22: 142.
113. Ng, K. (1986). "A model for flow regime transitions in cocurrent down- flow trickle-bed reactors." *AIChE journal* 32(1): 115-122.
114. Nijhuis, T. A., A. E. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn y J. A. Moulijn (2001). "Preparation of monolithic catalysts." *Catalysis Reviews* 43(4): 345-380.
115. Ohta, H., S. Goto y H. Teshima (1980). "Liquid-phase oxidation of phenol in a rotating catalytic basket reactor." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 19(2): 180-185.
116. Oliveira, P., A. Ramos, I. Fonseca, A. Botelho do Rego y J. Vital (2005). "Oxidation of limonene over carbon anchored transition metal Schiff base complexes: Effect of the linking agent." *Catalysis today* 102: 67-77.
117. Omatete, O. O., M. A. Janney y R. A. Strehlow (1991). "Gelcasting: a new ceramic forming process." *American Ceramic Society Bulletin* 70(10): 1641-1649.
118. Otake, T. y K. Okada (1953). "Liquid hold-up in packed towers operating hold-up without gas flow." *Kagaku Kogaku* 17: 176.
119. Panuccio, G., K. Williams y L. Schmidt (2006). "Contributions of heterogeneous and homogeneous chemistry in the catalytic partial oxidation of octane isomers and mixtures on rhodium coated foams." *Chemical engineering science* 61(13): 4207-4219.
120. Pestryakov, A., E. Yurchenko y A. Feofilov (1996). "Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emissions." *Catalysis today* 29(1): 67-70.
121. Pestryakov, A., V. Lunin y V. Petranovskii (2007). "Catalysts based on foam materials for neutralization of waste gases." *Catalysis Communications* 8(12): 2253-2256.
122. Pintar, A. y J. Levec (1992). "Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions: I. Kinetics of phenol oxidation." *Journal of catalysis* 135(2): 345-357.
123. Pintar, A. y J. Levec (1994). "Catalytic liquid-phase oxidation of phenol aqueous solutions. A kinetic investigation." *Industrial & engineering chemistry research* 33(12): 3070-3077.

124. Poznyak, T., R. Tapia, J. Vivero y I. Chairez (2006). "Effect of pH to the decomposition of aqueous phenols mixture by ozone." *J. Mex. Chem. Soc* 50(1): 28-35.
125. Pruden, B. y H. Le (1976). "Wet air oxidation of soluble components in waste water." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 54(4): 319-325.
126. Ramachandran, P. A. y R. V. Chaudhari (1983). "Three-Phase Catalytic Reactors." Gordon and Breach Science Pub., New York.
127. Ranade, V. V., R. Chaudhari y P. R. Gunjal (2011). "Trickle Bed Reactors: Reactor Engineering & Applications." Elsevier.
128. Rao, V., M. Ananth y Y. Varma (1983). "Hydrodynamics of two-phase cocurrent downflow through packed beds (partes I y II)." *AIChE Journal* 29(3): 467-473.
129. Reiss, L. (1967). "Cocurrent gas-liquid contacting in packed columns." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 6(4): 486-499.
130. Richardson, J., M. Garrait y J.-K. Hung (2003). "Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports." *Applied Catalysis A: General* 255(1): 69-82.
131. Richardson, J., Y. Peng y D. Remue (2000). "Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop." *Applied Catalysis A: General* 204(1): 19-32.
132. Rivas, F. J., S. T. Kolaczowski, F. J. Beltran y D. B. McLurgh (1999). "Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operating conditions and homogeneous metal catalysts." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74(5): 390-398.
133. Roy, S., T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner y T. Turek (2004). "Monoliths as multiphase reactors: a review." *AIChE journal* 50(11): 2918-2938.
134. Sadana, A. y J. R. Katzer (1974a). "Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution over copper oxide." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 13(2): 127-134.
135. Sadana, A. y J. R. Katzer (1974b). "Involvement of free radicals in the aqueous-phase catalytic oxidation of phenol over copper oxide." *Journal of Catalysis* 35(1): 140-152.
136. Saez, A. E. y R. G. Carbonell (1985). "Hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds." *AIChE Journal* 31(1): 52-62.
137. Saez, A., M. Yopez, C. Cabrera y E. Soria (1991). "Static liquid holdup in packed beds of spherical particles." *AIChE journal* 37(11): 1733-1736.

