

Tesis de Posgrado

Análisis de un reactor de lecho en suspensión

Amadeo, Norma Elvira

1987

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

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

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

Cita tipo APA:

Amadeo, Norma Elvira. (1987). Análisis de un reactor de lecho en suspensión. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2065_Amadeo.pdf

Cita tipo Chicago:

Amadeo, Norma Elvira. "Análisis de un reactor de lecho en suspensión". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1987.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2065_Amadeo.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

"ANALISIS DE UN REACTOR DE LECHO EN SUSPENSION"

Norma Elvira Amadeo

Tesis presentada para optar al título de

"DOCTOR EN QUIMICA"

(Orientación Química Industrial)

Director: Dr. Miguel Angel Laborde

-1987-

- 2065 -
y.2

A Néstor

A Cristina

A Florencia

Agradecimientos

Quiero dejar expresada mi gratitud al Dr. Miguel A. Labode por la dirección del presente trabajo y por su aporte en esta etapa de mi formación en la investigación científica.

Agradezco al Dr. Norberto O. Lemcoff el haberme guiado a través del análisis crítico en los diferentes obstáculos que se presentaron en la realización del trabajo, y al CONICET por las sucesivas becas que me acordara.

Asimismo, mi reconocimiento al Ing. Horacio Agaraz y al Sr. Francisco Cabrera por su colaboración en la solución de problemas experimentales.

Finalmente, mi agradecimiento a mis compañeros del PINMATE, quienes me brindaron en todo momento su apoyo y amistad, colaborando así en la realización de este trabajo

Norma Elvira Amadeo

INDICE

| | Página |
|--|--------|
| <u>CAPITULO I : INTRODUCCION Y OBJETIVOS</u> | 1 |
| | |
| <u>CAPITULO II : PARTE EXPERIMENTAL</u> | |
| II.1. Descripción del equipo | 8 |
| II.1.1. Líneas de flujo | 8 |
| II.1.2. Reactor | 13 |
| II.1.3. Agitador | 17 |
| II.2. Reactivos | 20 |
| II.3. Características de los carbones activados | 21 |
| II.4. Análisis de la mezcla gaseosa | 29 |
| | |
| <u>CAPITULO III : FLUIDODINAMICA DEL SISTEMA REACCIONANTE</u> | |
| III.1. Su importancia | 34 |
| III.2. Potencia disipada por el agitador | 34 |
| III.2.1. Cálculo del número de potencia en sistemas no aereados para un agitador tipo paleta | 35 |
| III.2.2. Efecto de la aereación | 38 |
| III.2.3. Doble sistema de paletas | 39 |

| | Página |
|--|--------|
| III.3. Fracción de gas retenida en el sistema | 41 |
| III.4. Tamaño de burbuja | 44 |
| III.5. Influencia de los sólidos | 47 |
| III.6. Mínima velocidad de agitación para suspensión completa | 48 |
| III.7. Modelos de flujo | |
| III.7.1. Fase líquida | 51 |
| III.7.2. Fase gaseosa | 51 |
| <u>CAPITULO IV : ISOTERMAS DE ABSORCION Y ADSORCIÓN DE</u> <u>DIOXIDO DE AZUFRE</u> | |
| IV.1. Introduucción y objetivos | 54 |
| IV.2. Antecedentes bibliográficos | 56 |
| IV.3. Balances de masa | 58 |
| IV.4. Condiciones operativas | 63 |
| IV.5. Resultados experimentales | |
| IV.5.1. Isotermas de absorción | 65 |
| IV.5.2. Isotermas de adsorción | 68 |
| IV.6. Análisis de los resultados | 73 |
| IV.7. Conclusiones | 75 |

CAPITULO V : DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS
Y DE TRANSFERENCIA DE MASA

| | |
|---|-----|
| V.1. Introducción y objetivos | 76 |
| V.2. Antecedentes bibliográficos | |
| a) Cinética y mecanismo | 77 |
| b) Parámetros de transferencia | 79 |
| V.3. Expresión de la velocidad de reacción global | 83 |
| V.3.1. Velocidad global de transferencia | 85 |
| V.3.2. Velocidad intrínseca de reacción | 87 |
| V.3.3. Velocidad de reacción global | 88 |
| V.4. Condiciones y método de operación | 91 |
| V.5. Capacidad catalítica de los carbones activados | 95 |
| V.6. Influencia de la concentración de SO ₂ y O ₂ | 97 |
| V.7. Determinación de $(k_L a)_2$ | 101 |
| V.8. Determinación de $(k_S ap)_2$ | 106 |
| V.9. Verificación del orden respecto al oxígeno | 112 |
| V.10. Determinación del coeficiente cinético y del factor de efectividad | 112 |
| V.11. Verificación de los parámetros cinéticos | 120 |
| V.12. Efecto de la velocidad de agitación sobre $(k_L a)_2$ | 124 |
| V.13. Análisis de resultados y conclusiones | 127 |

| | Página |
|--|--------|
| <u>CAPITULO VI : CONSIDERACIONES FINALES</u> | 129 |
| <u>NOMENCLATURA</u> | 131 |
| <u>BIBLIOGRAFIA</u> | 135 |
| <u>APENDICE A</u> | 140 |
| <u>APENDICE B</u> | 142 |
| <u>APENDICE C</u> | 144 |
| <u>APENDICE D</u> | 154 |
| <u>APENDICE E</u> | 157 |
| <u>APENDICE F</u> | 159 |
| <u>APENDICE G</u> | 161 |
| <u>TABLA DE RESULTADOS</u> | 163 |

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Los reactores catalíticos de lecho en suspensión están comprendidos dentro de la clasificación general de reactores trifásicos.

Los reactores catalíticos de tres fases son sistemas que involucran un sólido catalizador y reactantes gaseosos y líquidos. En algunas aplicaciones la reacción puede ocurrir entre un gas disuelto y un reactante líquido en presencia de un sólido catalítico, como es el caso de la hidrogenación de aceites. Otra alternativa es que la fase líquida sea inerte y la reacción tenga lugar entre los gases disueltos, sobre la superficie del catalizador, un ejemplo es la remoción de gases contaminantes de una corriente gaseosa, tales como SO_2 o SH_2 .

Según la forma de contactar las distintas fases surgen dos categorías principales de reactores trifásicos:

- 1) Reactores de lecho fijo: las dos fases fluidas circulan en un lecho de partículas granulares estacionarias. En éstos, en general, el gas es la fase continua, mientras el líquido se mantiene disperso.
- 2) Reactores de lecho en suspensión: el sólido catalítico, en forma de polvo, está suspendido en el líquido por medio de la agitación mecánica o inducida por el burbujeo de un gas. La suspensión de partículas de catalizador en el líquido constituye la fase continua, mientras el gas está dispersado en el reactor

en forma de burbujas.

Los reactores de lecho en suspensión tienen ciertas ventajas sobre los reactores de lecho fijo. Estas son:

- 1) Debido al pequeño tamaño de partículas que puede ser utilizado en los reactores de lecho en suspensión (menor a 100μ) la resistencia a la difusión intraparticular es menor comparada con la que se verifica en un lecho fijo, en donde el tamaño de partícula es normalmente mucho mayor.
- 2) Los coeficientes de transferencia de masa en los primeros son mayores que los correspondientes a un lecho fijo, lo que resulta en una mejor utilización del catalizador.
- 3) Los reactores de lecho en suspensión tienen alta capacidad calorífica y altos coeficientes de transferencia de calor. Debido a esto, el control de temperatura, en reacciones exotérmicas, es mejor en estos reactores. Asimismo, el gran volumen de líquido de la suspensión favorece las condiciones isotérmicas, dada la gran capacidad calorífica del mismo.
- 4) En reactores de lecho fijo la superficie del catalizador podría estar parcialmente mojada, lo que reduce su eficiencia. Este problema, en cambio, no es encontrado en una suspensión.

En contraposición los reactores de lecho en suspensión pre-

sentan algunos problemas prácticos. En particular, su principal inconveniente radica en la dificultad de separación del catalizador. Es por esta razón que su aplicación está limitada a procesos continuos.

En función del dispositivo empleado para mantener el sólido suspendido, se pueden clasificar a los reactores de lecho en suspensión en dos grupos:

- a) reactores agitados mecánicamente
- b) columnas de burbujeo

Los primeros presentan gran eficiencia a la transferencia de calor y masa, mientras que sufren el problema de la atrición del catalizador.

En la columna de burbujeo el catalizador es suspendido por medio de la agitación inducida por el gas. Tienen bajo consumo de potencia pero proveen una distribución no uniforme del sólido y baja eficiencia a la transferencia de calor y masa.

Los reactores de lecho en suspensión tienen diversas aplicaciones en procesos catalíticos y han adquirido creciente importancia en la industria química. Se pueden citar, a título ilustrativo, los siguientes:

- 1) Hidrogenación de aceites insaturados

- 2) Reacción de Fischer-Tropsch para síntesis de hidrocarburos.
- 3) Reacciones de polimerización.
- 4) Remoción de gases contaminantes de una corriente gaseosa (SO_2 , SH_2 , etc.).

Debido a la naturaleza heterogénea de estos reactores el reactante gaseoso debe transferirse del gas al líquido y después del líquido al catalizador sólido, antes de que se verifique la reacción. Por lo tanto se deben presentar las siguientes etapas para que la reacción tenga lugar:

- 1) transferencia de masa del seno de la fase gaseosa hasta la interfase gas-líquido.
- 2) transferencia de masa desde la interfase gas-líquido al seno del líquido.
- 3) transferencia de masa desde el seno del líquido a la superficie externa de las partículas.
- 4) difusión en los poros del catalizador.
- 5) adsorción y reacción sobre los sitios activos del catalizador.

Todas las etapas están en serie excepto las dos últimas las cuales se verifican en serie-paralelo.

En los reactores de lecho en suspensión los gradientes de temperatura entre las fases son generalmente despreciables debido

a los altos coeficientes de transferencia de calor. De la misma manera, la variación de temperatura en la partícula puede ser considerada despreciable dado los pequeños tamaños de las mismas. Esto es válido aún para reacciones altamente exotérmicas (100 kcal/mol) (Chaudhari y Ramachandran, 1980).

En virtud de este comportamiento es innecesario considerar el balance de energía en estos sistemas.

Se puede apreciar, en conclusión, que la conversión en los reactores de lecho en suspensión está fuertemente influenciada por los procesos de transporte de masa, además de la cinética intrínseca de la reacción.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de un reactor de lecho en suspensión agitado mecánicamente. Con este fin se determinó la magnitud de las transferencia de masa externas e intraparticular, y el coeficiente cinético; se analizó, además, el efecto de algunos parámetros hidrodinámicos (velocidad de agitación, área de burbuja) sobre la performance del reactor.

Para llevar a cabo el estudio se eligió una reacción de cinética conocida como es la oxidación de SO_2 con carbón activado como catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los reactivos gaseosos son SO_2 y O_2 y el líquido es agua. La fase gaseosa fluye continuamente a través de una suspensión de partículas de carbón activado en agua, la cual permanece en el reac-

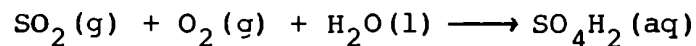
tor constituyendo un tipo de operación semicontinua.

La cinética de esta reacción ha sido estudiada por distintos autores (Komiyama y Smith, 1975a; Sada y col., 1983) quienes postulan primer orden respecto del O_2 y orden cero respecto del SO_2 .

El orden uno de reacción posibilita obtener una expresión explícita de la velocidad de reacción global.

Fue necesario verificar el orden de reacción informado en la bibliografía, respecto de cada uno de los reactivos, con el fin de plantear la expresión de velocidad de reacción adecuada.

La estequiometría de la reacción es:



Catalizador: carbón activado

$T = 40^\circ C$

$P_T = 1 \text{ atm.}$

Esta es levemente exotérmica. Si además se tiene en cuenta la gran capacidad calorífica típica de estos reactores, es posible asumir en el análisis, condiciones isotérmicas.

La reacción utilizada es aplicada en la industria en la remoción de SO_2 de una corriente gaseosa. Su importancia radica en el serio problema de polución atmosférica propio de los países industrializados.

El carbón activado es un buen catalizador para la oxidación de SO_2 a temperatura ambiente. También se destaca por su gran capacidad para la adsorción debido a la extensa superficie específica que presenta.

En esta investigación se emplearon dos tipos de carbones activados vegetales de origen nacional, obtenidos del quebracho blanco y del carozo de durazno.

Con el objeto de conocer sus capacidades adsorptivas se determinaron previamente a los ensayos cinéticos, las isoterms de adsorción respecto del SO_2 . Las medidas se llevaron a cabo en el sistema trifásico de lecho en suspensión: SO_2 - H_2O -carbón activado.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Descripción del equipo

En la Figura (II-1) se muestra el equipo utilizado. El mismo está constituido básicamente por las líneas de flujo y el reactor.

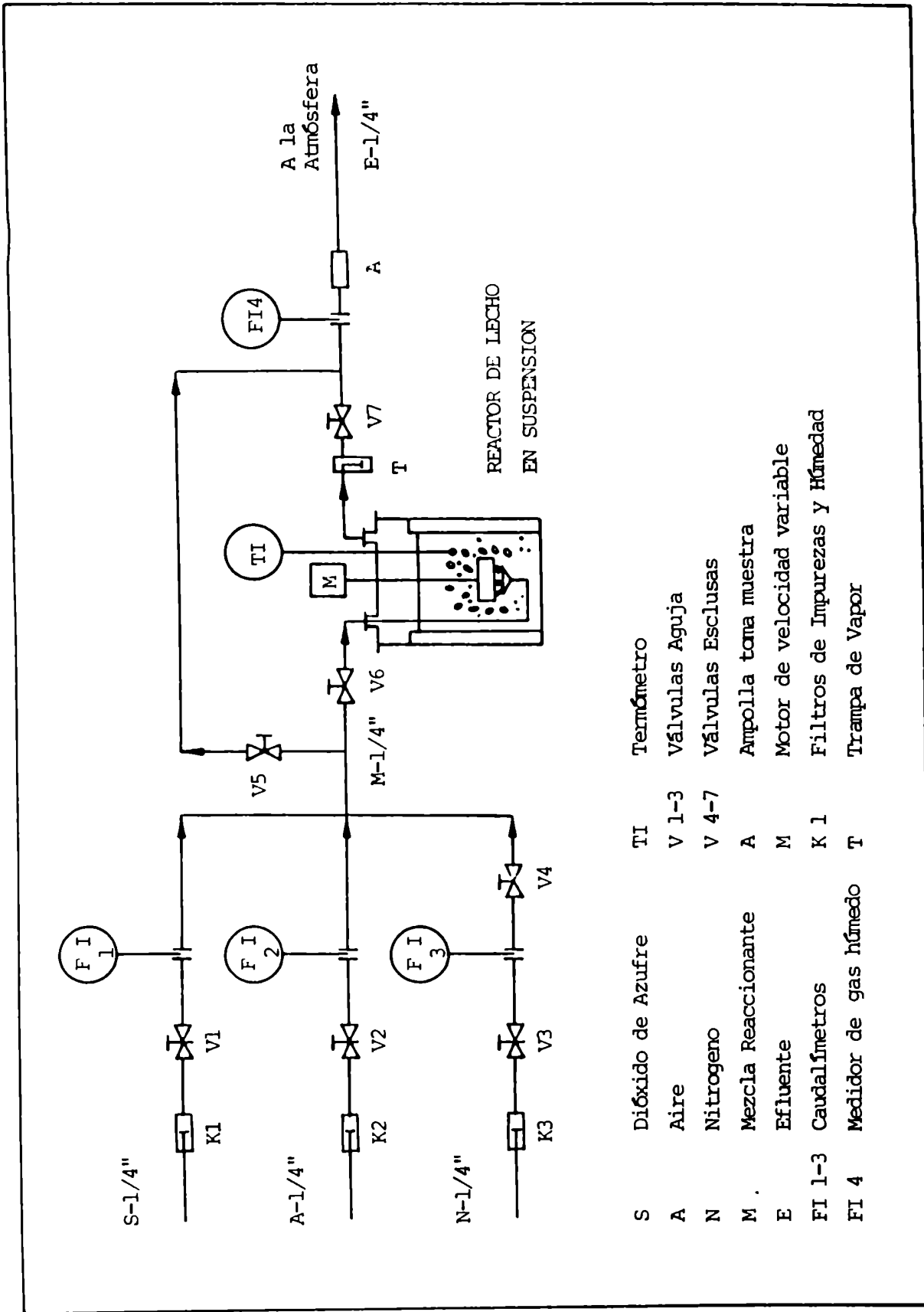
II.1.1. Líneas de flujo

Las líneas de alimentación de SO_2 , aire y N_2 son de $\frac{1}{4}$ " de diámetro nominal al igual que el resto de las cañerías. Cada una está provista de:

- Un cilindro de gas, con el correspondiente manorreductor.
- Un filtro de sílica gel, cuya finalidad es retener la humedad e impurezas que pudiera transportar la corriente gaseosa.
- Una válvula Brooks controladora de caudal modelo 8744.
- Un caudalímetro capilar o rotámetro según el caudal de trabajo. En la Tabla (II-1) se describen los rangos de caudal de operación utilizado. Se empleó en todas las experiencias un caudal total de gas constante e igual a 33,3 ml/s.

En los caudalímetros capilares se utilizó ftalato de dioctilo como líquido manométrico.