138. Sai, P. y Y. Varma (1988). "Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas- liquid concurrent downflow through packed beds." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66(3): 353-360.
139. Santiago, A., J. Sousa, R. Guedes, C. Jeronimo y M. Benachour (2006). "Kinetic and wet oxidation of phenol catalyzed by non-promoted and potassium-promoted manganese/cerium oxide." *Journal of hazardous materials* 138(2): 325-330.
140. Santos, A., P. Yustos, A. Quintanilla y F. Garcia-Ochoa (2004). "Lower toxicity route in catalytic wet oxidation of phenol at basic pH by using bicarbonate media." *Applied Catalysis B: Environmental* 53(3): 181-194.
141. Santos, A., P. Yustos, A. Quintanilla y F. Garcia-Ochoa (2005). "Influence of pH on the wet oxidation of phenol with copper catalyst." *Topics in catalysis* 33(1-4): 181-192.
142. Santos, A., P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz y F. Garcia-Ochoa (2005b). "Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: causes and effects." *Applied Catalysis B: Environmental* 61(3): 323-333.
143. Sanz, O., F. Javier Echave, M. Sánchez, A. Monzón y M. Montes (2008). "Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation." *Applied Catalysis A: General* 340(1): 125-132.
144. Sanz, O., L. C. Almeida, J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró y M. Montes (2008). "Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams." *Applied Catalysis B: Environmental* 78(1): 166-175.
145. Sanz, O., L. Martínez T, F. Echave, M. Domínguez, M. Centeno, J. Odriozola y M. Montes (2009). "Aluminium anodisation for Au-CeO₂/Al₂O₃-Al monoliths preparation." *Chemical Engineering Journal* 151(1): 324-332.
146. Sato, Y., T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda y Y. Hashiguchi (1973). "Flow pattern and pulsation properties of cocurrent gas-liquid downflow in packed beds." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 6(4): 315-319.
147. Schlegel, A., S. Buser, P. Benz, H. Bockhorn y F. Mauss (1994). NO_x formation in lean premixed noncatalytic and catalytically stabilized combustion of propane. *Symposium (International) on Combustion*, Elsevier.
148. Schubert, C. N., J. R. Lindner y R. M. Kelly (1986). "Experimental methods for measuring static liquid holdup in packed columns." *AIChE journal* 32(11): 1920-1923.

149. Schwartzwalder, K. y A. V. Somers (1963). Method of making porous ceramic articles, U.S. Patent No. 3,090,094. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
150. Seirafi, H. A. y J. Smith (1980). "Mass transfer and adsorption in liquid full and trickle beds." *AIChE Journal* 26(5): 711-717.
151. Sicardi, S., H. Gerhard y H. Hoffmann (1979). "Flow regime transition in trickle-bed reactors." *The Chemical Engineering Journal* 18(3): 173-182.
152. Sie, S. y R. Krishna (1998). "Process development and scale up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes." *Reviews in Chemical Engineering* 14(3): 203-252.
153. Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)." *Pure and applied chemistry* 57(4): 603-619.
154. Sirijaruphan, A., J. G. Goodwin Jr, R. W. Rice, D. Wei, K. R. Butcher, G. W. Roberts y J. J. Spivey (2005). "Metal foam supported Pt catalysts for the selective oxidation of CO in hydrogen." *Applied Catalysis A: General* 281(1): 1-9.
155. Siva Kumar, N., M. Venkata Subbaiah, A. Subba Reddy y A. Krishnaiah (2009). "Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan–*abrus precatorius* blended beads." *Journal of chemical technology and biotechnology* 84(7): 972-981.
156. Smith, F. L. y A. H. Harvey (2007). "Avoid common pitfalls when using Henry's law." *Chemical engineering progress* 103(9): 33-39.
157. Specchia, V. y G. Baldi (1977). "Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds." *Chemical Engineering Science* 32(5): 515-523.
158. Steenken, S. y P. Neta (2003). "Transient phenoxyl radicals: formation and properties in aqueous solutions." *Patai's Chemistry of Functional Groups*.
159. Stemmet, C. P. (2008). "Gas-liquid Solid Foam Reactor: Hydrodynamics and Mass Transfer." Tesis doctoral.
160. Stemmet, C., J. Jongmans, J. Van der Schaaf, B. Kuster y J. Schouten (2005). "Hydrodynamics of gas–liquid counter-current flow in solid foam packings." *Chemical engineering science* 60(22): 6422-6429.

161. Stoyanova, M., S. Christoskova y M. Georgieva (2003). "Mixed Ni-Mn-oxide systems as catalysts for complete oxidation: Part II. Kinetic study of liquid-phase oxidation of phenol." *Applied Catalysis A: General* 249(2): 295-302.
162. Studart, A. R., U. T. Gonzenbach, E. Tervoort y L. J. Gauckler (2006). "Processing routes to macroporous ceramics: a review." *Journal of the American Ceramic Society* 89(6): 1771-1789.
163. Talmor, E. (1977). "Two-phase downflow through catalyst beds: Part I. Flow maps." *AIChE Journal* 23(6): 868-874.
164. Teramoto, M., S. Tai, K. Nishii y H. Teranishi (1974). "Effects of pressure on liquid-phase mass transfer coefficients." *The Chemical Engineering Journal* 8(3): 223-226.
165. Thornton, T. D. y P. E. Savage (1990). "Phenol oxidation in supercritical water." *The Journal of Supercritical Fluids* 3(4): 240-248.
166. Tosun, G. (1984). "A study of cocurrent downflow of nonfoaming gas-liquid systems in a packed bed. 1. flow regimes: search for a generalized flow map." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 23(1): 29-35.
167. Tschentscher, R., T. A. Nijhuis, J. van der Schaaf y J. C. Schouten (2011). "Glucose oxidation in slurry reactors and rotating foam reactors." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(4): 1620-1634.
168. Tschentscher, R., T. Nijhuis, J. Van der Schaaf, B. Kuster y J. Schouten (2010). "Gas-liquid mass transfer in rotating solid foam reactors." *Chemical Engineering Science* 65(1): 472-479.
169. Tukač, V. y J. Hanika (1992). "Influence of catalyst particles orientation on the pressure drop and the liquid dispersion in the trickle bed reactor." *Chemical engineering science* 47(9): 2227-2232.
170. Turek, F. y R. Lange (1981). "Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number." *Chemical Engineering Science* 36(3): 569-579.
171. Twigg, M. V. y J. T. Richardson (1995). "Preparation and properties of ceramic foam catalyst supports." *Studies in Surface Science and Catalysis* 91: 345-359.
172. Twigg, M. V. y J. T. Richardson (2007). "Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts." *Industrial & engineering chemistry research* 46(12): 4166-4177.
173. Ufford, R. C. y J. J. Perona (1973). "Liquid phase mass transfer with concurrent flow through packed towers." *AIChE Journal* 19(6): 1223-1226.

174. Urrutia, G., P. Bonelli, M. Cassanello y A. Cukierman (1996). "On dynamic liquid holdup determination by the drainage method." *Chemical engineering science* 51(15): 3721-3726.
175. Van Setten, B., C. Spitters, J. Bremmer, A. Mulders, M. Makkee y J. Moulijn (2003). "Stability of catalytic foam diesel-soot filters based on Cs_2O , MoO_3 , and Cs_2SO_4 molten-salt catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 42(4): 337-347.
176. Vicente, J., R. Rosal y M. Díaz (2002). "Noncatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions." *Industrial & engineering chemistry research* 41(1): 46-51.
177. Vorstman, M. A. G. y M. Tels (1987). "Wet Air Oxidation of Toxic Wastewater." *Proceedings of the Second European Conference on Environmental Technology, Amsterdam, The Netherlands* (K. J. A. De Waal y W. J. Van Den Brink, eds): 247-255.
178. Wammes, W. J. y K. R. Westerterp (1991c). "Hydrodynamics in a pressurized cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor." *Chemical engineering & technology* 14(6): 406-413.
179. Wammes, W., J. Middelkamp, W. Huisman, C. DeBass y K. Westerterp (1991b). "Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle bed at elevated pressures." *AIChE journal* 37(12): 1849-1862.
180. Wammes, W., S. Mechielsen y K. Westerterp (1990). "The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas—liquid trickle-bed reactor at elevated pressures." *Chemical Engineering Science* 45(10): 3149-3158.
181. Wammes, W., S. Mechielsen y K. Westerterp (1991a). "The influence of pressure on the liquid hold-up in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor operating at low gas velocities." *Chemical engineering science* 46(2): 409-417.
182. Wang, Y.-T. (1992). "Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds." *Water environment research* 64(3): 268-273.
183. Wenmakers, P. W., J. van der Schaaf, B. F. Kuster y J. C. Schouten (2010). "Comparative modeling study on the performance of solid foam as a structured catalyst support in multiphase reactors." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(11): 5353-5366.
184. Wierenga, A. M., T. A. Lenstra y A. P. Philipse (1998). "Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets: synthesis, characterisation and intrinsic

- viscosity measurements." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 134(3): 359-371.
185. Wild, G., Larachi, F. y J. C. Charpentier (1992). "Heat and mass transfer in gas-liquid-solid fixed bed reactors." En M. Quintard y M. Todorovic (Eds.), *Heat and mass transfer in porous media* Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. p. 616.
186. Williams, K. A. y L. D. Schmidt (2006). "Catalytic autoignition of higher alkane partial oxidation on Rh-coated foams." *Applied Catalysis A: General* 299: 30-45.
187. Winé, G., J.-P. Tessonier, S. Rigolet, C. Marichal, M.-J. Ledoux y C. Pham-Huu (2006). "Beta zeolite supported on a β -SiC foam monolith: A diffusionless catalyst for fixed-bed Friedel-Crafts reactions." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 248(1): 113-120.
188. Winterbottom, J. M. y M. B. King (1999). "Reactor Design for Chemical Engineers." CRC Press
189. Wörner, A., C. Friedrich y R. Tamme (2003). "Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gas mixtures." *Applied Catalysis A: General* 245(1): 1-14.
190. Wu, Q., X. Hu y P.-I. Yue (2003). "Kinetics study on catalytic wet air oxidation of phenol." *Chemical engineering science* 58(3): 923-928.
191. Yang, H. H. y C. A. Eckert (1988). "Homogeneous catalysis in the oxidation of p-chlorophenol in supercritical water." *Industrial & engineering chemistry research* 27(11): 2009-2014.