La longitud del tubo capilar se ajustó experimentalmente utilizando un caudalímetro de burbuja. Las curvas de calibración de N_2 y SO_2 aparecen en las Figuras (II-2) y (II-3). Para un diámetro



- | | | | |
|--------|-----------------------|-------|--------------------------------|
| S | Dióxido de Azufre | TI | Termómetro |
| A | Aire | V 1-3 | Válvulas Aguja |
| N | Nitrogeno | V 4-7 | Válvulas Esclusas |
| M | Mezcla Reaccionante | A | Ampolla toma muestra |
| E | Efluente | M | Motor de velocidad variable |
| FI 1-3 | Caudalímetros | K 1 | Filtros de Impurezas y Húmedad |
| FI 4 | Medidor de gas húmedo | T | Trampa de Vapor |

Fig. II-1

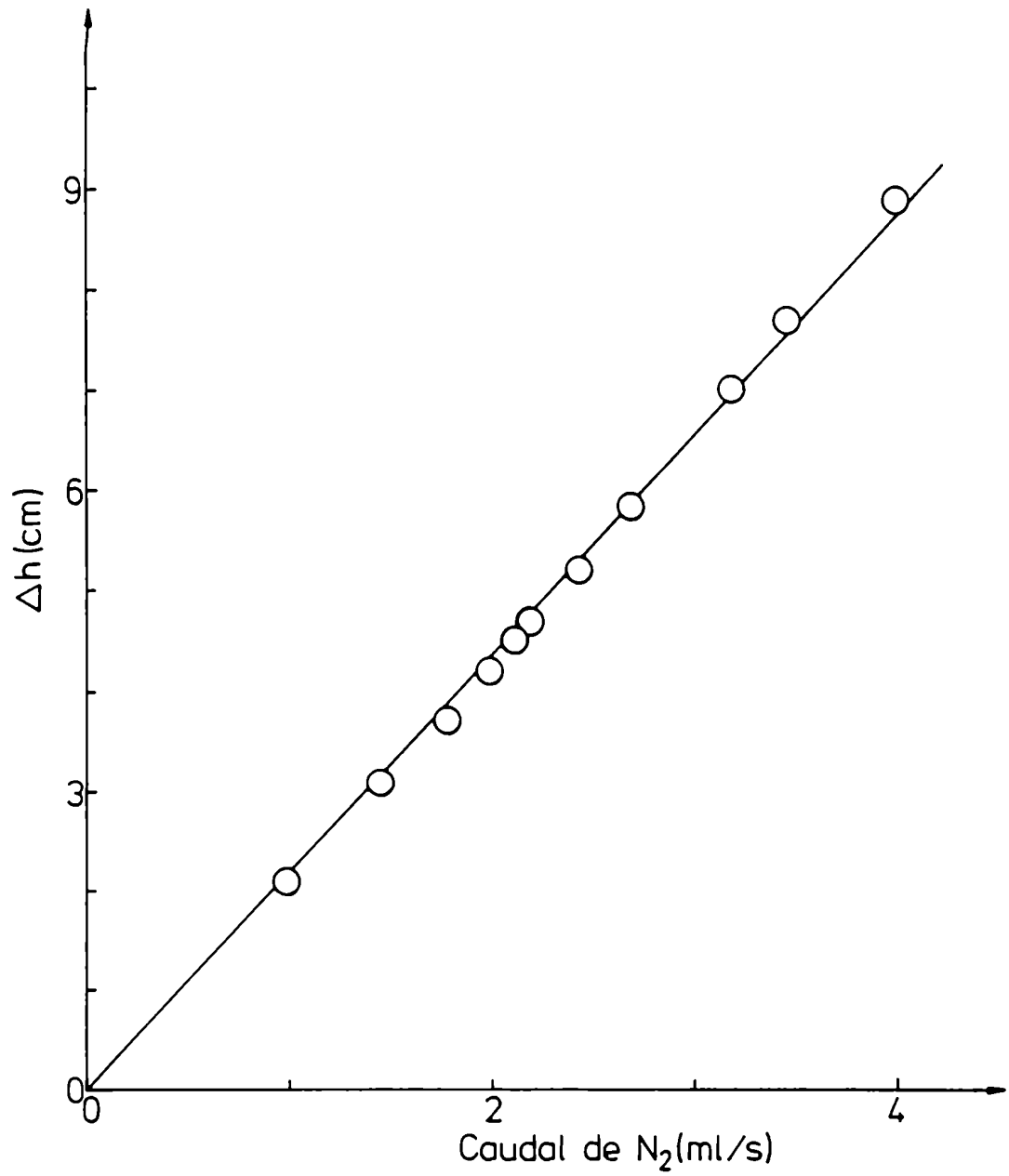


Fig. II-2

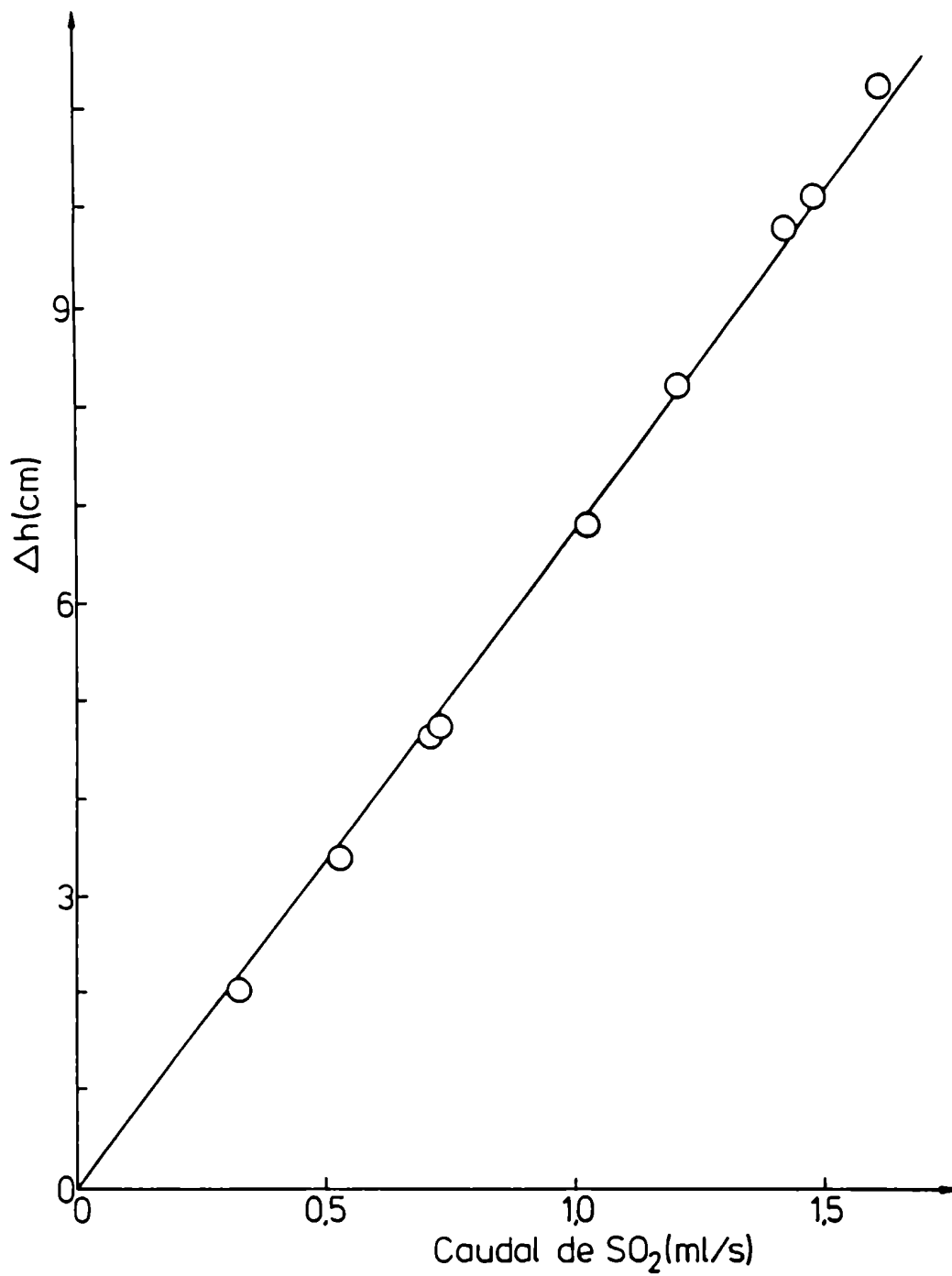


Fig. II-3

Tabla II-1

| | F_{\min} (ml/s) | F_{\max} (ml/s) | Medidor de flujo |
|-----------------|-------------------|-------------------|--|
| SO ₂ | 0,20 | 1,33 | caudalímetro capilar |
| aire | 11 | 29 | rotámetro con esfera de zafiro |
| | 3 | 5 | caudalímetro capilar |
| N ₂ | 5 | 22,1 | rotámetro con esfera de acero inoxidable |

de capilar de aproximadamente 0,1 cm, la longitud necesaria fue de 60 cm para el N₂ y 180 cm para el SO₂.

Se intentó una estimación a priori de la longitud del capilar, aplicando la expresión de Hagen-Poiseuille para tubos lisos, pero como la sección de los capilares no es constante y existe una fuerte dependencia de la pérdida de carga con el diámetro del capilar, se verificó que el valor teórico estaba muy alejado (aproximadamente 50%) de la longitud real.

- Los distintos componentes gaseosos son mezclados mediante un conector de 4 vías para ser conducidos finalmente, a través de una sola línea, al reactor o, a partir de una derivación, hacia un medidor de gas húmedo y una ampolla toma muestra, con el objeto de verificar el caudal y la concentración de alimentación por

cromatografía gaseosa.

La línea de flujo a la salida del reactor consiste de:

- Una trampa de vapor, cuyo objetivo es retener el agua que pudiera ser arrastrada desde el reactor. En la misma se utilizó hielo como refrigerante.
- Una ampolla toma muestra de vidrio de 100 ml de capacidad.
- Un medidor de gas húmedo (Marca Elster, modelo "00") apto para gases corrosivos como el SO_2 .

II.1.2. Reactor

La reacción tiene lugar en un recipiente de acrílico de base plana de 2 litros de capacidad.

En la Figura (II-4) se describen los elementos contenidos en él:

- agitador
- baffles
- burbujeador de 6 orificios (tipo boquilla)
- termómetro

///

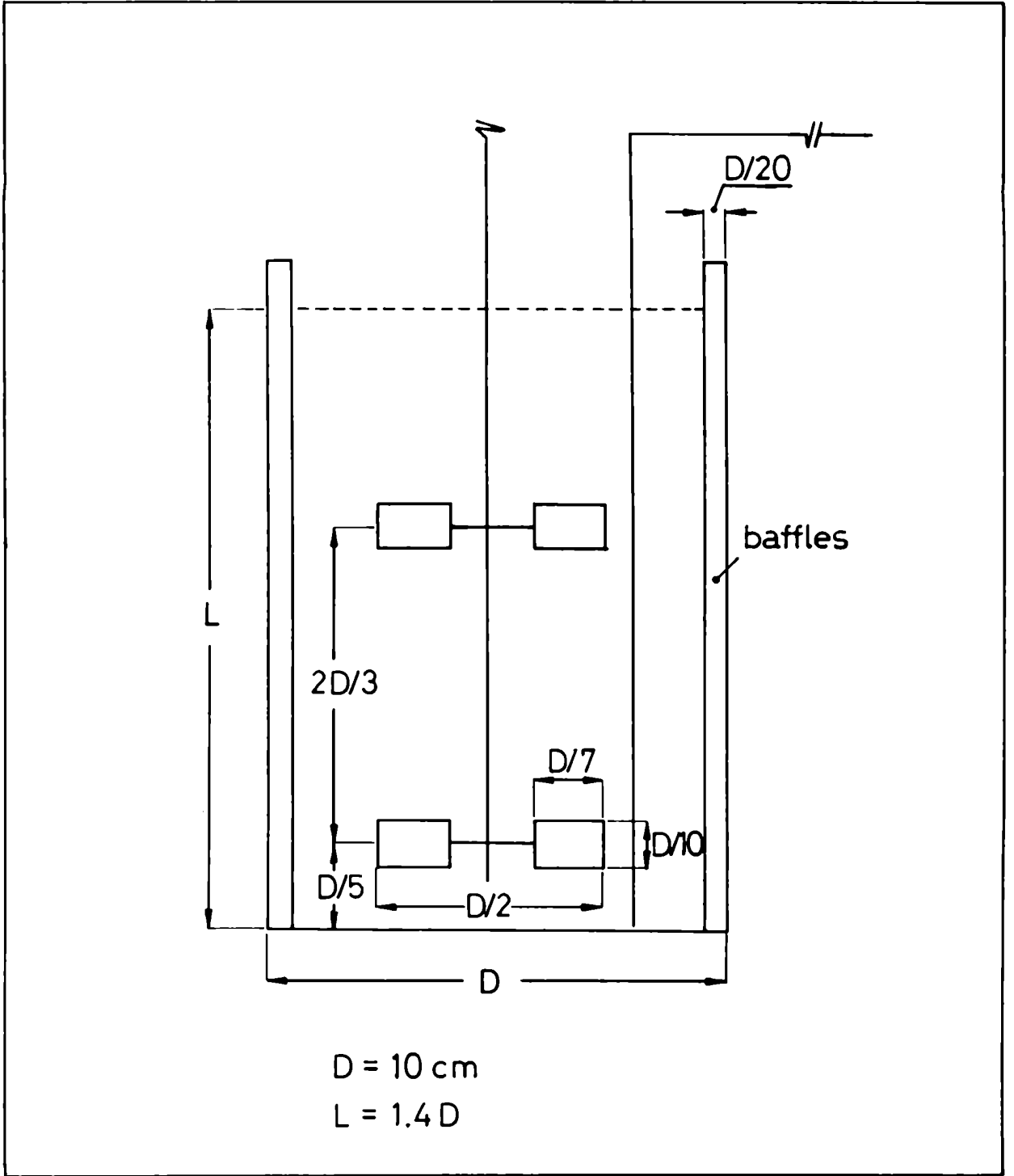


Fig. II-4

- El tipo de agitador empleado se describe en el próximo ítem. El mismo fue operado con un motor de velocidad variable de 1/16 HP. La velocidad de rotación se ajustó en 8,75, 12,1 y 15,4 s⁻¹.
- Los baffles tienen como función eliminar la formación de un vórtice. Su omisión, generalmente conduce a una mala distribución de las partículas de catalizador, ya que existe cierta tendencia a que éstas se concentren alrededor del mismo. Se colocaron 8 baffles de 0,5 cm de espesor y 16 cm de longitud.
- El distribuidor de gases empleado fue un burbujeador de orificio, ubicado lo más próximo posible de la base del reactor. Los orificios fueron practicados en la extremidad de un tubo de vidrio, de manera que el gas ingresa a la suspensión por debajo del agitador. El diámetro de los mismos fue 1 mm.
- Para evitar fugas se diseñó un dispositivo de cierre con mercurio (Figura II-5). Este tipo de cierre impide el escape de gases en el reactor, sin ofrecer resistencia a la rotación del agitador, como sucede con otros sistemas de cierre.
- La temperatura en el reactor fue controlada mediante su inmersión en un baño termostatzado. Un termómetro en el interior del reactor permitió conocer su valor y verificar su constancia durante la reacción.

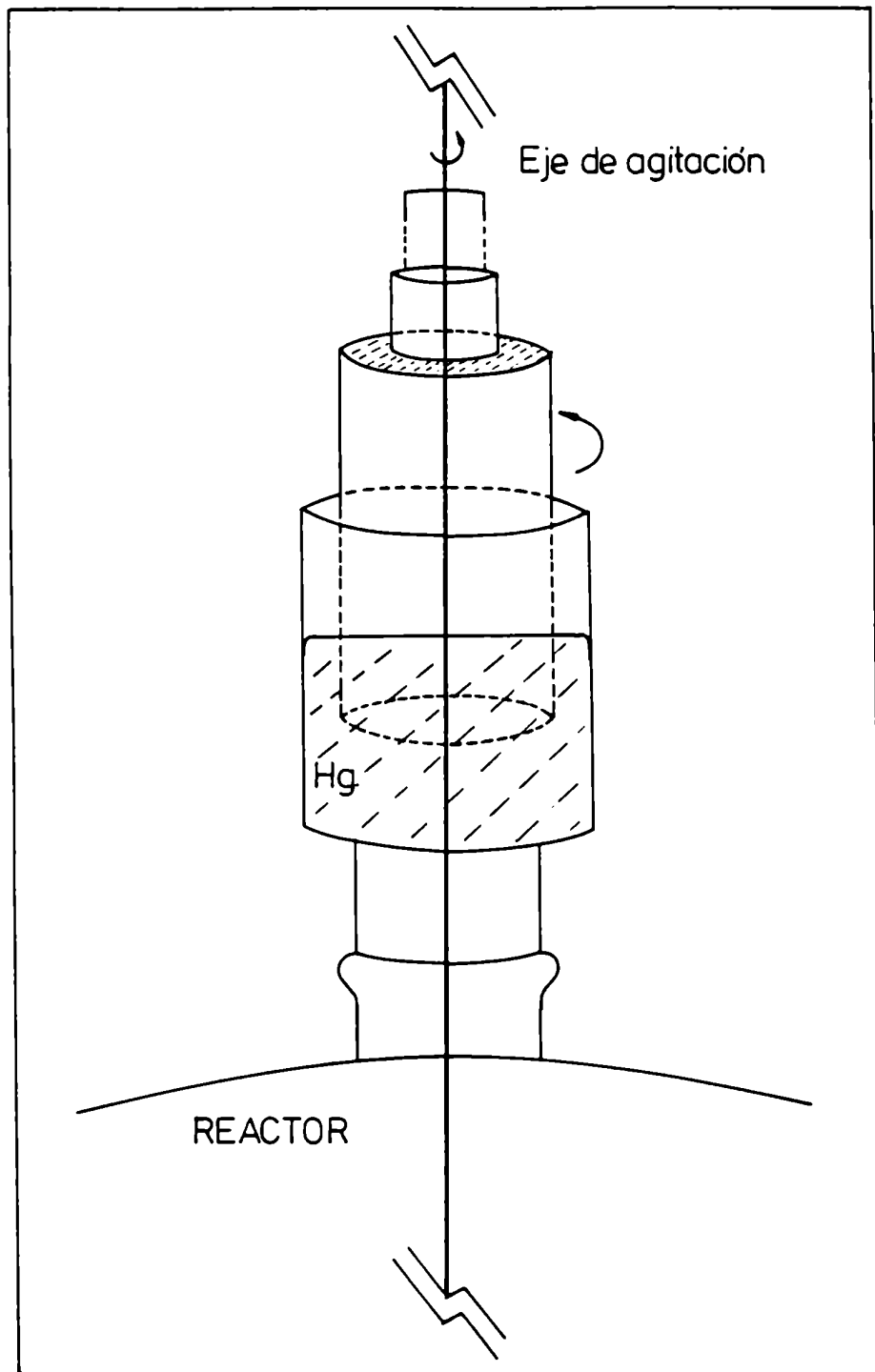


Fig. II-5

II.1.3. Agitador

Los sistemas agitados mecánicamente favorecen un contacto efectivo entre las fases.

El agitador usado es tipo paleta, de dos hojas planas, las cuales forma un ángulo de 90° con el plano de rotación.

Los agitadores de hojas planas son de flujo radial. Estos producen un mayor rompimiento de las burbujas y por lo tanto una mayor área interfacial gas-líquido, comparados con los agitadores de flujo axial (Iwanaka y col., 1985). El agitador empleado en las experiencias se lo conoce como turbina plana de 2 hojas o turbina simple, o bien, paleta simple.

Las relaciones geométricas adoptadas para el diseño del agitador, están entre las aconsejadas por la bibliografía (Midoux y Charpentier, 1984).

Como la altura de líquido, correspondiente a un volumen de 1 litro, es superior al diámetro del reactor, se agregó sobre el mismo eje otro agitador igual al anterior.

Midoux y Charpentier (1984) recomiendan, para estos casos, que la distancia entre ambas paletas sea de 1 a 1,5 veces el diámetro del agitador.

Existe un diámetro óptimo de agitador para el cual las partículas permanecen suspendidas en todo el volumen reactivo, a una dada velocidad de agitación. Su valor está determina-

do fundamentalmente por la longitud del reactor y la forma de su base. Si ésta es plana se prefiere que el diámetro del agitador varíe entre 0,45 y 0,5 del diámetro del reactor (S. Nagata, 1975). Si el diámetro es menor las partículas permanecen suspendidas sólo en el centro. Por el contrario si el diámetro es mayor que el óptimo el comportamiento se invierte.

La dimensión standard del ancho de las hojas del agitador, varía entre 0,1 y 0,2 del diámetro del reactor, para paletas de 2 hojas (S. Nagata, 1975).

En la Tabla (II-2) se detallan las dimensiones características del sistema de agitación:

Tabla II-2

| | |
|---|----------|
| D (diámetro del reactor) | = 10 cm |
| L (altura del líquido) | = 14 cm |
| d (diámetro del agitador) | = 5 cm |
| b (ancho de las paletas) | = 1 cm |
| c (distancia de la base al 1er. agitador) | = 2 cm |
| S (distancia entre agitadores) | = 7 cm |
| bw (ancho de los baffles) | = 0,5 cm |
| n_B (número de baffles) | = 8 cm |
| l (longitud de los baffles) | = 16 cm |

El agitador fue construido en acero inoxidable para evitar la corrosión que podría haber ocasionado el SO₂ en solución acuosa.

II.2. Reactivos

Para la provisión de los distintos gases de alimentación, se utilizaron cilindros de aire, dióxido de azufre y nitrógeno. La presión a la salida de los mismos fue reducida mediante un manorreductor, el cual sólo en el caso del dióxido de azufre fue de acero inoxidable.