A. ANEXOS

A.1 Cálculo de las propiedades físicas y de transporte

En este apartado se presentan las ecuaciones empleadas en los diversos cálculos que se han realizado a lo largo de la presente tesis doctoral.

A.1.1. Cálculo de las propiedades físicas

Para el cálculo de dichas propiedades se ha considerado que el líquido es agua pura, ya que las concentraciones de fenol, cobre y fosfatos son lo suficientemente bajas como para poder considerar despreciable su influencia en dichas propiedades.

La densidad, viscosidad y tensión superficial del líquido, así como la densidad del oxígeno en función de la temperatura se han obtenido del Perry's Handbook (Green y Perry, 2008).

A continuación se muestran las ecuaciones utilizadas para el cálculo del resto de propiedades.

- **Presión de vapor del agua ($P_{H_2O}^o$):** ecuación de Antoine

$$\log P_{H_2O}^o = A - \frac{B}{T + C} \quad [\text{Ec.A.1}]$$

$P_{H_2O}^o$, mmHg, T es la temperatura, °C, A, B y C son las constantes de la ecuación de Antoine: $99 < T < 374$: $A=8.14019$, $B=1810.94$ y $C=244.485$ (Kueper et al., 2014).

- **Concentración de oxígeno disuelto (C_O):** ley de Henry

$$C_O = \frac{P_{iO}}{H} \quad [\text{Ec.A.2}]$$

donde P_{iO} es la presión parcial del oxígeno, atm y H es la constante de Henry, L/(atm·mol). El valor de la constante de Henry en función de la temperatura se calcula mediante la siguiente ecuación (Smith y Harvey, 2007):

$$H(T) = H_{ref} \exp \left[-C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad [\text{Ec.A.3}]$$

donde H_{ref} es la constante de Henry a la temperatura de referencia (T_{ref} , K) y C es una constante, cuyo valor para el oxígeno es de 1700 K. A 25 °C $H_{ref}=769.23$ L/(atm·mol) (Sander, 2014).

- **Difusividad de oxígeno en agua (\mathcal{D}_{O_2}):** ecuación de Wilke y Chang (Wilke y Chang, 1955)

$$\mathcal{D}_{O_2} = 7.4 \cdot 10^{-8} T \frac{(\psi_{H_2O} M_{H_2O})^{0.5}}{\mu_L V_{O_2}^{0.6}} \quad [\text{Ec.A.4}]$$

donde T es la temperatura, K, ψ_{H_2O} es el parámetro de asociación para el agua (2.6 (Reid et al., 1977)), M_{H_2O} es la masa molecular del agua, 18 g/mol, μ_L es la viscosidad del líquido, cp y $V_{O_2}^{0.6}$ es el volumen molar del oxígeno a la temperatura normal de ebullición (25.6 cm³/mol (Welty et al., 1984)).

A.1.2. Cálculo de las propiedades de transporte para reactores de tanque agitado

- **Coefficiente de transferencia gas-líquido (k_L):** ecuación de Satterfield (Satterfield, 1970)

$$k_L = 0.42 S_c^{-0.5} \left(\frac{\mu_L g \Delta \rho}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad [\text{Ec.A.5}]$$

$$S_c = \frac{\mu_L}{\mathcal{D}_L \rho_L} \quad [\text{Ec.A.6}]$$

donde $\Delta \rho$ es la diferencia entre la densidad del líquido y del gas y g es la aceleración de la gravedad.

- **Cálculo del área interfacial gas-líquido (a_{GL}):**

$$a_{GL} = \frac{6 \varepsilon_G}{d_b} \quad [\text{Ec.A.7}]$$

donde ε_G es la retención de gas y d_b es el diámetro medio de las burbujas. Para líquidos puros (Froment y Bischoff, 1990):

$$\varepsilon_G = 0.31 \left(\frac{u_{SG}}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}}} \right)^{2/3} + 0.45 \frac{(N - N_O^*) d_s^2}{d_r \sqrt{g d_r}} \quad [\text{Ec.A.8}]$$

donde u_{SG} es la velocidad superficial de gas, $4Q_g/\pi d_r^2$, Q_g es el flujo volumétrico de oxígeno, σ_L es la tensión superficial del líquido, N/m, d_s es el diámetro del agitador (0.069 m), d_r es el diámetro del reactor (0.097 m), N es la velocidad de agitación (10.8 s⁻¹) y N_O^* es la velocidad de agitación característica para la aspiración y dispersión del gas sobre la superficie del líquido (3.8 s⁻¹). Esta ecuación es válida para $0 < u_{SG} < 0.05$ m/s

Para líquidos puros y velocidades de agitación $N > 2.5N_O^*$ (Froment y Bischoff, 1990):

$$N_O^* = 2 \sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \frac{d_r}{d_s^2} \left(\frac{H_L - H_s}{d_s} \right)^{1/2}} \quad [\text{Ec.A.9}]$$

donde $H_L - H_s$ es la altura del líquido por encima del agitador sin que exista flujo de gas (0.024 m).

Para líquidos puros y $N > 2.5N_O^*$, d_b se calcula mediante la siguiente ecuación (Froment y Bischoff, 1990):

$$d_b = \sqrt{\frac{0.41 \sigma_L}{g(\rho_L - \rho_g)}} \quad [\text{Ec.A.10}]$$

• **Coficiente de transferencia líquido-sólido (k_s):** (Carberry, 2001)

$$\left(\frac{k_c d_p}{\mathcal{D}_{O_2}} \right)^2 = 4 + 1.21 \left(\frac{g d_p^3 \Delta \rho}{18 \mu_L \mathcal{D}_{O_2}} \right)^{2/3} \quad [\text{Ec.A.11}]$$

donde d_p es el diámetro del catalizador, m.

• Cálculo de la superficie externa de las partículas (a_c):(Carberry, 2001)

$$a_c = \frac{6m}{\rho_p d_p} \quad [\text{Ec.A.12}]$$

donde m es la carga del catalizador, kg/m^3 y ρ_p es la densidad del catalizador, kg/m^3 .

A.1.3. Cálculo de las propiedades de transporte en un reactor trifásico de lecho fijo de goteo**• Cálculo de la retención dinámica de líquido (ε_{LD})**

La retención dinámica de líquido para las esferas se calcula a partir de la correlación propuesta por Wammes et al. (Wammes et al., 1991a):

$$\frac{\varepsilon_{LD}}{\varepsilon} = 16.3 Re_L^n Ga_L^m \quad [\text{Ec.A.13}]$$

donde ε es la porosidad del lecho, Re_L es el número adimensional de Reynolds para la fase líquida y Ga_L es el número adimensional de Galileo para la fase líquida.

$$Re_L = \frac{\rho_L u_L d_p}{\mu_L} \quad [\text{Ec.A.14}]$$

$$Ga_L = \frac{\rho^2 g d_p^3}{\mu_L^2} \quad [\text{Ec.A.15}]$$

donde d_p es el diámetro de las partículas.

La ecuación Ec.A.13 es válida para esferas de vidrio de 3 mm de diámetro, para $Re_L < 11$: $n=0.36$ y $m=-0.39$ y para $Re_L > 15$: $n=0.55$ y $m=-0.42$.

La retención de líquido depende de la presión, de forma que al aumentar la presión disminuye la retención. Sin embargo, este efecto es prácticamente despreciable, ya

que por ejemplo Al-Naimi et al. (Al-Naimi et al., 2011) estudiaron el efecto de la presión en la retención de líquido a 0.1 y 1 MPa utilizando un lecho de partículas de catalizador de 1.6 mm para el sistema aire-agua, encontrando que para una velocidad superficial de líquido de 0.003 m/s y un flujo de gas de 0.086 m/s la retención de líquido es de 0.15 a 0.1 MPa y de 0.14 a 1 MPa. Además, teniendo en cuenta que en el presente trabajo se trabaja a una presión de 5 bar dicho efecto es despreciable.

Los mismos autores estudiaron el efecto de la temperatura en la retención de líquido a 30 y 100 °C, obteniendo que para las mismas velocidades superficiales de gas y de líquido descritas anteriormente y a 0.5 MPa la retención a 30 °C es de 0.15 aproximadamente y a 100 °C es de 0.13, es decir, la temperatura tiene un efecto un poco superior que la presión. Asimismo, en el caso de las espumas, la retención de líquido se ha determinado a temperatura ambiente y la reacción se ha llevado a cabo a 140 °C, luego el efecto de la temperatura se va a tener en cuenta a través del efecto de las propiedades del fluido al aumentar la temperatura.