La pureza del aire y del nitrógeno fue de 99,9%, estos gases fueron provistos por La Oxígena S.A. En cambio, como el dióxido de azufre no tiene requerimientos de alta pureza para su comercialización, hubo que determinarla cromatográficamente. A partir del análisis cuali-cuantitativo se determinó que el gas estaba impurificado con agua entre un 2 a un 5% V/V. El dióxido de azufre fue provisto por la Empresa Salix S.A.I. y C.

II.3. Características de los carbones activados

El carbón activado es uno de los mejores catalizadores para la oxidación de SO_2 . Desde el punto de vista de costo por unidad de masa parece ser el más atractivo económicamente (Berruti y col., 1984).

Es usualmente sintetizado por descomposición térmica de materia orgánica, seguido por un proceso de activación, el cual incrementa su porosidad. De ahí que se caracterice por presentar superficies específicas del orden de los $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Los radicales libres del carbón juegan un rol importante en la oxidación de SO_2 , ya que son los centros activos para la quimisorción de O_2 y la posterior reacción superficial. Su concentración sobre la superficie depende del método de activación y del origen del carbón activado. Es por esto que, si bien para un tipo de carbón determinado la concentración de radicales libres es proporcional a su superficie específica, esta proporcionalidad es diferente para carbones activados de distinto origen (Brodzinsky y col., 1980).

En virtud de este comportamiento, es necesario, para el análisis de los resultados, conocer las características texturales de los carbones activados utilizados.

A tal efecto, para evaluar las respectivas superficies específicas se determinaron las isotermas de adsorción con N_2 a 77K

(Tabla (II-3)).

La distribución de volumen de poros en ambos catalizadores, en la zona comprendida entre 10 y 100 Å de radio de poro (Figuras II-6 y II-7), demuestra que el carbón M_1 posee una mayor proporción de poros cuyos radios oscilan entre 15 y 40 Å, mientras que para el carbón M_2 este máximo está desplazado a valores de radio menores, entre 10 y 15 Å.

A partir de mediciones de penetración con mercurio se pudo obtener información en la totalidad del intervalo de radios. Los resultados indican que el carbón M_1 presenta una importante fracción de espacios vacíos en la zona correspondiente a macroporos, constituyendo una estructura de poros bidispersa. Las Figuras (II-8) y (II-9) representan el volumen de poros acumulativo vs. el radio de poro para ambas muestras.

Los valores de porosidad y densidad aparente (Tabla II-3), que surgen de las experiencias de penetración, confirman el comportamiento observado.

Del análisis químico de las muestras se concluye que el contenido de cenizas es similar en ambos carbones, siendo, a su vez, comparables a los valores hallados por Seaburn y Engel (1973) para doce muestras de carbón activado de distinto origen.

Fue imposible obtener información, por parte de las empresas que producen los carbones activados, sobre el método de activación empleado.

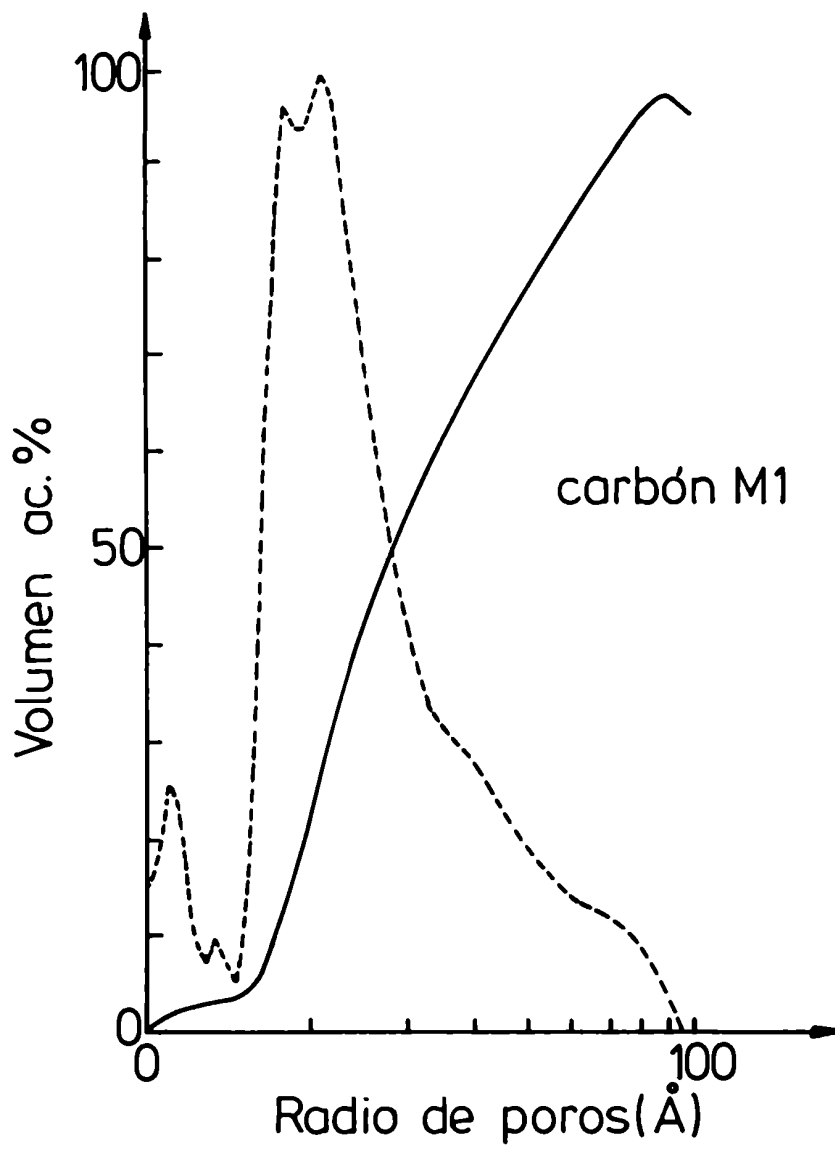


Fig. II-6

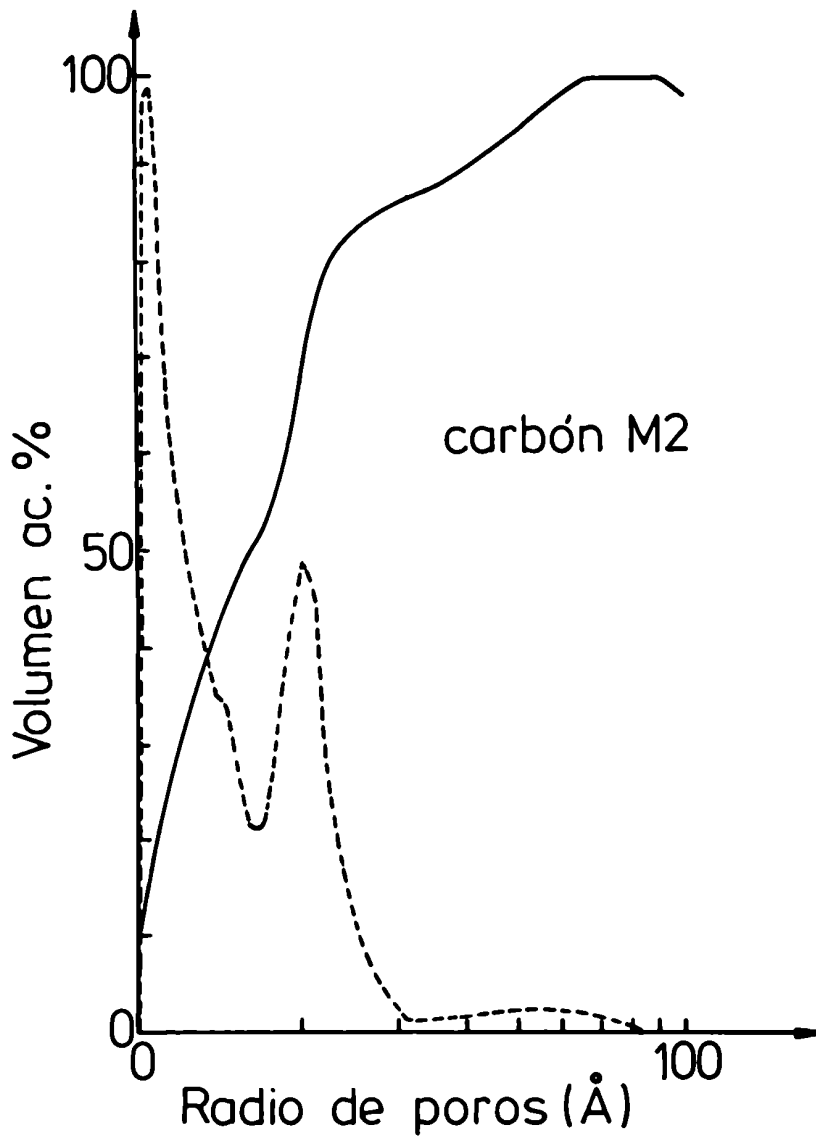


Fig. II-7

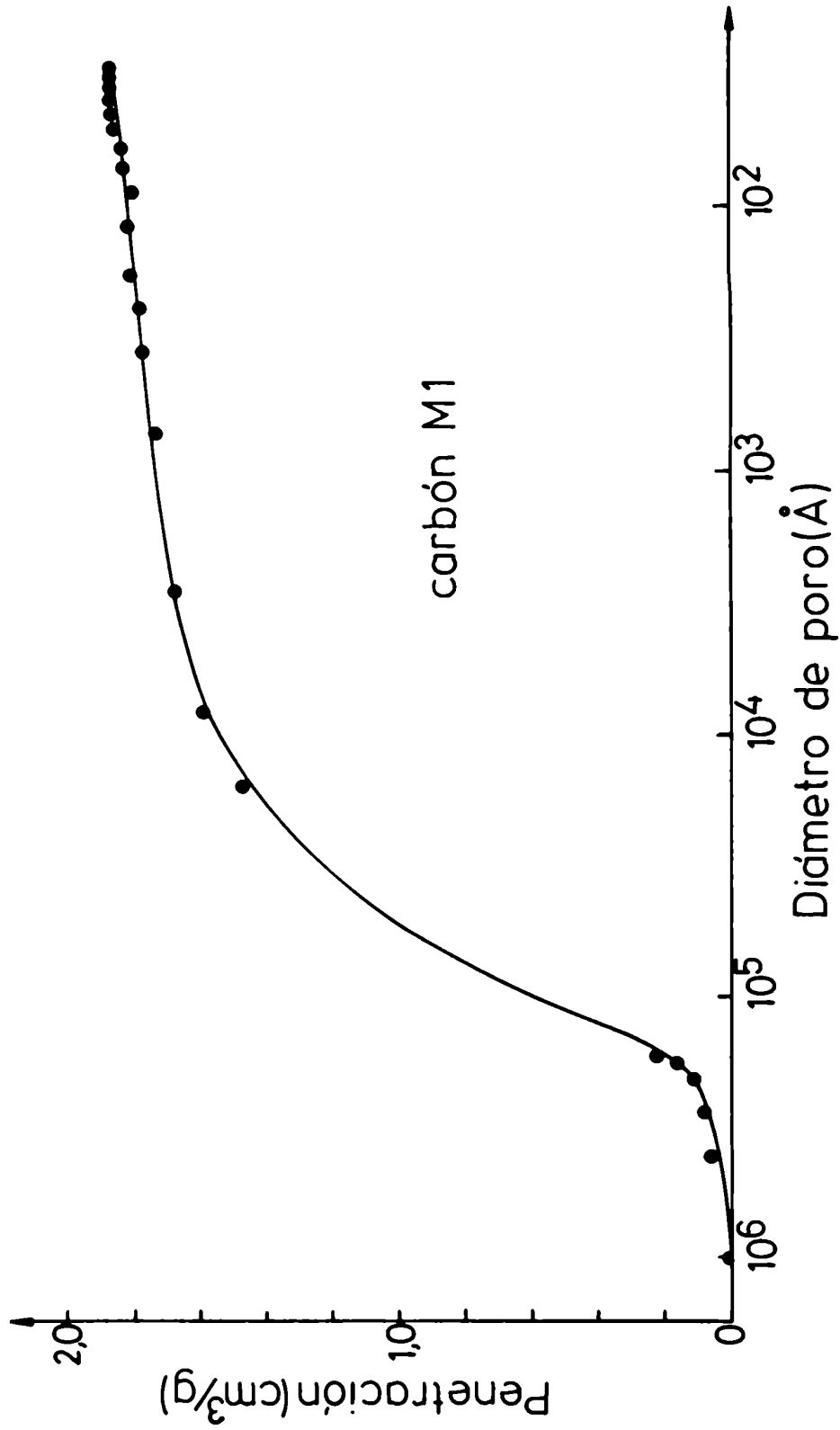


Fig. II-8

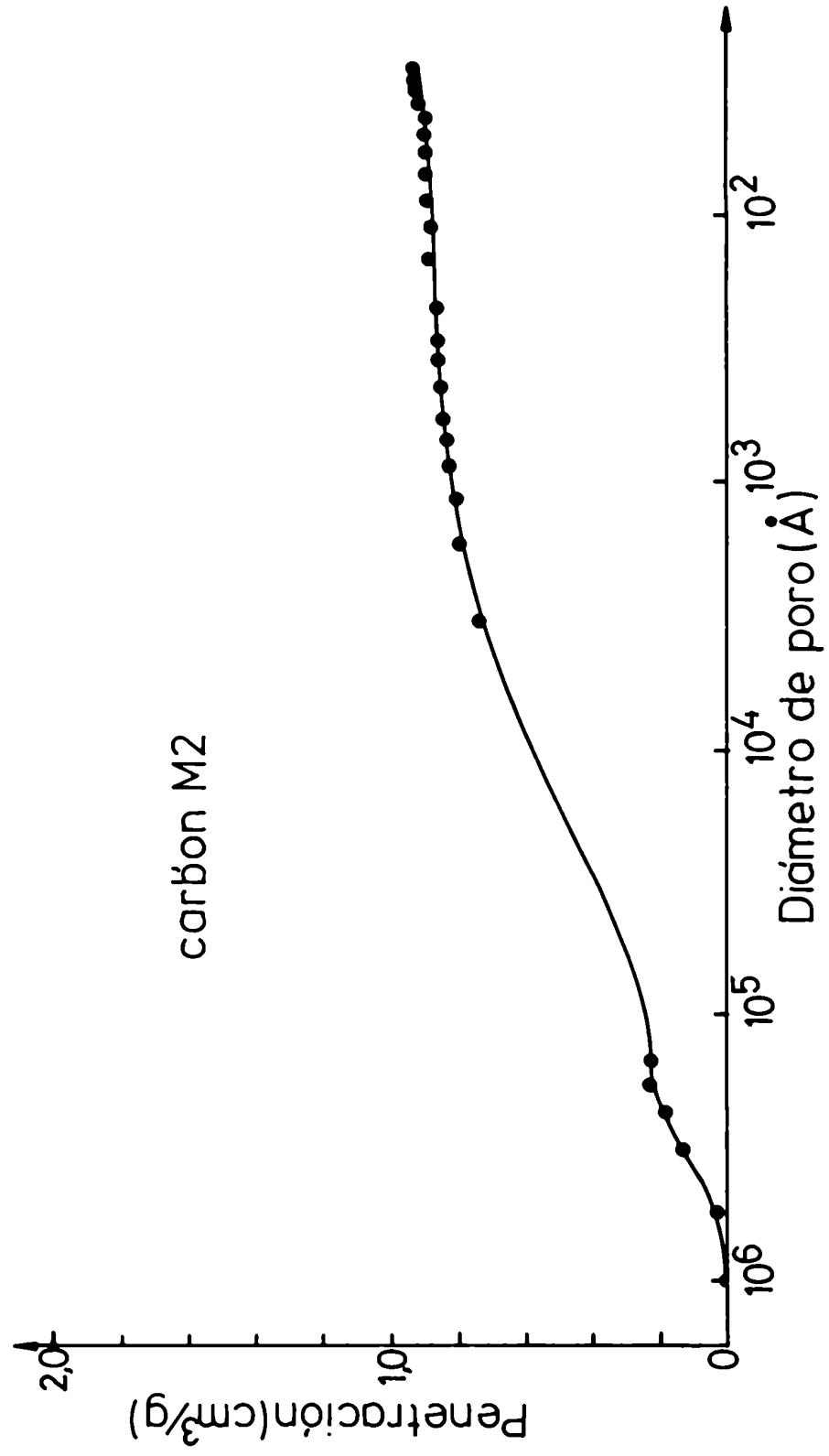


Fig. II-9

Tabla II-3

| | | Contenido de cenizas (%) | ρ (g/cm ³) | Sg (BET) (m ² /g) | ϵ_M |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------|
| Carbón M ₁ | quebracho blanco | 6 | 0,381 | 616 | 0,72 |
| Carbón M ₂ | carozo de durazno | 4,7 | 0,556 | 1040 | 0,53 |

Los ensayos de adsorción con N₂ fueron realizados en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos; la determinación de la porosidad en el Centro Regional de Investigación y Desarrollo de Santa Fé y el análisis químico en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial.

Antes de preparar la suspensión, las muestras de catalizadores fueron pretratadas a 250°C en una mufla con atmósfera inerte, para eliminar el oxígeno que pudiera estar adsorbido.

En cada corrida se utilizó una cantidad conocida de catalizador cuyo diámetro promedio varió entre 0,006 cm y 0,1090 cm. Las distintas fracciones fueron separadas por tamizado. El diámetro promedio se obtuvo como la media aritmética entre los dos tamaños de malla.

La distribución de tamaño de partículas y el diámetro promedio correspondiente, se detallan en la Tabla II-4. En lo sucesivo se caracterizará cada fracción según su diámetro promedio.

Tabla II-4

| diámetro de malla (μ) | dp (cm) |
|-----------------------------|---------|
| 44-75 | 0,006 |
| 149-250 | 0,020 |
| 600-710 | 0,0655 |
| 1000-1180 | 0,1090 |

II.4. Análisis de la mezcla gaseosa

El análisis de la mezcla gaseosa de entrada y salida del reactor se llevó a cabo por cromatografía gaseosa en un equipo Hewlett Packard modelo 5730 A con detector de conductividad térmica, utilizando H_2 como gas portador.

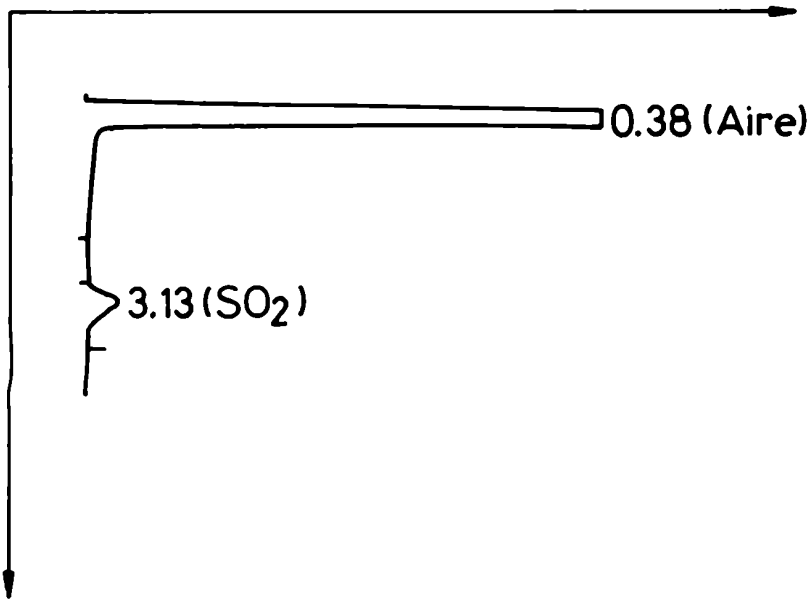
Una columna de Porapak Q de malla 80/100, de 3 m de longitud y $\frac{1}{4}$ " de diámetro, permitió una buena resolución de SO_2 , para una temperatura de horno de $100^\circ C$. Como esta columna no separa O_2 de N_2 , se utilizó otra columna cuyo relleno fue Tamiz Molecular 5A, de 3 m de longitud y $\frac{1}{8}$ " de diámetro, en la cual, si bien fue posible determinar O_2 , el SO_2 quedaba retenido.

Por lo tanto, para analizar O_2 y SO_2 en la corriente gaseosa, fue necesario realizar dos análisis cromatográficos en sendas columnas de separación.

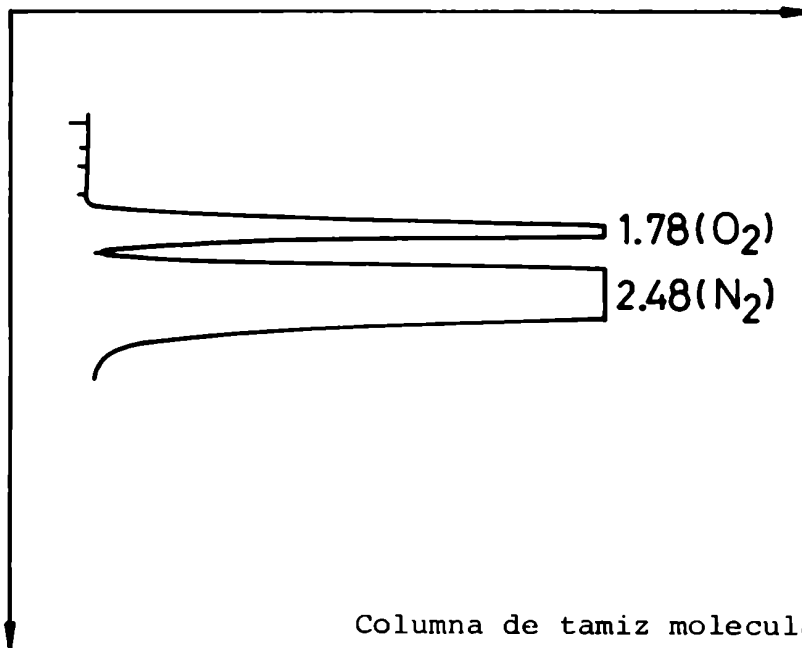
Las condiciones cromatográficas se detallan a continuación (Tabla II-5) y los cromatogramas típicos necesarios para el análisis de O_2 y SO_2 aparecen en la Figura (II-10)

Tabla II-5

- Temperatura del horno: $100^\circ C$
- Corriente en el detector: 250 mA
- Temperatura de la cámara de inyección: $150^\circ C$
- Temperatura del detector: $200^\circ C$
- Caudal de H_2 (carrier) = 20 ml/min



Columna de Porapak Q



Columna de tamiz molecular

Fig. II-10

El análisis cuantitativo de la corriente gaseosa se detalla en el Apéndice A. En las Figuras, (II-11) y (II-12) se representaron las curvas de calibración cromatográfica utilizadas para determinar la concentración de O_2 y SO_2 respectivamente.

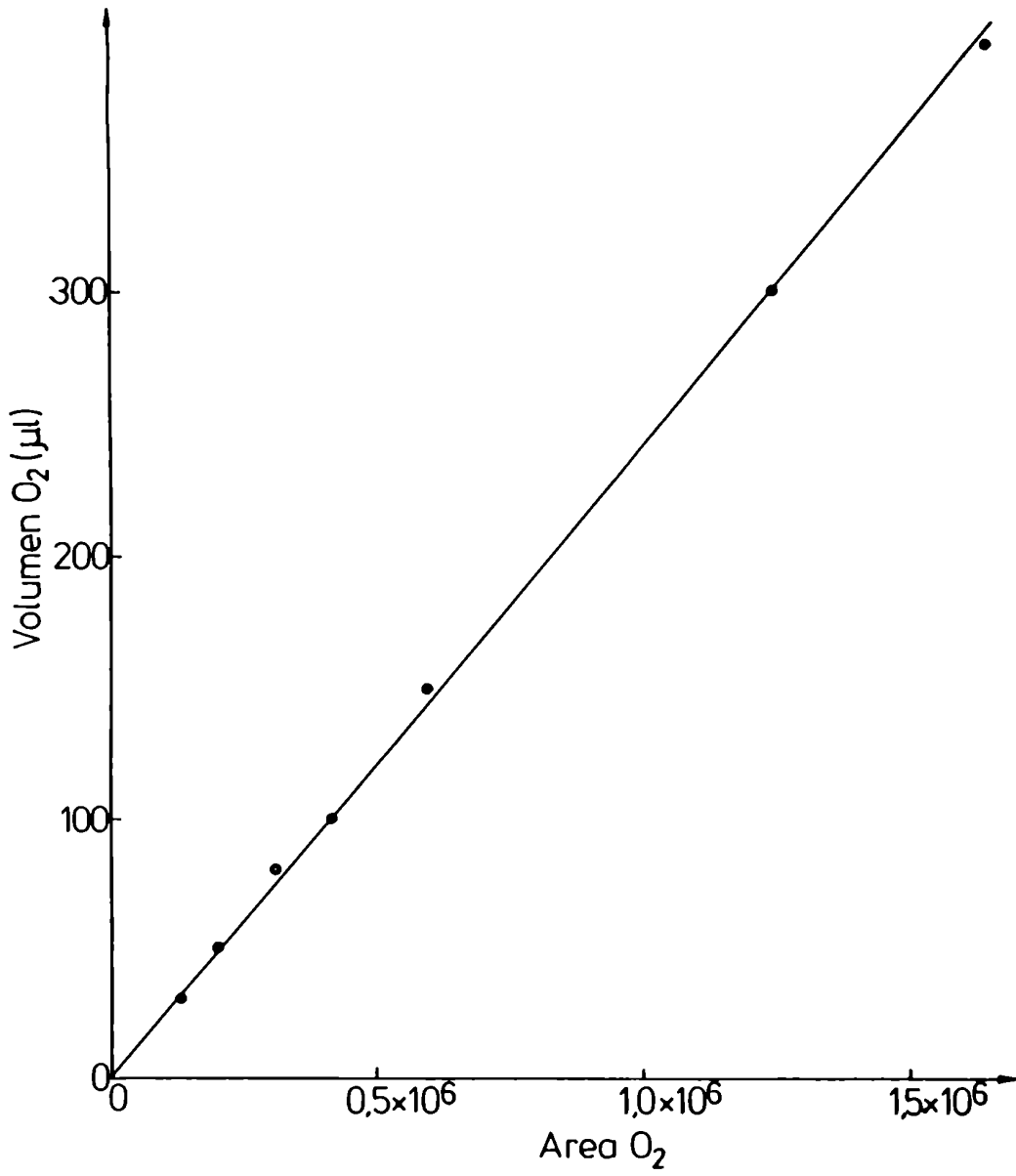


Fig. II-11

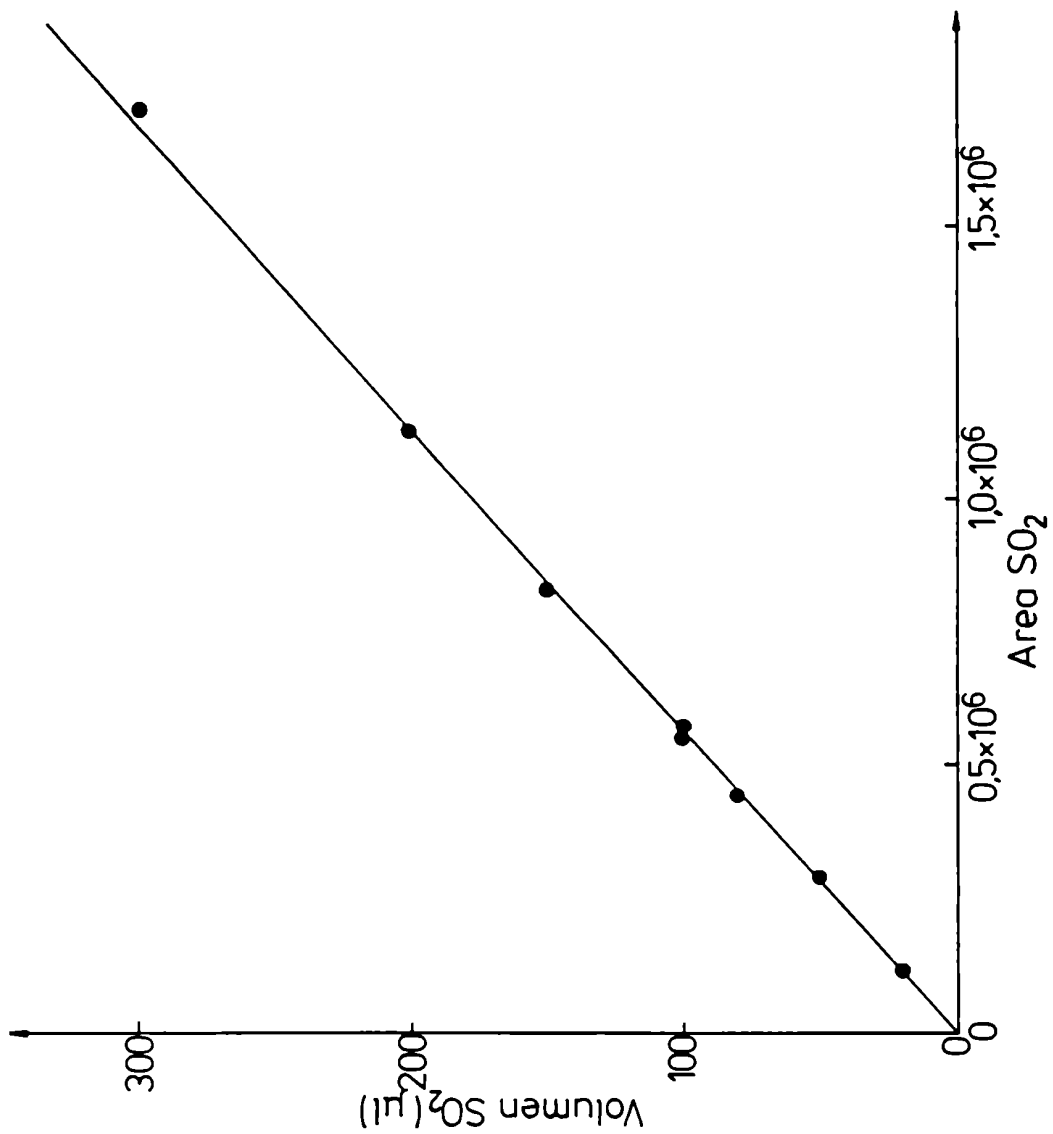


Fig. II-12

CAPITULO III

FLUIDODINAMICA DEL SISTEMA REACCIONANTE

III.1. Su importancia

El comportamiento de un reactor depende de la fluidodinámica y de la cinética de la reacción. El conocimiento de la fluidodinámica es particularmente importante para reactores trifásicos, donde los modelos de flujo de las distintas fases tienen un considerable efecto sobre la transferencia de masa.

El análisis fluidodinámico se realizará en primera instancia, sin tener en cuenta la presencia de los sólidos en el sistema. Posteriormente a partir del ítem III.5. se analizará el efecto de los mismos.

III.2. Potencia disipada por el agitador

Para producir mezclado es necesario entregar energía al medio y esto se realiza a través de la agitación.

La potencia entregada no sólo depende del tipo de agitador y de la velocidad de rotación aplicada, sino también de las propiedades físicas del líquido, las relaciones geométricas del sistema de agitación y del caudal de gas. Por lo tanto, para caracterizar la potencia fue necesario tener en consideración todos estos aspectos.

La misma fue determinada a partir de correlaciones. La estimación se llevó a cabo en etapas, hasta aproximarse al sistema

empleado en este trabajo. La secuencia fue la siguiente:

- a) estimación de la potencia disipada por una paleta plana al líquido, no aereado.
- b) estimación de la potencia disipada por una paleta plana al líquido aereado
- c) estimación de la potencia disipada por dos paletas planas al líquido aereado.

III.2.1. Cálculo del número de potencia en sistemas no aereador para un agitador tipo paleta

La mayoría de los investigadores basaron su estudio en el análisis dimensional. Dos grupos adimensionales caracterizan el sistema cinemática y fluidodinámicamente:

$$Re = \frac{d^2 N \rho_L}{\mu} \quad (III-1)$$

$$Np = \frac{P}{d^5 N^3 \rho_L} \quad (III-2)$$

El número de Reynolds (Re) describe condiciones cinemáticas, mientras que el número de potencia (Np) es la representación adimensional de la potencia entregada por el agitador al líquido.

S. Nagata (1975) desarrolló una ecuación empírica para paletas planas de 2 hojas. Para el caso de sistemas sin baffles tiene la siguiente forma:

$$N_p = \frac{A}{Re} + B \left(\frac{10^3 + 1,2 Re^{0,66}}{10^3 + 3,2 Re^{0,66}} \right) n \left(\frac{L}{D} \right) (0,35 + b/D) \text{ sen } \theta \quad (\text{III-3})$$

donde θ es el ángulo que forman las hojas del agitador con el plano de rotación. En este sistema $\theta = 90^\circ$ ($\text{sen } \theta = 1$) y

$$A = 14 + (b/D) \quad 670 \left(\frac{d}{D} - 0,6 \right)^2 + 185 \quad (\text{III-4})$$

$$B = 10 \left(1,3 - 4(b/D - 0,5)^2 - 1,14 \quad d/D \right) \quad (\text{III-5})$$

$$n = 1,1 + 4(b/D - 2,5 \left(d/D - 0,5 \right)^2 - 7(b/D)^4) \quad (\text{III-6})$$

El consumo de potencia de los agitadores aumenta por inserción de baffles en la pared del tanque.

Nagata halló que la potencia para un dado número de baffles alcanza un máximo y luego decrece a medida que el ancho del baffle (bw) aumenta. El número de potencia máximo es constante para valores mayores de 10.000 y se verifica cuando:

$$\left(\frac{bw}{D} \right)^{1,2} n_B = 0,35 \quad (\text{III-7})$$

///

En este sistema esta relación es menor, por lo que fue necesario calcular el N_p según la siguiente expresión (S. Nagata, 1975):

$$\frac{N_{p_{\text{máx}}} - N_p}{N_{p_{\text{máx}}} - N_{p_{\infty}}} = [1 - 2,9 \left(\frac{bw}{D}\right)^{1,2} n_B]^2 \quad (\text{III-8})$$

donde $N_{p_{\infty}}$ es el número de potencia cuando el Reynolds tiende a infinito.

$$N_{p_{\infty}} = B(0,6/1,6)^n \left(\frac{L}{D}\right) (0,35 + b/D) \quad (\text{III-9})$$

El $N_{p_{\text{máx}}}$ se obtiene aplicando la ecuación (III-3) para el Reynolds crítico, siendo Re_c el correspondiente a la transición entre régimen laminar y turbulento

$$Re_c = \frac{25}{b/D} \left(\frac{d}{D} - 0,4\right)^2 + \frac{b/D}{(0,11(b/D) - 0,0048)} \quad (\text{III-10})$$

El N_p calculado a partir de la ecuación (III-8) para las relaciones geométricas del agitador dadas en la Tabla (II-2) fue igual a 2,8 e independiente de la velocidad de agitación. El valor del Re según la definición (III-1) fue de 30.000 para la mínima velocidad de agitación ($8,75 \text{ seg}^{-1}$).

III.2.2. Efecto de la aereación

En presencia de un gas la potencia disipada disminuye, debido a la reducción del coeficiente de arrastre de las paletas, lo que está relacionado con la formación de grandes cavidades de gas alrededor de las mismas.

Las correlaciones se presentan como la relación entre el número de potencia del sistema aereado (N_{p_A}) y sin aerear (N_p), en función del número de aereación (N_A), el cual se define de la siguiente manera:

$$N_A = \frac{F}{Nd^3} \quad \text{(III-11)}$$

Calderbank (1958) determinó la influencia del número de aereación (N_A) para turbinas de descarga radial. Los resultados ajustan las siguientes ecuaciones:

$$\frac{N_{p_A}}{N_p} = 1 - 12,6 N_A \quad \text{para } N_A < 0,035 \quad \text{(III-12)}$$

$$\frac{N_{p_A}}{N_p} = 0,62 - 1,85 N_A \quad \text{para } N_A > 0,035 \quad \text{(III-13)}$$

En la Tabla (III-1) se resumen los N_{p_A} para el flujo total del gas utilizado en todas las experiencias ($F = 33,3$

///

ml/s) y considerando las distintas velocidades de agitación.

Tabla III-1

| | | | |
|-------------|------|------|------|
| $N(s^{-1})$ | 8,75 | 12,1 | 15,4 |
| Np_A | 1,7 | 2,0 | 2,2 |

Esto es, para sistemas aereados el Np deja de ser constante aún para régimen turbulento

III.2.3. Doble sistema de paletas

Se ha explicado precedentemente, que dado la alta relación L/D se decidió el agregado de otro agitador igual al primero para aumentar la eficiencia del mezclado.

Bates (1963) demostró que la potencia consumida crece por el agregado de un segundo agitador y que dicha variación depende de la separación que existe entre ambos (S).

Los resultados hallados por Bates (1963), para una mezcla sin flujo de gas y agitada por dos turbinas de hojas planas, separadas una distancia similar a la adoptada en este equipo, indica que la potencia se duplica. Es decir, la potencia se obtendría como la suma de la potencia consumida por cada turbina.

Pero para un sistema aereado, Uhl y Gray (1966) sugieren una estimación máxima y mínima del Np_A . El valor mínimo

es el que surge de considerar el efecto de aereación en ambos agitadores, lo que conduce a la siguiente expresión:

$$Np_A^{\min} = 2 Np_A \quad (\text{III-14})$$

Por otro lado, es probable que la reducción de la potencia por efecto del burbujeo fuera sólo aplicable a la turbina que está inmediatamente por encima del distribuidor. Esto establece una cota máxima de Np_A :

$$Np_A^{\max} = Np + Np_A \quad (\text{III-5})$$

Los números de potencia máximo y mínimo para las velocidades de agitación empleadas se presentan en la Tabla (III-2)

Tabla III-2

| | | | |
|---------------|------|------|------|
| $N(s^{-1})$ | 8,75 | 12,1 | 15,4 |
| Np_A^{\min} | 3,4 | 4,0 | 4,4 |
| Np_A^{\max} | 4,5 | 4,8 | 5,0 |

El valor promedio entre la estimación máxima y mínima de Np_A caracteriza la potencia del sistema. No obstante para evaluar los parámetros de transporte ($k_L a$ y $k_S a_p$) de correlaciones se utilizaron ambos valores de manera de acotar la estimación.

III.3. Fracción de gas retenida en el sistema

La fracción de gas retenida en la fase líquida (ϵ) aumenta al aumentar la velocidad de agitación (N) y la velocidad superficial del gas (u).

Las correlaciones publicadas son específicas para un tipo de agitador y determinadas relaciones geométricas del sistema de agitación. Roustan (1978) propone, para distintas relaciones d/D la siguiente correlación:

$$\frac{\epsilon}{1-\epsilon} = 0,206 \left(\frac{P}{V}\right)^{0,36} u^{0,72} \left(\frac{d}{D}\right)^{0,36} \quad (\text{III-16})$$

válida para un agitador tipo turbina y en las condiciones operativas siguientes:

$$500 < \frac{P}{V} < 3.000 \text{ w/m}^3$$

$$0 < \epsilon < 0,1$$

$$0 < u < 0,01 \text{ m/s}$$

Donde $u = \frac{FL}{V}$ representa la velocidad superficial evaluada en el área total del reactor.