Teniendo en cuenta que los experimentos se han realizado a 140 °C, 5 bar y $u_L=3.3 \cdot 10^{-3}$ m/s ($Re_L=45$) y $u_L=7.7 \cdot 10^{-4}$ m/s ($Re_L=11$) la retención de líquido dinámica se calcula empleando la ecuación Ec.A.13 con los correspondientes valores de n y m, y las propiedades del fluido a 140 °C, resultando una retención de líquido dinámica de 0.07 y 0.03 respectivamente.

En el caso de las espumas, la retención dinámica de líquido se calcula teniendo en cuenta las propiedades del fluido a la temperatura de reacción, haciendo uso de la correlación propuesta en el capítulo 5 (ecuación 5.5) con los correspondientes valores de u_L en cada experimento.

• Cálculo del coeficiente de transferencia de materia ($k_L a$)

El coeficiente de transferencia de materia por volumen de lecho se ha calculado utilizando la correlación propuesta por Goto y Smith (Goto y Smith, 1975) , ecuación Ec.A.16, para el sistema agua-oxígeno a 25 °C, presión atmosférica y esferas de vidrio de 4 mm:

$$\frac{k_L a}{D} = 2.8 \left(\frac{u_L \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.4} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{O_2}} \right)^{0.5} \quad [\text{Ec.A.16}]$$

donde $k_L a$ es el coeficiente de transferencia de materia por volumen de lecho (s^{-1}), u_L es la velocidad superficial del líquido (cm/s), ρ_L es la densidad del líquido (g/cm^3), μ_L es la viscosidad del líquido ($g/(cm \cdot s)$) y D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno (cm^2/s).

El coeficiente de transferencia de materia se ve afectado por la presión, de manera que al aumentar la presión aumenta el coeficiente de transferencia de materia, lo cual se puede atribuir al aumento de la retención del gas y del área interfacial. Este efecto es más pronunciado en líquidos espumantes que en líquidos no espumantes (Ranade et al., 2011). En este sentido, Larachi et al. (Larachi et al., 1998) estudiaron la influencia de la presión, 0.3 - 1.1 MPa, en el coeficiente de transferencia de materia para el sistema etilglicol+0.05 kmol de dietilamina y nitrógeno utilizando un relleno de propilpropileno de 3.37 mm y $L=6.67 \text{ kg/m}^2\text{s}$, obteniendo que a bajas velocidades superficiales de gas (0.8 cm/s) y 0.3 MPa el coeficiente de transferencia de materia es de 0.01 y a 1.1 MPa es de 0.02, luego el efecto de la presión en el coeficiente de transferencia de materia se puede despreciar.

Teniendo en cuenta las propiedades del fluido y el coeficiente de difusión a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene $k_L a = 0.013 \text{ s}^{-1}$ ($u_L = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$) y $k_L a = 0.007 \text{ s}^{-1}$ ($u_L = 7.7 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$), y suponiendo que a es igual que la superficie geométrica externa ($a=1240 \text{ m}^2/\text{m}^3$) se obtiene $k_L = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ y $k_L = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$

En el caso de las espumas, el coeficiente de transferencia de materia por volumen de lecho se calcula teniendo en cuenta las propiedades del fluido a la temperatura de reacción, utilizando la ecuación 5.12 ($\lambda=4.5 \text{ m}^{n-2}$ y $n=1.16$), con los correspondientes valores de u_L en cada experimento, se obtienen los valores de $k_L a$ y suponiendo que a es igual que la superficie geométrica externa ($a=2545 \text{ m}^2/\text{m}^3$) se obtiene k_L .

• Cálculo de la caída de presión ($-\Delta P/Z$)

La caída de presión para ambos lechos se ha calculado utilizando la correlación propuesta por Sáez y Carbonell (1985) válida para el régimen de baja interacción:

$$-\frac{\Delta P}{Z} = \frac{1}{\kappa_g} \left(A \frac{Re_g^*}{Ga_g^*} + B \frac{(Re_g^*)^2}{Ga_g^*} \right) \rho_g g \quad [\text{Ec.A.17}]$$

$$\kappa_g = \left(1 - \frac{\varepsilon_{LD}}{\varepsilon}\right)^{h_1} \quad [\text{Ec.A.18}]$$

$$Re_g^* = \frac{\rho_g u_g d_p}{(1 - \varepsilon)} \quad [\text{Ec.A.19}]$$

$$Ga_g^* = \frac{\rho_g^2 d_p^3 g \varepsilon^3}{\mu_g^2 (1 - \varepsilon)^3} \quad [\text{Ec.A.20}]$$

donde κ_g es la permeabilidad relativa de la fase gaseosa, A es la constante del término viscoso de la ecuación de Ergun, B es la constante del término inercial de la ecuación de Ergun y h_1 es una constante.

Para las espumas se han utilizado los siguientes valores (Saez y Carbonell, 1985): A=180, B=1.8 y $h_1=4.8$.