Un método generalmente usado para determinar el volumen de gas retenido en la dispersión, se basa en la medida de la expansión del volumen de líquido debido al burbujeo del gas.

La fracción de gas retenida es entonces calculada como:

$$\epsilon = \frac{L_A - L}{L_A} \quad (\text{III-17})$$

Donde: L_A = altura del líquido en el reactor cuando se burbujea gas.

L = altura de líquido en el reactor sin aereación.

La altura de líquido en el reactor sin aereación (Tabla (II-2)) fue de 14 cm.

La retención de gas se obtuvo de la ecuación (III-17) utilizando diez medidas distintas de altura de agua en el reactor, mientras se hacía burbujear una corriente gaseosa de 33,3 ml/s y se agitaba a $8,75 \text{ s}^{-1}$. El análisis estadístico de los valores experimentales se detalla en el Apéndice B.

La fracción de gas retenida (ϵ) fue de 0,047 y el error en su determinación del 8%. Este valor fue válido para las siguientes condiciones operativas: $F = 33,3 \text{ ml/s}$, $V = 1.000 \text{ cm}^3$, $N = 8,75 \text{ s}^{-1}$.

La fracción de gas resultó ser un 25% superior al valor que se obtendría aplicando la expresión de Roustan (ecuación (III-16)).

Este comportamiento se atribuyó al incremento de recirculación de las burbujas alrededor del agitador, cuando se trabaja con más de un agitador (Midoux y Charpentier, 1984). En particular para el caso de dos agitadores, estos investigadores informaron que existe un incremento de un 20 a un 25% en el volumen de gas retenido.

Una vez determinado ϵ , fue posible hallar el tiempo de residencia de las burbujas en la suspensión, a partir de la siguiente expresión:

$$\text{tiempo de residencia del gas} = \frac{V \epsilon}{F} \quad (\text{III-18})$$

Su valor fue de 1,4 s en todas las experiencias.

III.4. Tamaño de burbuja

En principio se intentó operar con una placa porosa como burbujeador (abertura de poro: 90-150 μ) pero ésta provocaba un aumento considerable de pérdida de carga a causa de la obturación de los poros por las partículas de carbón, por consiguiente se decidió trabajar con un burbujeador de orificio con lo cual, si bien no existieron inconvenientes de pérdida de carga, el diámetro fue significativamente mayor (del orden del milímetro).

El diámetro de burbuja fue determinado mediante fotografías con alta velocidad de exposición (1/1000 s) (Figura III-1).

La observación visual de las mismas permitió apreciar que son esferoides, adoptando la proyección en dos dimensiones formas elípticas. El diámetro equivalente de las burbujas fue tomado como el correspondiente al círculo que tiene la misma área que la proyección elíptica, luego la relación área volumen de burbujas está dada (Misic Smith, 1971) por:

$$\frac{\text{área burbujas}}{\text{volumen burbujas}} = 6 \frac{\sum d_i^2}{\sum d_i^3} \quad (\text{III-19})$$

El diámetro de burbuja que permite obtener el mismo valor de la relación (III-19) es:

$$d_b = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2} \quad (\text{III-20})$$

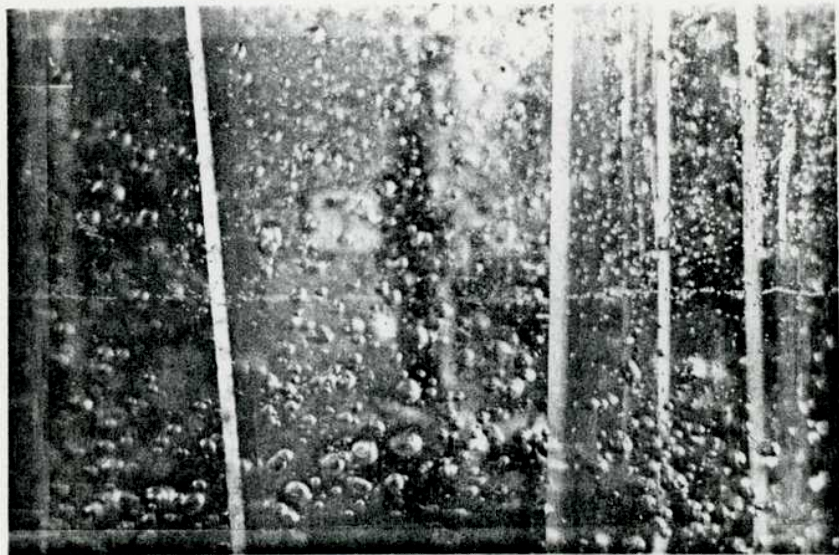


Fig. III-1

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE: 1964 O 344-100

Mediante el análisis de las fotografías se obtuvo un valor de diámetro de burbuja promedio 0,47 cm, para un caudal de aire de 33,3 ml/s y una velocidad de agitación de $8,75 \text{ s}^{-1}$.

III.5. Influencia de los sólidos

Si bien no hay coincidencia en la literatura sobre las consecuencias del agregado de sólidos en sistemas gas-líquido, existe evidencia experimental del efecto de las partículas sobre el tamaño de las burbujas, y por lo tanto, sobre el área de transferencia gas-líquido y la retención de gas (ϵ). Al respecto se produciría una disminución de la fracción de gas (ϵ) y del coeficiente volumétrico de transferencia de masa gas-líquido ($k_L a$) al aumentar la concentración de sólidos.

En general, se encontró que este efecto es importante recién a partir de cargas de sólidos del orden de 10 o 15% en volumen (Lee y col., 1982; Nienow, 1985).

La máxima concentración de sólidos utilizada en este trabajo fue de 3,7% en peso, por consiguiente es de esperar que la presencia de partículas de carbón activado no afecte significativamente la fluidodinámica del sistema.

III.6. Mínima velocidad de agitación para suspensión completa

Para una eficiente utilización del área total superficial del catalizador, es necesario que el sólido permanezca completamente suspendido.

Zwietering (1958) consideró que una suspensión es completa cuando ninguna partícula permanece en la base del reactor por un período mayor a 1 ó 2 segundos. Por lo tanto sobre la base del análisis dimensional, propuso la siguiente correlación:

$$N_m = \frac{s' d_p^{0,2} \mu^{0,1} (g \Delta\rho)^{0,45} w^{0,13}}{\rho_L^{0,55} d^{0,85}} \quad (\text{III-21})$$

donde: $s' = 2 \left(\frac{D}{d}\right)^{1,33} \quad (\text{III-22})$

$$\Delta\rho = \rho_s - \rho_L$$

Esta permite obtener la mínima velocidad de agitación necesaria para mantener el sólido en suspensión sin aereación (N_m). El parámetro "s" fue evaluado por Nienow (1968) y es válido para turbinas de hojas planas y sistemas con baffles.

La N_m , para la máxima carga de sólido y el mayor diámetro de partícula utilizado: 37 g y 0,1090 cm, fue de $4,7 \text{ s}^{-1}$, según la expresión (III-21).

Se consideró, para el cálculo, que las propiedades del lí-

quido son las correspondientes a las del agua pura.

La densidad del sólido en la suspensión (ρ_s) se obtuvo a partir de:

$$\rho_s = \epsilon_M \rho_L + \rho(1 - \epsilon_M) \quad (\text{III-23})$$

Suponiéndose que los poros del sólido están llenos de líquido.

La potencia disipada, a velocidad de agitación constante, decrece por efecto del burbujeo del gas (efecto de aereación). Por lo tanto, cabría esperar que la velocidad de agitación para suspensión completa aumente (Chapman y col., 1981). Respecto de este comportamiento, Wong y col. (1987) hallaron una expresión que permite conocer la variación de N_m en función del caudal de gas por unidad de volumen de líquido:

$$Nm_A = Nm + 2,03 \frac{F}{V} \quad (\text{III-24})$$

Como en este trabajo el valor de $\frac{F}{V}$ fue de $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, sería despreciable el incremento de la mínima velocidad de agitación para suspensión completa (N_m) por efecto del flujo de gas.

Por otra parte, la ecuación (III-21) es válida cuando se tiene un solo agitador; como se analizó en el ítem (III.2.3.) el número de potencia (N_p) se incrementa cuando se utiliza un doble juego de paletas; por consiguiente es de esperar que la mínima ve-

locidad de agitación necesaria (Nm) sea menor que la predicha por esta ecuación.

Durante las experiencias se trabajó a velocidades de agitación superiores a $4,7 \text{ s}^{-1}$ (Nm), en particular se observó que a $8,75 \text{ s}^{-1}$ no se producía decantación de sólidos.

III.7. Modelos de flujo

III.7.1. Fase líquida

Un sistema trifásico agitado mecánicamente requiere un mínimo de energía para mantener el sólido en suspensión y esta forma de agitación conduce a un régimen turbulento en el reactor. Por lo tanto, la suspensión puede ser considerada perfectamente mezclada (Siemes y Weiss, 1957; Shah, 1979). Esto significa que la concentración de las partículas y de las especies disueltas es uniforme en todo el volumen del reactor.

III.7.2. Fase gaseosa

La situación en las burbujas es más compleja. La concentración de reactantes en cada burbuja es considerada uniforme. Además comparando las difusividades en el gas y en el líquido, se puede suponer insignificante la caída de concentración en la película gaseosa respecto del gradiente en la película líquida, es decir, la concentración de los reactantes en la burbuja es igual a la concentración en la interfase gas-líquido (Kohler, 1986).

La distribución de tiempo de residencia de las burbujas es más incierta. Siemes y Weiss (1957), Misic y Smith (1971), Juvekar y Sharma (1973) y Komiyama y Smith (1975a) conside-

raron que las burbujas se mueven en flujo pistón a través del líquido. Por otra parte, si la agitación es intensa el mezclado de las burbujas podría aproximarse a un mezclado total, en el sentido de que la concentración de reactivos sería la misma en todas las burbujas (Metha y Sharma, 1971).

En la literatura se analiza el efecto del modelo de mezclado sobre la performance del reactor. A tal efecto, Niiyama y Smith (1976) estudiaron la respuesta en el transiente de un adsorbedor de lecho en suspensión y encontraron que la distribución de tiempo de residencia de las burbujas no tiene influencia sobre la velocidad de reacción observada, para el caso de gases muy solubles y muy poco solubles. Similar efecto hallaron Goto y Smith (1978) en ensayos cinéticos llevados a cabo en un reactor de lecho en suspensión, donde la fase gaseosa era una mezcla de SO_2 y O_2 , y la fase líquida agua.

Esto puede explicarse considerando que, para gases muy solubles el equilibrio gas-líquido se alcanza rápidamente apenas las burbujas dejan el distribuidor. El camino que siguen luego, es decir, si ascienden en la suspensión en flujo pistón o permanecen en ella por largo tiempo, no influirá sobre la performance del reactor.

Para gases poco solubles la concentración de reactante en las burbujas no cambia apreciablemente a medida que las burbujas ascienden en la suspensión, y nuevamente el modelo de mez-

clado no es importante.

De acuerdo a esto, se consideró para el análisis de las experiencias de adsorción y reacción el siguiente modelo de flujo:

- Mezclado total para la fase líquida
- Flujo pistón para la fase gaseosa

No obstante, se demostrará que el modelo de mezclado de las burbujas no afecta el diseño.

CAPITULO IV

ISOTERMAS DE ABSORCION Y ADSORCION DE DIOXIDO DE AZUFRE

IV.1. Introducción y objetivos

Los carbones activados se emplean habitualmente para purificar y desodorizar corrientes gaseosas.

En numerosos trabajos se ha demostrado que los carbones activados son aptos para retener SO_2 de efluentes gaseosos (Hartman y col., 1971; Seaburn y Engel, 1973).

Se emplean para ello absorbedores trifásicos de lecho en suspensión idénticos a los descritos en el ítem (II.1.)

La información de solubilidad está disponible normalmente en bibliografía. En cambio, las isotermas de adsorción de sólidos en suspensión deben obtenerse a partir de experiencias diseñadas a tal fin.

El propósito fue entonces establecer las capacidades adsorptivas de carbones activados en suspensión acuosa, respecto del SO_2 .

A tal efecto se diseñaron experiencias de adsorción (SO_2 -agua-carbón activado) y absorción (SO_2 -agua) dinámicas, haciendo fluir a través del absorbedor una mezcla gaseosa conteniendo SO_2 y N_2 y registrando la variación con el tiempo de la concentración de SO_2 en el efluente, a través del análisis cromatográfico de la mezcla gaseosa.

Las isotermas de adsorción de oxígeno no pudieron ser determinadas por cromatografía gaseosa ya que la capacidad adsorptiva respecto del O_2 es pequeña (Niiyama y col., 1977).

Para analizar la respuesta del sistema a una función escalón de SO_2 , se deben considerar las distintas etapas de transferencia de masa, según el modelo de los procesos en serie planteado precedentemente (Capítulo I).

IV.2. Antecedentes bibliográficos

El estudio de las capacidades adsorptivas de sólidos en suspensión fue adquiriendo creciente importancia en los últimos años debido, en parte a una mayor utilización de reactores trifásicos en los procesos industriales.

Misic y Smith (1971) llevaron a cabo experiencias de adsorción dinámicas de benceno sobre una suspensión acuosa de partículas de carbón activado. Demostraron que, para las pequeñas partículas utilizadas en el lecho en suspensión ($d_p = 0,0127$ cm) no existía resistencia a la transferencia dentro del sólido.

Seaburn y Engel (1973) analizaron la capacidad adsorptiva de doce carbones activados de distinto origen en suspensión acuosa, y encontraron que no necesariamente el carbón de mayor superficie específica es el de máxima capacidad adsorptiva. Sin embargo, en sus experiencias utilizaron distintos tamaños de partículas, llegando a trabajar con partículas de hasta 0,25 cm de diámetro sin tener en cuenta la posible resistencia a la difusión en el interior del sólido.

Komiyama y Smith (1974) hallaron, en sus experiencias dinámicas de adsorción de benzaldehído sobre partículas de amberlita, una fuerte contribución de la difusión superficial en el transporte de masa en poros llenos de líquido.

Experiencias llevadas a cabo por los mismos investigadores

(Komiyama y Smith, 1975b), condujeron a la obtención de una isoterma de adsorción no lineal para SO_2 , válida para sistemas fuertemente adsorbentes. Se observa en este trabajo que para diámetros de partícula mayores de 0,1 cm los resultados están influenciados por la difusión intraparticular.

La respuesta a una función pulso de entrada, aplicando el método de los momentos, fue estudiada por Niiyama y Smith (1977). Los resultados para el sistema O_2 -agua-carbón activado indican que la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido influye sobre la velocidad de adsorción. El comportamiento es adjudicable a la baja solubilidad del O_2 en agua (1000 veces inferior a la solubilidad del SO_2 en agua).

Por último cabe destacar que estudios tendientes a analizar el mecanismo de adsorción de SO_2 sobre carbón activado, en fase gaseosa (Siedlewski, 1965) confirman que los radicales libres de carbón funcionan como sitios activos para la quimisorción de SO_2 . En cambio, la cantidad físisorbida no depende de la concentración de radicales libres y sí varía con la superficie específica.

Información presentada por Hartman y col. (1971) señala que un 6% del SO_2 total adsorbido a 20°C y 1 atm, es realmente quimisorbido. En concordancia con esto, Komiyama y Smith (1975a), sostienen que el SO_2 es físicamente adsorbido sobre el carbón activado.

IV.3. Balances de masa

El balance de masa para SO_2 en la fase acuosa y en estado transiente, considerando que las burbujas se mueven en flujo pistón (ítem III.7.) es:

$$-u \frac{\partial y_1}{\partial z} - (k_L a)_1 \left(\frac{y_1}{H_1} - x_1 \right) = \epsilon \frac{\partial y_1}{\partial t} \quad (\text{IV-1})$$

Como se mencionó anteriormente la absorción de SO_2 en agua no cumple con la ley de Henry, lo que se demostrará posteriormente. De aquí, que, en las ecuaciones el valor de H_1 corresponde a la constante de Henry linealizada.

En los lechos en suspensión la resistencia a la transferencia de masa en el gas puede ser despreciada, debido a que, según se señaló en el ítem III.7.2, la difusividad en el gas es mayor que en el líquido. Además la circulación del gas en las burbujas es más rápida que la circulación del líquido alrededor de las burbujas, ya que la viscosidad del gas es mucho menor que la del líquido. Por lo tanto, la transferencia de mas gas-líquido en un lecho en suspensión está caracterizada por el coeficiente volumétrico $(k_L a)$ basado solamente en la resistencia en la película líquida (Smith, 1986).

El tiempo de residencia de las burbujas (1,4 s), el cual fue estimado en el ítem III.3, fue mucho menor que el tiempo necesario

para la transferencia gas-líquido, por consiguiente, el término de acumulación puede despreciarse en el balance de masa y la ecuación (IV-1) se reduce a la siguiente expresión:

$$u \frac{dy_1}{dz} = (k_L a)_1 \left(\frac{y_1}{H_1} - x_1 \right) \quad (\text{IV-2})$$

Esta última ecuación se integra con la siguiente condición de contorno:

$$z = 0 \quad y_1 = y_1^0$$

Se obtiene así, la variación de la concentración de SO_2 en las burbujas a través del absorbedor:

$$y_1(z) = H_1 x_1 + (y_1^0 - H_1 x_1) \exp(-\alpha_1 z) \quad (\text{IV-3})$$

donde

$$\alpha_1 = \frac{(k_L a)_1}{H_1 u} \quad (\text{IV-4})$$

Para gases muy solubles (bajas valores de H_1 como es el caso de SO_2 en agua) el valor del parámetro $\alpha_1 z$, para cualquier z , haría despreciable el término exponencial. Esto significa que la concentración en la fase gaseosa es constante y corresponde al valor de equilibrio con la fase líquida, luego la ecuación (IV-3) se reduciría a:

$$y_1 = H_1 x_1 \quad (\text{IV-5})$$

No obstante la gran solubilidad del SO_2 en agua, la validez de la aproximación depende, además, de la velocidad de transferencia de masa gas-líquido $(k_L a)_1$. Por consiguiente hubo que estimar el valor de α_1 luego de la determinación experimental de $(k_L a)_1$, con el propósito de verificar la validez de tal suposición (Apéndice C).

Para hallar la dependencia de la concentración de SO_2 en la fase líquida con el tiempo, durante la absorción, se plantea el balance de masa en el volumen total de líquido:

$$V \frac{dx_1}{dt} = F(y_1^O - y_1^S) \quad (\text{IV-6})$$

con la siguiente condición de contorno:

$$t = 0 \quad x_1 = 0$$

La ecuación de conservación de masa para el SO_2 -agua-carbón activado se plantea suponiendo despreciables frente al proceso global de adsorción, las siguientes etapas:

- 1) resistencia líquido-sólido
- 2) resistencia a la difusión intraparticular

///

Las experiencias fueron diseñadas de manera de favorecer ambas transferencias: pequeño diámetro de partícula (0,006 cm) y alta concentración de sólidos ($w = 0,026 \text{ g/cm}^3$).

- 1) La resistencia líquido-sólido, como se verá posteriormente (ítem V-8) fue despreciable aún para cargas de sólidos tres veces más pequeñas. Por consiguiente no se consideró su influencia durante la adsorción. No obstante a partir de la correlación de Levins y Glastonbury (1972) fue factible la estimación (Apéndice C) de la constante de tiempo para la transferencia líquido-sólido.
- 2) La validez de la segunda suposición fue constatada mediante la estimación de la constante de tiempo para la difusión intraparticular y adsorción ($K \rho dp^2 / 4De_1$) (Apéndice C).

De esta manera la ecuación que describe la variación de la concentración de SO_2 en el sólido (q_1) y en el líquido (x_1) durante la adsorción es:

$$M \frac{dq_1}{dt} + V \frac{dx_1}{dt} = F(y_1^O - y_1^S) \quad (\text{IV-7})$$

con la condición inicial:

$$t = 0 \quad x_1 = q_1 = 0$$

La integración de la ecuación (IV-6) permite calcular la concentración de SO_2 en el líquido a distintos tiempos:

$$x_1 = \frac{F}{V} y_1^O \int_0^t \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right) dt \quad (IV-8)$$

La isoterma de absorción se halla vinculando la concentración de SO_2 en el líquido, (x_1) con la concentración de SO_2 en el gas efluente (y_1^S).

A su vez la integración de la ecuación (IV-7) conduce a:

$$Mq_1 + V x_1 = F y_1^O \int_0^t \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right) dt \quad (IV-9)$$

Considerando la ecuación (IV-8), la cantidad absorbida, q , viene dada por la siguiente expresión:

$$q_1 = \frac{y_1^O F}{M} \left(\int_0^{t_2} \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right)_{ads} dt - \int_0^{t_1} \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right)_{abs} dt \right) \quad (IV-10)$$

donde t_1 y t_2 son los tiempos necesarios para que la relación y_1^S/y_1^O alcance un valor determinado en las corridas de absorción y adsorción, respectivamente.

La isoterma de adsorción se halla vinculando q_1 con x_1 a un dado tiempo. El valor de q_1 a t_2 surge de la ecuación (IV-10), para lo cual es necesario el valor correspondiente de x_1 a t_1 (ecuación IV-8).

IV.4. Condiciones operativas

Las corridas de absorción y adsorción se llevaron a cabo separadamente. En el primer caso, el absorbedor contenía agua solamente, y en el segundo, una suspensión de partículas de carbón activado en agua.

Ambos tipos de experiencias se realizaron bajo las mismas condiciones operativas, las cuales se detallan a continuación:

Tabla IV-1

| |
|--|
| $V = 1000 \text{ cm}^3$ |
| $M = 26 \text{ g}$ (únicamente en las experiencias de adsorción) |
| $d_p = 0,006 \text{ cm}$ |
| $F = 33,3 \text{ ml/s}$ |
| $\%SO_2 \text{ (V/V)} = 1,1 - 2,9 - 5,7$ Corridas de absorción |
| $= 2,9 - 5,7$ Corridas de adsorción |
| $T = 35^\circ\text{C}$ |
| $N = 8,75 \text{ s}^{-1}$ |

El volumen de agua destilada, V , se fijó en 1000 cm^3 de acuerdo a las dimensiones del absorbedor.

La masa de carbón activado fue determinada mediante corridas exploratorias, teniendo en cuenta, por un lado la necesidad de mantener el sólido suspendido a la velocidad de agitación de $8,75 \text{ s}^{-1}$, y por otro lado, la de observar una capacidad de absorción apreciable.

Para reducir la resistencia a la difusión intraparticular se trabajó con partículas de carbón cuyo diámetro promedio fue de $0,006 \text{ cm}$.

El caudal total de gas se fijó en $33,3 \text{ ml/s}$, correspondiendo un tiempo de residencia de la fase gaseosa de $1,4 \text{ s}$ (ítem III.3).

Por último, la temperatura en el absorbedor se mantuvo a 35°C , mediante control del baño termostático.

Como preparación previa a cada corrida se hizo fluir, durante 30 minutos, una corriente gaseosa de N_2 a través del absorbedor conteniendo agua o una suspensión de carbón activado en agua, según se tratase de una experiencia de absorción o adsorción, respectivamente. Luego a $t = 0$ se comenzó a burbujear una mezcla de SO_2 y N_2 de concentración conocida.

El gas efluente fue analizado cromatográficamente a distintos tiempos, hasta que la concentración de SO_2 en el mismo tendió asintóticamente al valor correspondiente de alimentación.

IV.5. Resultados experimentales

IV.5.1. Isoterma de absorción

Las corridas de absorción se realizaron para tres concentraciones distintas de SO_2 en la corriente gaseosa (ítem IV.4). En la Figura (IV-1) se presentan los resultados obtenidos como y_1^S/y_1^O en función del tiempo.

Evaluando numéricamente, por el método de Simpson, la integral de la ecuación (IV-8) para los distintos tiempos comprendidos entre 10% y 80% de y_1^S/y_1^O , es factible obtener la composición del SO_2 en el líquido (x_1) a cada tiempo (Apéndice D). Como los pares de valores x_1, y_1^S vinculan composiciones de equilibrio, éstos son puntos que caen sobre la isoterma de absorción correspondiente a la temperatura de trabajo.

En la Figura (IV-2) se presentan las relaciones de equilibrio entre las concentraciones de SO_2 en las fases gaseosa y líquida, para las distintas concentraciones de alimentación.

Los resultados fueron correlacionados por cuadrados mínimos para obtener una expresión tipo Freundlich de la isoterma de absorción a 35°C , cuya forma es:

$$x_1 = 1,12 y_1^{0,73} \quad (\text{IV-1})$$

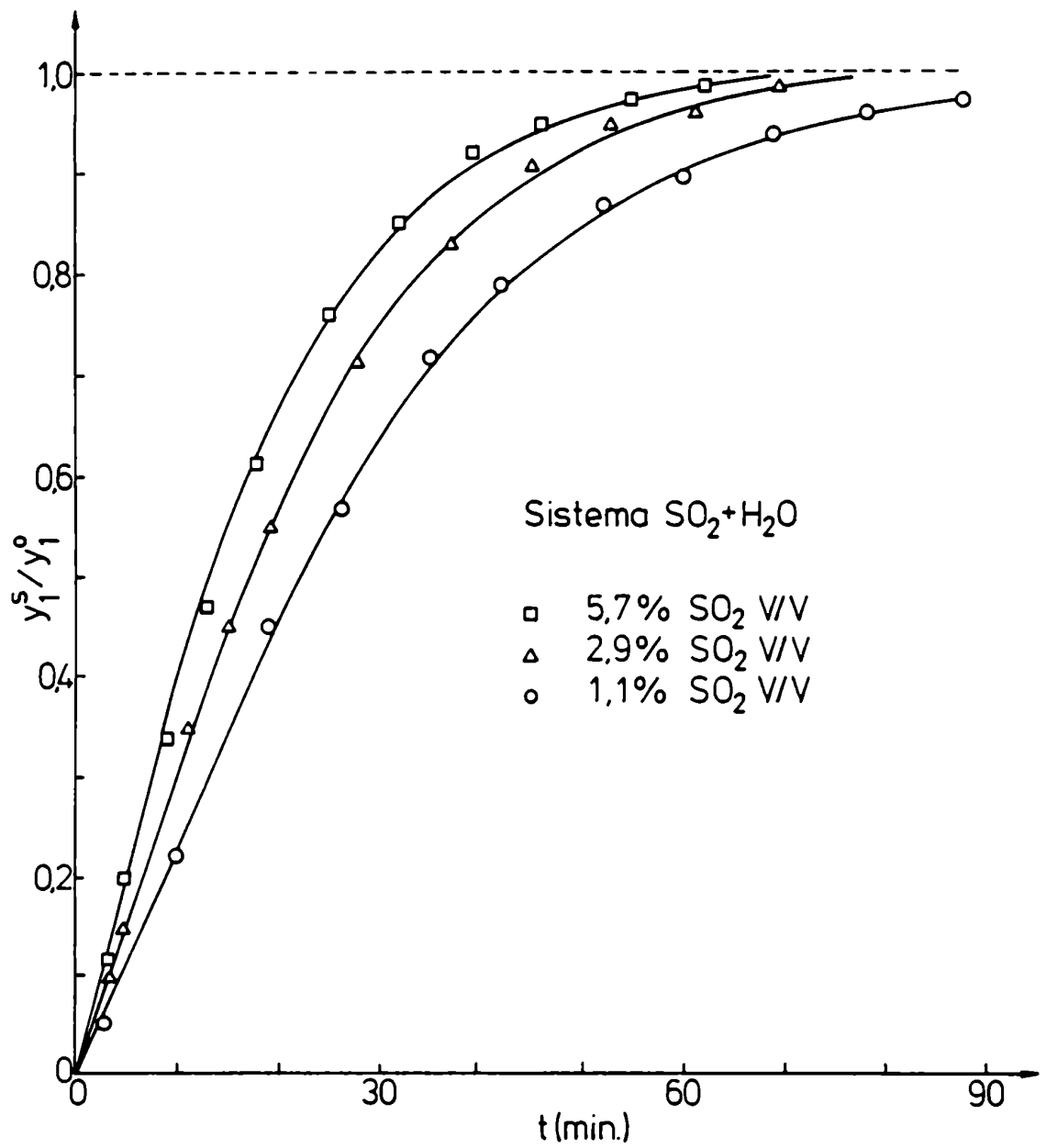


Fig. IV-1

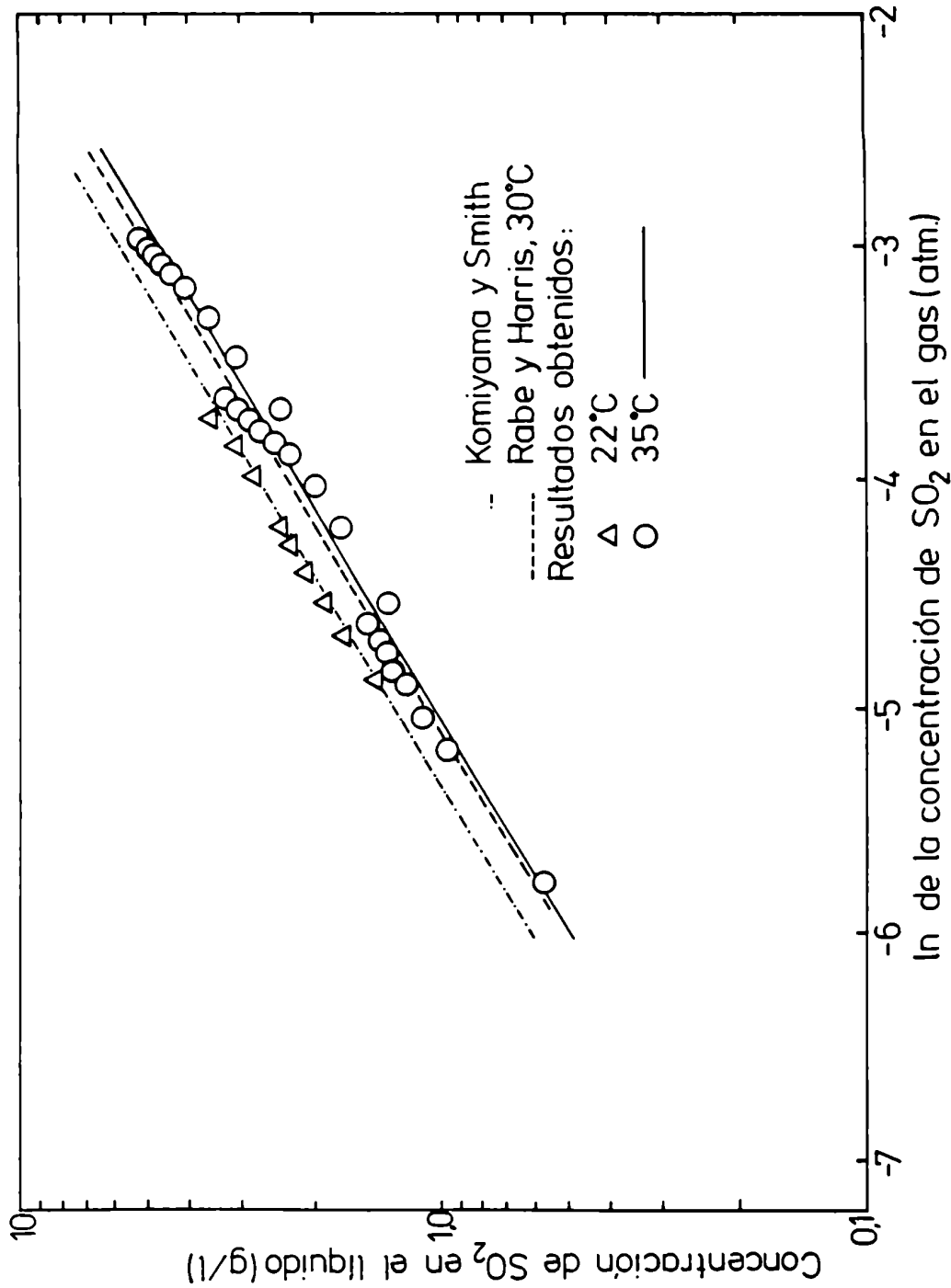


Fig. IV-2

La dispersión de los valores fue del 6,0% (Apéndice E).

Esta expresión concuerda aceptablemente con la informada por Rabe y Harris (1963) a 30°C, obtenida a partir de experiencias estáticas (Fig. IV-2).

En el mismo gráfico se representaron los resultados obtenidos de una corrida de absorción dinámica a 22°C con una concentración de SO₂ de 3,1% V/V. Puede observarse que éstos coinciden con la isoterma hallada por Komiyama y Smith (1975a) quienes utilizaron el mismo procedimiento, a una temperatura de 23°C.

IV.5.2. Isotermas de adsorción

Los ensayos de adsorción se realizaron en las mismas condiciones que los de absorción sólo que con el agregado de carbón activado. Se efectuaron experiencias a dos concentraciones de SO₂ en la alimentación: 2,9 y 5,7%.

En las Figuras (IV-3) y (IV-4) se muestran los resultados obtenidos para una composición de alimentación de 2,9% y para cada uno de los carbones activados (quebracho blanco: M₁ y carozo de durazno: M₂). En las mismas, también se presentan las correspondientes curvas de absorción.

El área comprendida entre las curvas de absorción y adsorción es proporcional a los moles de SO₂ adsorbidos. Es posible, entonces, decir que la capacidad adsortiva del carbón acti-

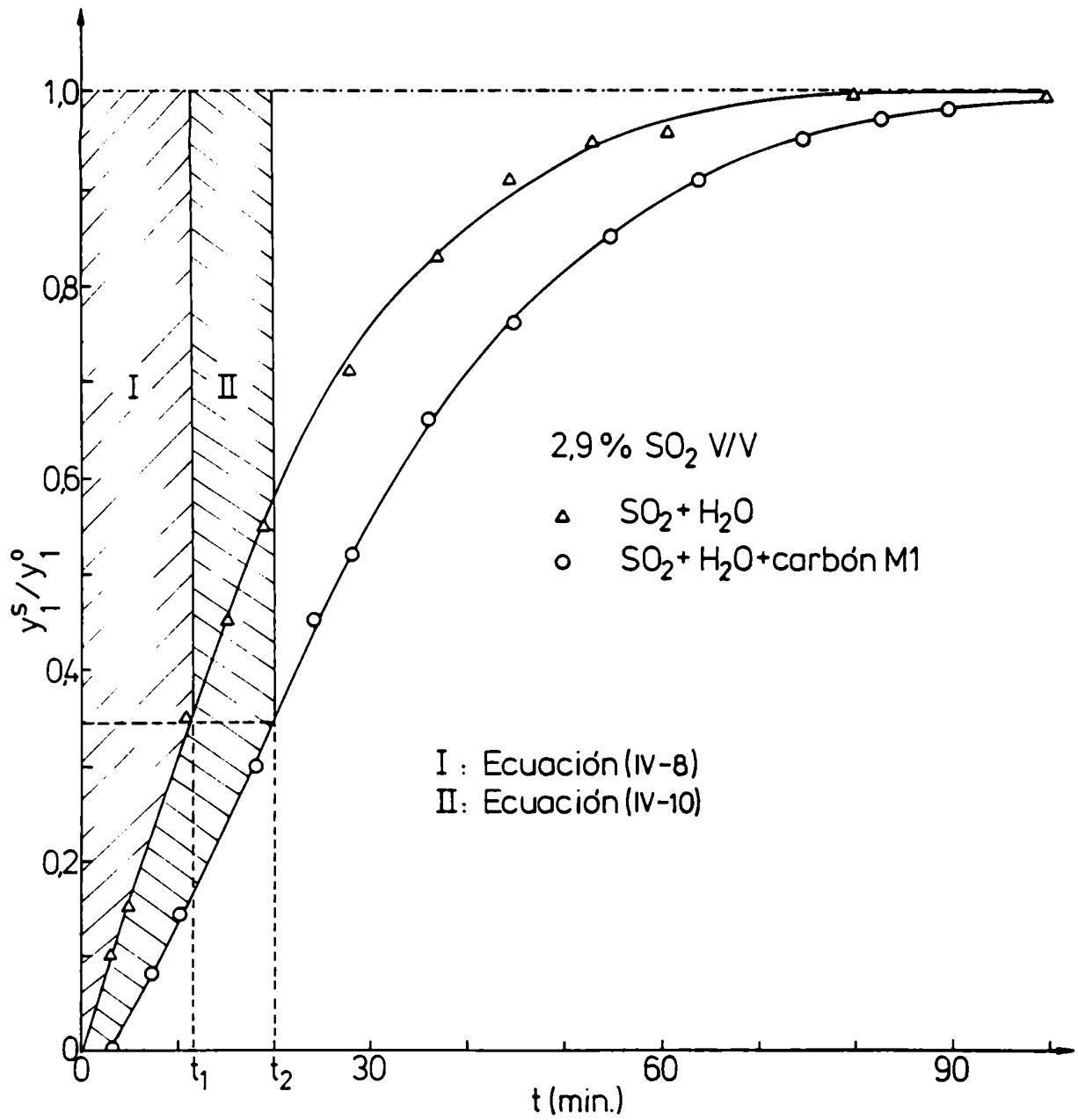


Fig. IV-3

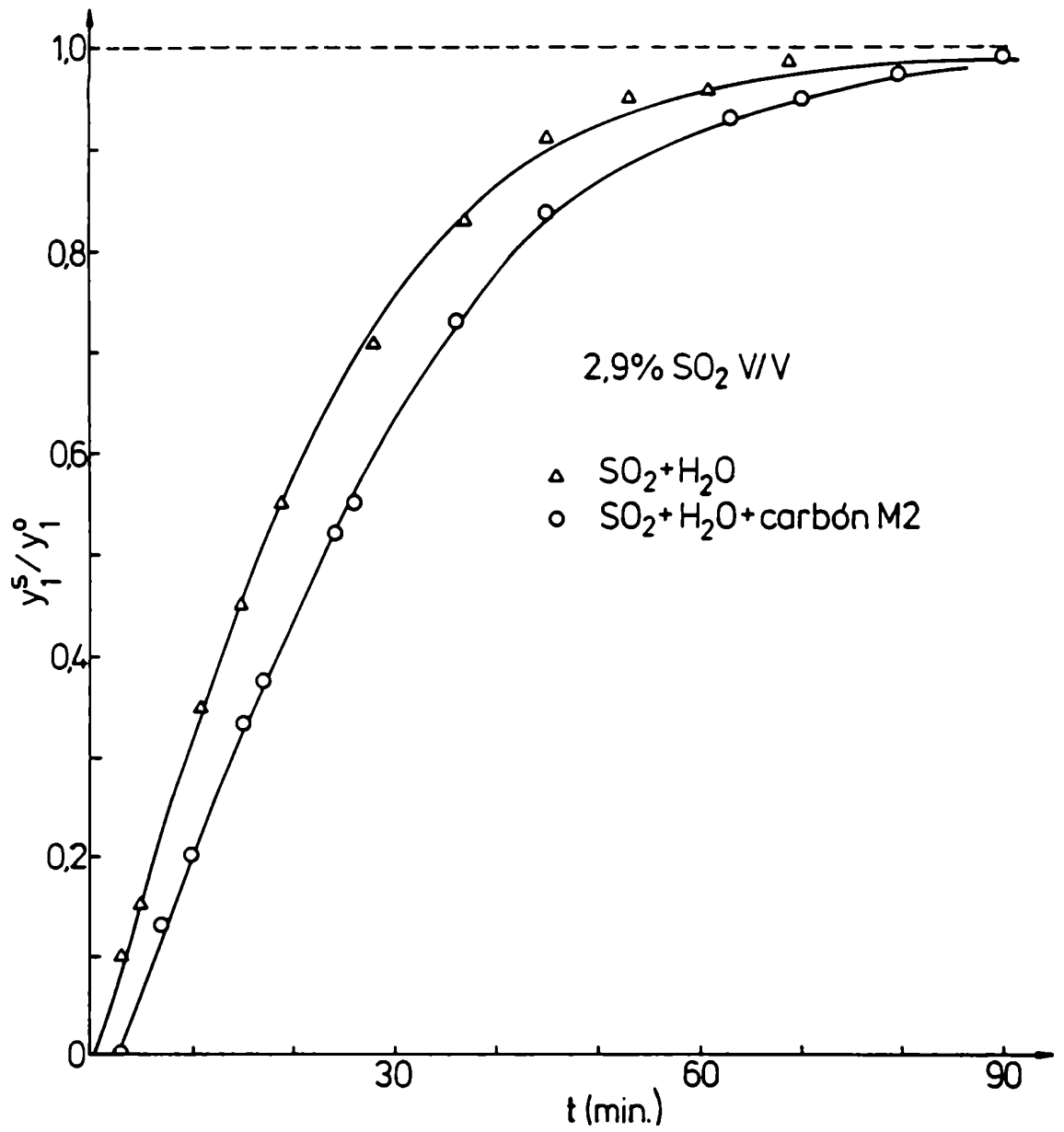


Fig. IV-4

vado M_1 es aproximadamente el doble de la del carbón M_2 .