En las espumas en lugar de utilizar d_p se utiliza el D_p (suma del diámetro de poro y el diámetro del "strut") y los siguientes valores obtenidos por Stemmet (2008) para una espuma de aluminio de 20 ppi: A=42.1·10⁻⁵, B=14.03 y $h_1=3.88$.

A.2 Cálculo de las resistencias difusionales y deducción matemática de la ecuación para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en el reactor trifásico de lecho fijo de goteo

• Cálculo de la resistencias difusionales

En la expresión general de la velocidad para las reacciones catalíticas heterogéneas gas-líquido-sólido intervienen la resistencia a la transferencia de materia a través de la interfase G/L y la resistencia en la superficie del sólido (Fig. 1.2). Para una reacción de primer orden respecto al reactivo en fase gas (A) y al reactivo en fase líquida (B), la reacción tiene lugar a través de una serie de etapas lineales con respecto a A, por tanto la ecuación de la velocidad viene dada por (Levenspiel, 2004):

$$(-r_A) = \frac{1}{\frac{1}{k_{AG}a_{GL}} + \frac{H_A}{k_{AL}a_{GL}} + \frac{H_A}{k_{Ac}a_c} + \frac{H_A}{(k_A^m \bar{C}_B)_{\text{e}} a_{fs}}} p_{AG} \quad [\text{Ec.A.21}]$$

Como los experimentos se han llevado a cabo con oxígeno puro la resistencia de la fase gaseosa es despreciable, como consecuencia la Ec.A.21 se puede simplificar obteniendo:

$$(-r_A) = \frac{C_{AG}}{\frac{1}{k_{AL}a_{GL}} + \frac{1}{k_{Ac}a_c} + \frac{1}{(k_A^m \bar{C}_B)_{\text{e}} a_{fs}}} \quad [\text{Ec.A.22}]$$

siendo k_A^m es la constante cinética expresada por masa de catalizador, e_A es el factor de efectividad y f_s es el volumen de las partículas por volumen de reactor, es decir la carga de sólidos.

Experimentalmente se ha determinado que la oxidación catalítica heterogénea de fenol es de primer orden respecto al fenol. En este caso se desconoce el orden respecto al oxígeno, no obstante como los experimentos se han llevado a cabo con entrada continua de oxígeno se puede suponer que la concentración permanece constante y en ese caso si la reacción tuviese lugar con un orden distinto de uno se podría linealizar dicho término, lo único que cambiaría en la Ec.A.22 sería la aparición en el

sumando correspondiente a la resistencia de la reacción (tercer sumando del denominador de la Ec.A.22) de un término relacionado con la concentración de oxígeno como consecuencia de la linealización.

Experimentalmente (Capítulo 4) se ha determinado que la velocidad de oxidación de fenol viene dada mediante la siguiente ecuación:

$$(-r_{fenol}) = k_{ap} C_{fenol} \quad [\text{Ec.A.23}]$$

$$(-r_{fenol}) = \frac{(-r_{oxígeno})}{b} \Rightarrow (-r_{oxígeno}) = b(-r_{fenol}) \quad [\text{Ec.A.24}]$$

b es el coeficiente estequiométrico, en el caso de la oxidación total de fenol $b=7$. La velocidad de reacción del fenol se puede calcular ya que experimentalmente se conocen los valores de k_{ap} y C_{fenol} y teniendo en cuenta la Ec.A.24 se puede calcular la velocidad de reacción del oxígeno. Simplificando la Ec.A.22 la velocidad de reacción para el oxígeno se puede escribir como:

$$(-r_{oxígeno}) = k''_{ap} C_{AG} \quad [\text{Ec.A.25}]$$

donde C_{AG} es la concentración del oxígeno en el equilibrio dada por la ley de Henry, por tanto de la ecuación Ec.A.25 se puede calcular k''_{ap} y comparando la Ec.A.22 y Ec.A.25 se deduce:

$$k''_{ap} = \frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_{GL} + R_S + R_{reacción}} \quad [\text{Ec.A.26}]$$

$$R_{GL} = \frac{1}{k_{AL} a_{GL}} ; R_S = \frac{1}{k_{Ac} a_c} ; R_{reacción} = \frac{1}{(k_A^m \bar{C}_B) @ Af_S} \quad [\text{Ec.A.27}]$$

R_{GL} y R_S se calculan a través de las correlaciones indicadas anteriormente en el apartado A.1.2, teniendo en cuenta las propiedades físicas a la temperatura de reacción, C_{AG} se calcula a través de la Ec.A.2 donde P_{io} sería la diferencia entre la presión de operación y la presión de vapor de agua calculada a partir de la Ec.A.1. En el cálculo de a_c es necesario conocer el valor de la densidad del catalizador y éste se ha determinado experimentalmente, resultando un valor de 715 kg/m^3 .

Teniendo todo esto en cuenta, de la ecuación Ec.A.26 se puede calcular $R_{reacción}$.

Los resultados indican que la transferencia de materia gas-líquido contribuye con un 3% sobre la resistencia total, luego se puede despreciar tal efecto.

• **Deducción matemática de la ecuación para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en el reactor trifásico de lecho fijo de goteo**

En el Capítulo 5 se expone la ecuación para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia gas-líquido a partir de la medida experimental de la concentración de oxígeno en disolución. A continuación se muestra la deducción de dicha ecuación a partir de la teoría de la doble capa (Fig. A.1).

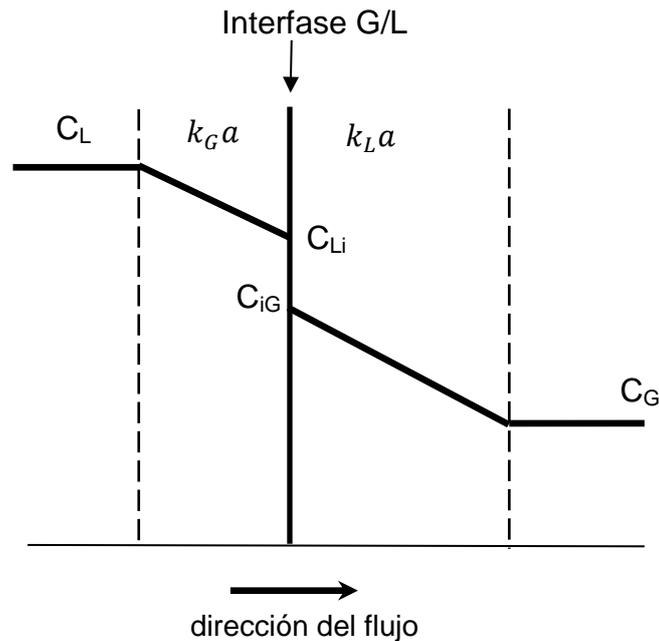


Fig. A.1. Perfil de concentración según la teoría de la doble capa para la desorción.

La velocidad de desorción de oxígeno viene dada por:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_{\text{oxígeno}}}{dt} = K_L (C_L - C_{Li}) \quad [\text{Ec.A.28}]$$

donde C_{Li} es la concentración de oxígeno en fase líquida, dada por la ley de Henry y teniendo en cuenta la ecuación de los gases ideales la Ec.A.28 se puede escribir como:

$$\frac{1}{S_{int}} \frac{dN_{\text{oxígeno}}}{dt} = \dot{N}_{\text{oxígeno}} = K_L \left(C_L - \frac{C_G RT}{H} \right) \quad [\text{Ec.A.29}]$$

Suponiendo que el flujo es uniforme y $S_{int} = a_{GL} V_L = a_{GL} \varepsilon_L V_R$, el balance de materia en un volumen diferencial de lecho ($dV_R = S dz$) para la fase líquida es:

$$d(Q_L C_L) = \dot{N}_{\text{oxígeno}} a_{GL} \varepsilon_L dV_R \quad [\text{Ec.A.30}]$$

$$d(u_L S C_L) = \dot{N}_{\text{oxígeno}} a_{GL} \varepsilon_L S dz \quad [\text{Ec.A.31}]$$

S es la sección del reactor y permanece constante, por tanto:

$$u_L \frac{dC_L}{dz} = a_{GL} \varepsilon_L K_L \left(C_L - \frac{C_G RT}{H} \right) \quad [\text{Ec.A.32}]$$

C_G es desconocido, realizando un balance global entre la entrada y un punto cualquiera del lecho, es decir el oxígeno que se transfiere desde la fase líquida pasa a la fase gaseosa:

$$C_G = \frac{u_L}{u_G} (C_{L0} - C_L) + C_{G0} \quad [\text{Ec.A.33}]$$

sustituyendo la ecuación Ec.A.33 en la Ec.A.32 resulta:

$$u_L \frac{dC_L}{dz} = a_{GL} \varepsilon_L K_L \left[C_L - \frac{RT}{H} \frac{u_L}{u_G} (C_{L0} - C_L) - \frac{C_{G0} RT}{H} \right] \quad [\text{Ec.A.34}]$$

sacando factor común a RT y H reorganizando se obtiene:

$$\frac{u_L}{\varepsilon_L} \frac{dC_L}{dz} = \frac{K_L a_{GL} RT}{H} \left[\left(\frac{H}{RT} + \frac{u_L}{u_G} \right) C_L - \left(\frac{u_L C_{L0}}{u_G} - C_{G0} \right) \right] \quad [\text{Ec.A.35}]$$