Para calcular los moles de SO_2 adsorbidos por gramo de carbón (q_1) correspondiente a una concentración de SO_2 en el líquido (x_1), se empleó la ecuación (IV-10). A tal fin, (ver Figura IV-3) se integró la curva inferior hasta un tiempo t_2 , tal que el correspondiente valor de y_1^S esté en equilibrio, a través de la ecuación (IV-8), con la concentración en el líquido al tiempo t_1 . En el Apéndice D se muestran, a título de ejemplo, los valores obtenidos al aplicar esta metodología para experiencias (SO_2-H_2O) y (SO_2-H_2O -carbón activado).

Los pares de valores q_1, x_1 hallados para distintas concentraciones en el gas de alimentación se representan en escala doble logarítmica (Figura IV-5). Dadas las características no lineales de la isoterma de adsorción, la misma ajusta una expresión tipo Freundlich. Así, correlacionando nuevamente los valores por cuadrados mínimos, para el carbón M_1 se obtiene:

$$q_1 = 0,0183 x_1^{0,23} \quad (IV-12)$$

y para el carbón M_2 :

$$q_1 = 0,0162 x_1^{0,29} \quad (IV-13)$$

La dispersión en los valores de adsorción fue del 7% (Apéndice E).

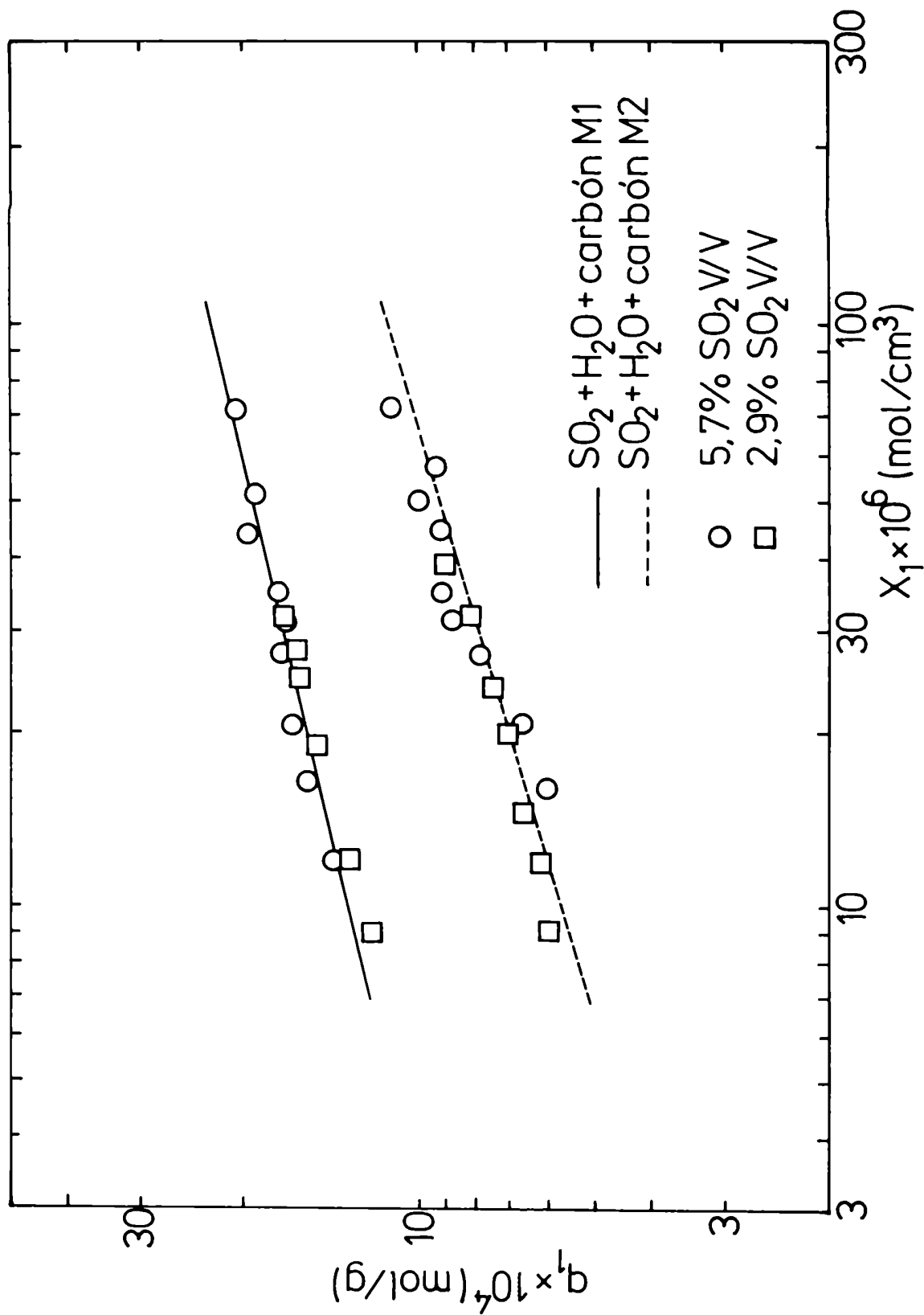


Fig. IV-5

IV.6. Análisis de los resultados

En la Figura (IV-5) se representaron los resultados hallados a 35°C y los informados por Komiyama y Smith (1975a) a 23°C. Se puede apreciar que la capacidad adsortiva del carbón M_1 es mayor que la del carbón M_2 , a pesar de poseer este último una mayor superficie específica.

Considerando que la determinación de la superficie específica se lleva a cabo en fase gaseosa y con N_2 como adsorbato, el comportamiento observado se puede atribuir a la dificultad del líquido de acceder a los microporos. De ahí que el carbón M_1 que presenta mayor capacidad adsortiva es el que posee la mayor fracción de macroporos (ϵ_M).

Un comportamiento similar fue hallado por Seaburn y Engel (1973). Estos autores determinaron la capacidad adsortiva de doce carbones activados de distinto origen, utilizando un adsorbente de las mismas características que el utilizado en este trabajo. Encontraron que uno de ellos presentaba la mayor capacidad adsortiva, no obstante poseer una superficie específica intermedia. Atribuyeron este comportamiento a la existencia de una mayor concentración de sitios activos en la superficie del mismo.

Sin embargo, como trabajaron con distinto tamaño de partículas y en el tratamiento no tuvieron en cuenta la resistencia a la difusión intraparticular, sus conclusiones no serían del todo válidas.

das, según comprobaron Komiyama y Smith (1975b).

Por otra parte, estos mismos autores, trabajando con suspensión acuosa, hallaron que el SO_2 es físicamente adsorbido sobre el carbón activado. Por lo tanto no sería válido relacionar la capacidad adsorptiva con la concentración de centros activos para la quimisorción.

Las experiencias llevadas a cabo con los carbones M_1 y M_2 fueron diseñadas utilizando siempre el mismo diámetro de partícula y los resultados obtenidos no estuvieron afectados por la resistencia a la difusión intraparticular, según se comprobó a partir de la estimación de la constante de tiempo para la difusión y adsorción (Apéndice C). Además, según puede observarse en la Figura (IV-5), en la región intermedia de las isoterms de adsorción se obtuvieron los mismos valores de equilibrio para distintas concentraciones de alimentación; esto implica que a cualquier tiempo se alcanzaría el equilibrio entre las fases sólida y líquida.

IV.7. Conclusiones

Las corridas dinámicas de absorción permitieron hallar la isoterma de absorción de SO_2 en agua en un sistema donde la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido fue despreciable, estableciéndose el equilibrio entre ambas fases.

La isoterma obtenida concuerda aceptablemente con la informada por otros autores aplicando la misma metodología (Komiyama y Smith, 1975a) en un caso, o un método estático (Rabe y Harris, 1963) en otro.

Las corridas de adsorción y absorción dinámicas permiten caracterizar y clasificar los carbones activados en función de su capacidad para la remoción de SO_2 en medio acuoso.

Se comprobó que en solución acuosa el carbón que presenta la mayor capacidad adsorptiva es el de mayor fracción de macroporos.

Es de destacar, por último, el equilibrio verificado entre las distintas fases, lo cual implica la ausencia de gradientes a la transferencia de masa respecto del SO_2 en las interfases gas-líquido, líquido-sólido e intraparticular.

CAPITULO V

DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS Y DE TRANSFERENCIA DE
MATERIA

V.1. Introducción y objetivos

La velocidad de reacción global en reactores de lecho en suspensión, puede ser reducida y en ocasiones controlada, por los procesos de transferencia de masa. Por lo tanto, para el diseño de estos reactores se requiere plantear las etapas de transferencia de masa interfaciales, la difusión intraparticular y la cinética intrínseca sobre la superficie del catalizador.

La relativa importancia de cada una de las etapas involucradas en el proceso global depende de la fluidodinámica del sistema y de la actividad del carbón activado.

Una vez determinados los parámetros fluidodinámicos (Capítulo II) y caracterizados los carbones activados en función de su capacidad adsorptiva (Capítulo III), se llevaron a cabo las experiencias cinéticas con el fin de hallar los coeficientes de transferencia de masa y el coeficiente específico de velocidad de reacción.

V.2. Antecedentes bibliográficos

a) Cinética y mecanismo

La cinética de la reacción de oxidación de SO_2 en medio acuoso y catalizada por carbón activado no está aún totalmente dilucidada, si bien ha sido investigada por varios autores, algunos de los cuales ya han sido mencionados en el ítem IV.2. Así Hartman y col. (1971) verificaron que existe una relación directa entre la actividad catalítica del carbón y su capacidad para quimisorber el O_2 ; encontraron además que el agua remueve el producto adsorbido (SO_3) con lo cual, en su ausencia, la reacción se detendría por bloqueo de los centros activos.

Brodzinsky y col. (1980) demostraron que la capacidad catalítica del carbón depende de la concentración de radicales libres de carbón y éstos a su vez, del origen y del método de activación.

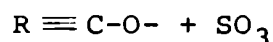
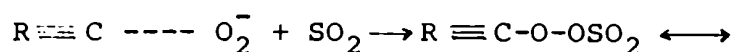
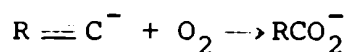
Komiyama y Smith (1975 a y b) realizaron corridas cinéticas en estado estacionario empleando un reactor de lecho en suspensión agitado mecánicamente. Encontraron que la reacción es de orden uno respecto del O_2 y de orden cero respecto al SO_2 , para un rango de concentraciones de SO_2 en el gas entre 0,3 y 9% V/V. En sus experiencias, la contribución de la etapa química a la velocidad de reacción global fue del orden del 80%. Determinaron, además, el coeficiente específico de la velocidad de reacción y la difusividad

efectiva del oxígeno en los poros; para ello tuvieron que evaluar previamente los parámetros de transferencia de masa.

Pavko y col. (1981) determinaron la velocidad de la etapa químico-difusional en un reactor líquido-sólido agitado mecánicamente. Para desprestigiar la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido colocaron el sólido en pequeñas canastas estacionarias.

Siedlewsky (1965) y Otake y col. (1971) estudiaron el mecanismo de la reacción trabajando en fase gaseosa, esto es, en ausencia de agua.

Siedlewsky propone un mecanismo en el cual el O_2 actúa sobre los radicales libres de carbón con la consiguiente formación de un radical aniónico RCO_2^- seguido por el ataque de una molécula de SO_2 :



Otake y col. sugieren que la velocidad de reacción, a temperaturas entre 50 y 150°C, estaría controlada por la reacción entre las especies adsorbidas. Sin embargo, Komiyama y Smith (1975a), trabajando en fase acuosa, postulan que el paso controlante sería la ad-

sorción de oxígeno atómico sobre el catalizador y atribuyen la discrepancia de sus resultados con los de Otake y col. a las distintas solubilidades del O_2 y SO_2 en agua, de tal manera que se revertiría la relación de concentraciones de ambos reactivos en la fase líquida respecto de la existente en la fase gaseosa.

b) Parámetros de transferencia

La mayoría de los trabajos tendientes a evaluar la transferencia líquido-sólido se realizaron en sistemas agitados de dos fases.

Levins y Glastonbury (1972) obtuvieron la velocidad de transferencia de masa de partículas suspendidas en un líquido agitado. Utilizaron una resina de intercambio iónico y determinaron la variación de la concentración en el líquido por conductividad. Sus resultados fueron correlacionados, entre otros parámetros, con la energía disipada por el agitador por unidad de masa y con la relación de diámetro del agitador a diámetro del reactor de manera de obtener una expresión de la transferencia líquido-sólido independiente del tipo de agitador.

Furusawa y Smith (1973) obtuvieron el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido siguiendo el curso de la adsorción de benceno, por partículas de carbón activado, a través de la medida de la concentración de la solución. Sus resultados, para distintos diámetros de partículas y velocidades de agitación, ajustaron con

los valores obtenidos por otros autores en experiencias de disolución de sólidos no porosos en recipientes agitados.

Tanto Levins y Glastonbury como Furusawa y Smith trabajaron con sistemas bifásicos. Komiyama y Smith (1975b) trabajaron con sistemas trifásicos y emplearon las correlaciones obtenidas en sistemas bifásicos; comprobaron que para tener en cuenta el efecto de las burbujas en estas correlaciones debía corregirse la expresión para el cálculo de la energía disipada mediante el factor de aereación, el cual considera la disminución de la potencia de la agitación por efecto del burbujeo de un gas.

Iwanaka y col. (1984), trabajando con el sistema aire, agua, azúcar encontraron que el coeficiente de transferencia de masa disminuía a altas concentraciones de sólido y atribuyeron este hecho a un efecto de aglomeración de partículas.

La transferencia de masa gas-líquido es obtenida por la mayoría de los investigadores mediante experiencias de absorción o desorción de un gas en un líquido en un sistema agitado mecánicamente.

Calderbank (1958,1959) utilizó ambas metodologías para calcular el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido, el área de transferencia correspondiente y la fracción de gas retenida en el líquido. Comprobó que la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido en la película gaseosa era despreciable respecto de la resistencia en la película líquida. Obtuvo, además, correla-

ciones separadas para el coeficiente de transferencia y el área interfacial gas-líquido. Se puede apreciar que, si bien el coeficiente de transferencia es independiente de la velocidad de agitación, el área interfacial aumenta.

Yagi y Yoshida (1975) a partir de experiencias de desorción en un líquido agitado, desarrollaron expresiones para fluidos newtonianos y no newtonianos con el objeto de evaluar el producto ($k_L a$).

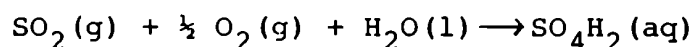
Se pueden citar, además, experiencias en sistemas trifásicos como las de Juvekar y Sharma (1973). Estos autores estudiaron la absorción de CO_2 en una suspensión de Ca(OH)_2 y sus resultados de ajustan para un modelo de flujo pistón en la fase gaseosa. Por otro lado, encontraron despreciable la resistencia a la transferencia de masa del lado del gas respecto de la resistencia en la película líquida.

Existe actualmente abundante bibliografía que analiza el efecto de los sólidos sobre la velocidad de transferencia de masa gas-líquido. Alper y col. (1980), Sada y col. (1986) y Alper y Ozturk (1986) realizaron experiencias en sistemas trifásicos agitados mecánicamente utilizando distintas cargas y tamaños de sólidos. En primera instancia, se puede concluir que para cargas menores de 10 ó 15% P/P el efecto de los sólidos es despreciable. Se observaría además, un mejoramiento de la transferencia gas-líquido para partículas de diámetro menor de 10μ .

No obstante, los resultados informados son aún contradictorios y una profundización de la investigación en este área es necesaria.

V.3. Expresión de la velocidad de reacción global

En el Capítulo I se mencionaron las distintas etapas que se deben verificar para que los reactivos en la fase gaseosa, lleguen a la superficie del catalizador y se produzca la reacción:



- 1) transferencia de masa del seno de la fase gaseosa hasta la interfase gas-líquido
- 2) transferencia de masa desde la interfase gas-líquido al seno del líquido
- 3) transferencia de masa desde el seno del líquido a la superficie externa de las partículas
- 4) difusión en los poros del catalizador
- 5) adsorción y reacción sobre los sitios activos del catalizador

Como se trata de una reacción irreversible no se consideran los mecanismos adicionales de desorción y transporte de productos.

En la Figura (V-1) se representa el perfil de concentración del reactivo gaseoso en la suspensión. Como se indicó en el ítem III.7 el gradiente de concentración en la burbuja es despreciable, por lo que la concentración en la interfase gas-líquido es igual a la concentración en el seno de la fase gaseosa (Smith, 1986).

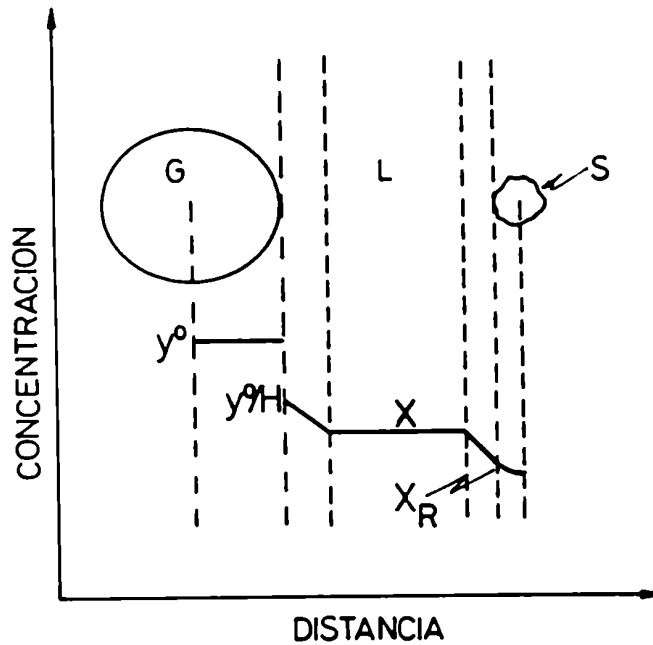


Figura (V-1)

Para hallar la expresión de velocidad de reacción global se plantean las velocidades de las etapas de transferencia de masa gas-líquido, sólido-líquido y la de difusión y reacción en el catalizador. Aceptando la hipótesis de estado estacionario y la cinética de orden uno respecto del O_2 y cero respecto del SO_2 en el rango de concentraciones empleado en este trabajo, es posible obtener una expresión explícita de la velocidad de reacción en función de la concentración de O_2 en la fase gaseosa.

V.3.1. Velocidad global de transferencia de masa

Para el análisis se consideró el modelo de flujo adaptado en el ítem III.7:

- Flujo pistón en la fase gaseosa
- Mezclado total en la fase líquida
- Estado estacionario.

El balance de masa del O_2 en la fase gaseosa en función de la altura de la suspensión es:

$$u \frac{dy_2}{dz} = (k_L a)_2 \left(\frac{y_2}{H_2} - x_2 \right) \quad (V-1)$$

Para las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} z = 0 & & y_2 &= y_2^O \\ z = L & & y_2 &= y_2^S \end{aligned} \quad (V-2)$$

la integral de la ecuación (V-1) resulta ser:

$$y_2^S = y_2^O \exp(-\alpha_2 L) + H_2 x_2 [1 - \exp(-\alpha_2 L)] \quad (V-3)$$

///

donde

$$\alpha_2 = \frac{(k_L a)_2}{u H_2} \quad (V-4)$$

La velocidad de absorción de gas por unidad de volumen de líquido es:

$$v = \frac{F}{V} (y_2^O - y_2^S) \quad (V-5)$$

y teniendo en cuenta (V-3), resulta:

$$v = \frac{H_2 F}{V} [1 - \exp(-\alpha_2 L)] \left(\frac{y_2^O}{H_2} - x_2 \right) \quad (V-6)$$

La velocidad de transferencia de masa del líquido a la superficie del sólido es:

$$v = (k_S a_p)_2 (x_2 - x_{2R}) \quad (V-7)$$

a_p es el área externa de partículas por unidad de volumen de líquido, cuya expresión suponiendo geometría esférica y que las partículas están totalmente mojadas es:

$$a_p = \frac{6 w}{\rho d_p} \quad (V-8)$$

///

Igualando las ecuaciones (V-6) y (V-7), se obtiene la velocidad global de transferencia de masa del O_2 desde la fase gaseosa a la superficie externa del catalizador:

$$v = G \left(\frac{y_2^o}{H_2} - x_{2R} \right) \quad (V-9)$$

donde

$$G = \left[\frac{1}{\frac{H_2 F}{V} [1 - \exp(-\alpha_2 L)]} + \frac{1}{(k_S a_p)_2} \right]^{-1} \quad (V-10)$$

La ecuación (V-9) involucra las transferencias de masa gas-líquido, líquido-sólido y también los efectos debido a la variación de la concentración en la fase gaseosa a medida que las burbujas ascienden en la suspensión.

V.3.2. Velocidad intrínseca de reacción

La velocidad de reacción sobre la superficie del catalizador puede expresarse admitiendo como válida la ley de la potencia. Su expresión en función del volumen de líquido es:

$$v = k w \eta x_{2R} \quad (V-11)$$

Por otra parte, la difusión dentro de la partícula es-

tá contemplada en el factor de efectividad, η , cuya definición, válida para geometría esférica es:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{3\phi \coth(3\phi) - 1}{3\phi} \right) \quad (V-12)$$

donde el módulo de Thiele generalizado (ϕ) se expresa como:

$$\phi = \frac{d_p}{6} \left(\frac{k \rho}{De_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (V-13)$$

V.3.3. Velocidad de reacción global

Combinando las ecuaciones (V-9) y (V-11) se obtiene la expresión de la velocidad de reacción válida en todo el volumen del reactor, en función de la concentración de O_2 en la fase gaseosa:

$$v = \frac{y_2^O}{H_2} \left[\frac{1}{\frac{H_2 F}{V} [1 - \exp(-\alpha_2 L)]} + \frac{1}{(k_S a_p)_2} + \frac{1}{w k \eta} \right]^{-1} \quad (V-14)$$

Se puede escribir entonces una expresión simplificada de la velocidad en función del coeficiente global de reacción (k_o) de la siguiente forma:

$$v = \frac{y_2^O}{H_2} k_o \quad (V-15)$$

///

La inversa de k_o está definida por la contribución de las resistencias de las distintas etapas involucradas en el proceso global:

$$\frac{1}{k_o} = \left[\frac{1}{\frac{H_2 F}{V} [1 - \exp(-\alpha_2 L)]} + \frac{1}{(k_S a_p)_2} + \frac{1}{w k \eta} \right] \quad (V-16)$$

Si se reemplaza a_p por la ecuación (V-8) se obtiene una expresión que vincula la velocidad de reacción en el reactor con la concentración de catalizador (w), a través del coeficiente de reacción (k_o).

$$\frac{1}{k_o} = \left[\frac{1}{\frac{H_2 F}{V} [1 - \exp(-\alpha_2 L)]} + \frac{1}{w} \left(\frac{\rho}{6 k_S} + \frac{1}{k \eta} \right) \right] \quad (V-17)$$

En esta última expresión se destaca la influencia de la concentración de catalizador en el comportamiento del reactor de lecho en suspensión.

A bajas concentraciones de partículas existe un suministro suficiente de reactante disuelto, tal que, la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido $(k_L a)_2$ es despreciable frente a la resistencia global $\left(\frac{1}{k_o}\right)$. En estas condiciones, la velocidad de reacción depende linealmente de la concentración de catalizador.

A altas concentraciones de sólido existe una competen-

cia entre las partículas por el reactante y la velocidad de reacción en función de la masa se aproxima a un valor máximo constante. Este comportamiento indica que la etapa controlante es la transferencia de masa gas-líquido.

Para cargas catalíticas intermedias las velocidades de todas las etapas pueden ser significativas.

Por otra parte, a menores diámetros de partículas de carbón activado se favorece la transferencia sólido-líquido y disminuye el gradiente de concentraciones dentro de la partícula.

V.4. Condiciones y método de operación

Durante las experiencias cinéticas se hizo burbujear una corriente gaseosa compuesta de O_2 , N_2 y SO_2 en una suspensión de carbón activado en agua, empleando el equipo descrito en el ítem II.1.

Las condiciones operativas básicas utilizadas en las experiencias de reacción se indican en la Tabla (V-1). La masa y el diámetro de partícula de catalizador fueron variadas en función de los objetivos perseguidos en cada experiencia.

Tabla V-1

| | |
|---|------------|
| $V = 1000 \text{ cm}^3$ | |
| $T = 40^\circ\text{C}$ | |
| $F = 33,3 \text{ ml/s}$ | |
| $N = 8,75 \text{ s}^{-1}$ | |
| $y_1^O = 2,9 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ | (0,7% V/V) |
| $y_2^O = 6,5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ | (16% V/V) |

El balance de masa en el reactor operando en estado estacionario, para el reactivo limitante en la fase gaseosa (SO_2) conduce a la siguientes ecuación:

$$v = \frac{F(y_1^O - y_1^S)}{2V} \quad (V-18)$$

En el balance se considera constancia en el caudal total de gas (F), lo cual fue confirmado experimentalmente. Si bien el O₂ está en exceso en la fase gaseosa, su baja solubilidad en agua hace que se comporte como reactivo limitante en la reacción (Apéndice F). Bajo estas circunstancias su conversión en la fase gaseosa fue también insignificante. Por consiguiente el modelo de flujo en la fase gaseosa no afecta el comportamiento del reactor; esta afirmación se comprobará cuantitativamente cuando se determine el valor del coeficiente de transferencia gas-líquido (ítem V.7).

Una vez alcanzado el estado estacionario y determinada la concentración de SO₂ en la corriente efluente, la evaluación de la velocidad de reacción, v, es inmediata a través de la ecuación (V-18).

La curva de puntos llenos en la Figura (V-2) representa el comportamiento de la velocidad de oxidación con el tiempo. En la misma se graficó la relación de concentraciones de SO₂ a la salida y a la entrada del reactor (y_1^S/y_1^O) en función del tiempo. En esta figura se indican las condiciones operativas características.

Su análisis revela que existe un período inicial transiente (0 a 60 min) en el cual la velocidad de reacción disminuye, debido a la solución de O₂ y SO₂ en agua y a la adsorción de los mismos en el carbón activado.

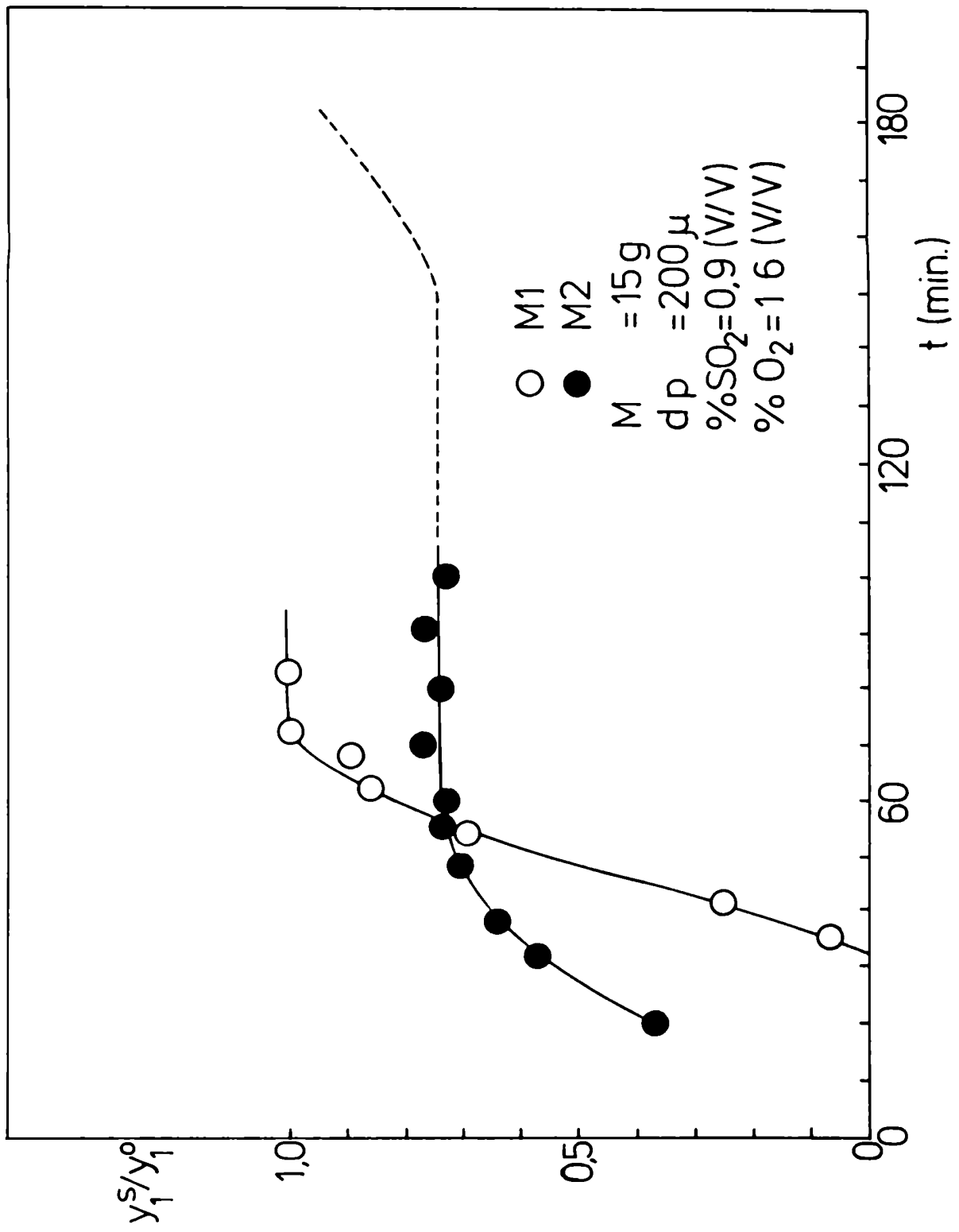


Fig. V-2

Luego se alcanza un período de constancia en la velocidad, indicando que la concentración de O_2 en el agua y sobre el carbón es estacionaria.

La velocidad de reacción fue calculada utilizando la concentración de SO_2 correspondiente a este período y aplicando la ecuación (V-18).

A tiempos superiores a 4 horas de operación, la velocidad de reacción disminuye con el tiempo debido al aumento de la concentración de SO_4H_2 . Al respecto Komiyama y Smith (1975a) informaron que este comportamiento se debe a la disminución de la solubilidad del O_2 en la solución por el SO_4H_2 presente.

V.5. Capacidad catalítica de los carbones activados

Con el objeto de comparar las capacidades catalíticas de los carbones activados M_1 y M_2 se realizaron experiencias de oxidación para ambos, bajo las mismas condiciones operativas.

En la Figura (V-2) se representaron los resultados obtenidos expresados como y_1^S/y_1^O vs. tiempo. Como se analizó previamente, para el carbón M_2 existe un período en el cual la concentración de salida de SO_2 (y_1^S) permanece constante y distinta de la concentración inicial (y_1^O). Esto es, se ha alcanzado el estado estacionario en la reacción. Dicho "plateau" no se aprecia en la curva correspondiente al carbón M_1 , aún más, ésta se asemeja a una curva de adsorción (ver Figuras IV-3 y IV-4) lo que indicaría que este carbón no parece tener actividad catalítica apreciable en las condiciones de las experiencias.

Como se destacó previamente en la reseña bibliográfica (ítem V.2), existen evidencias (Siedlewski, 1965; Hartman y col., 1971; Brodzinsky, 1980) de que la actividad catalítica del carbón para la oxidación de SO_2 está directamente relacionada con la concentración de radicales libres de carbón, la cual depende a su vez del origen del carbón y del método de activación empleado. Así, el hecho de que el carbón M_2 haya presentado un mejor comportamiento como catalizador podría ser explicado por el hecho de que la concentración de radicales libres sobre su superficie sería mayor que en

el caso del carbón M_1 .

En virtud de este comportamiento, las medidas cinéticas se realizarón con la muestra M_2 , la cual fue obtenida a partir del carozo de durazno.

V.6. Influencia de la concentración de SO₂ y O₂

Previamente a la determinación de los parámetros de transferencia de masa y del coeficiente cinético fue necesario verificar la validez de la expresión de velocidad de reacción global (ecuaciones V-15 y V-17) planteada para una cinética de orden uno. Por lo tanto se planearon experiencias con el fin de verificar el orden informado en la bibliografía.

En la Figura (V-3) se representó la variación de la velocidad de reacción para distintas concentraciones de O₂ en la fase gaseosa, manteniendo constante la concentración de SO₂ (0,7% V/V). Los resultados fueron correlacionados linealmente con un error del 6,4% (Apéndice E).

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando el menor diámetro de partícula (0,006 cm), de manera de disminuir la contribución de las resistencias líquido-sólido e intraparticular, y la menor carga de catalizador (11g) que permitió obtener una conversión apreciable de SO₂.

En estas condiciones no fue posible desprestigiar la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido, ya que no se halló una constancia de la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador para cargas superiores a los 11 g.

Posteriormente (ítem V.9), una vez determinados los coeficientes de transferencia de masa ($(k_L a)_2$ y $(k_{S,ap})_2$), se evaluará la con-

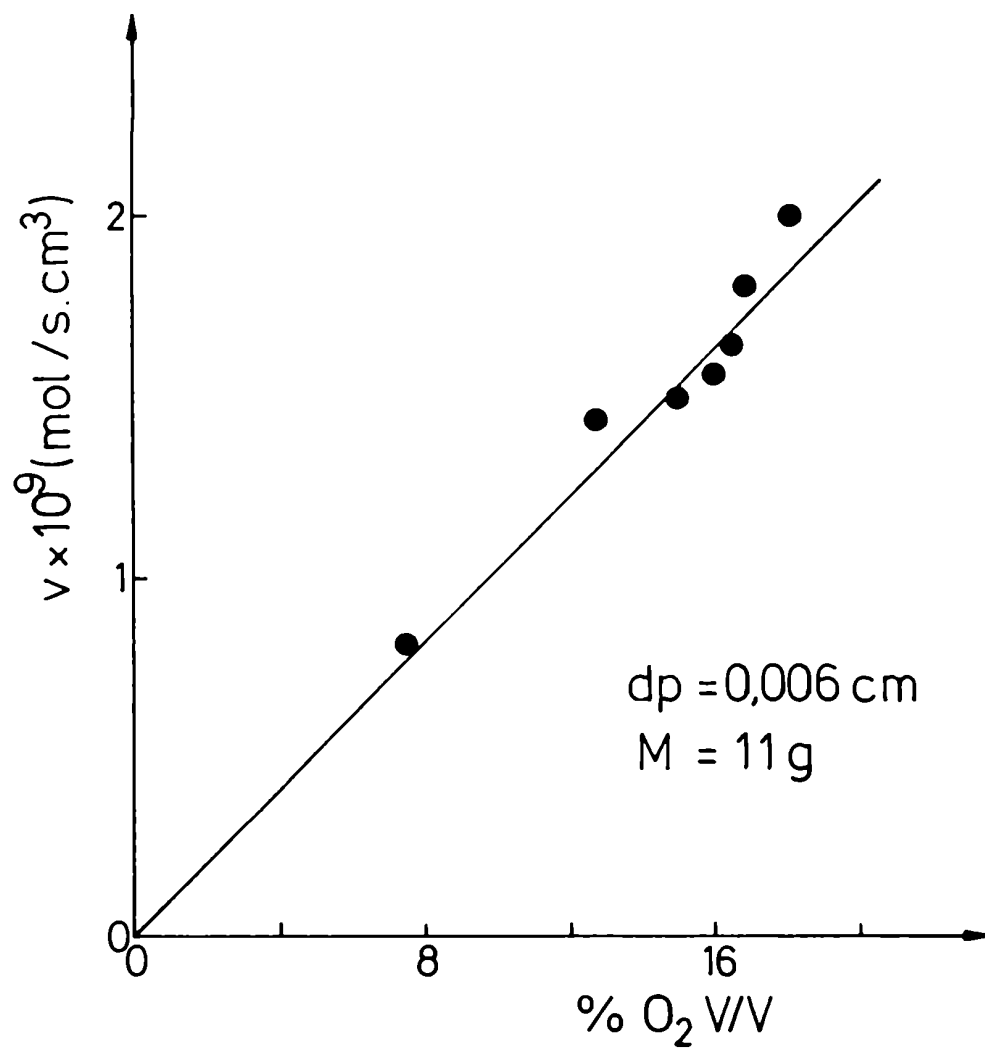


Fig. V-3

centración de O_2 sobre la superficie del catalizador y entonces sí, se confirmará el orden uno respecto de este reactivo.

La velocidad de reacción resultó ser independiente de la concentración de SO_2 . En la Figura (V-4) se representó la velocidad de reacción para distintas concentraciones de SO_2 en la corriente efluente, manteniendo constante la concentración de O_2 (16% V/V). Estas experiencias confirman el orden cero respecto del SO_2 en el rango de concentraciones de 0,6% a 4% V/V. Esto indica que, para concentraciones superiores a 0,6% no existen gradientes interfaciales e intraparticulares respecto del SO_2 .

No fue posible trabajar a concentraciones superiores de SO_2 pues como el orden es cero respecto de este reactivo se perdía precisión en las medidas cromatográficas.

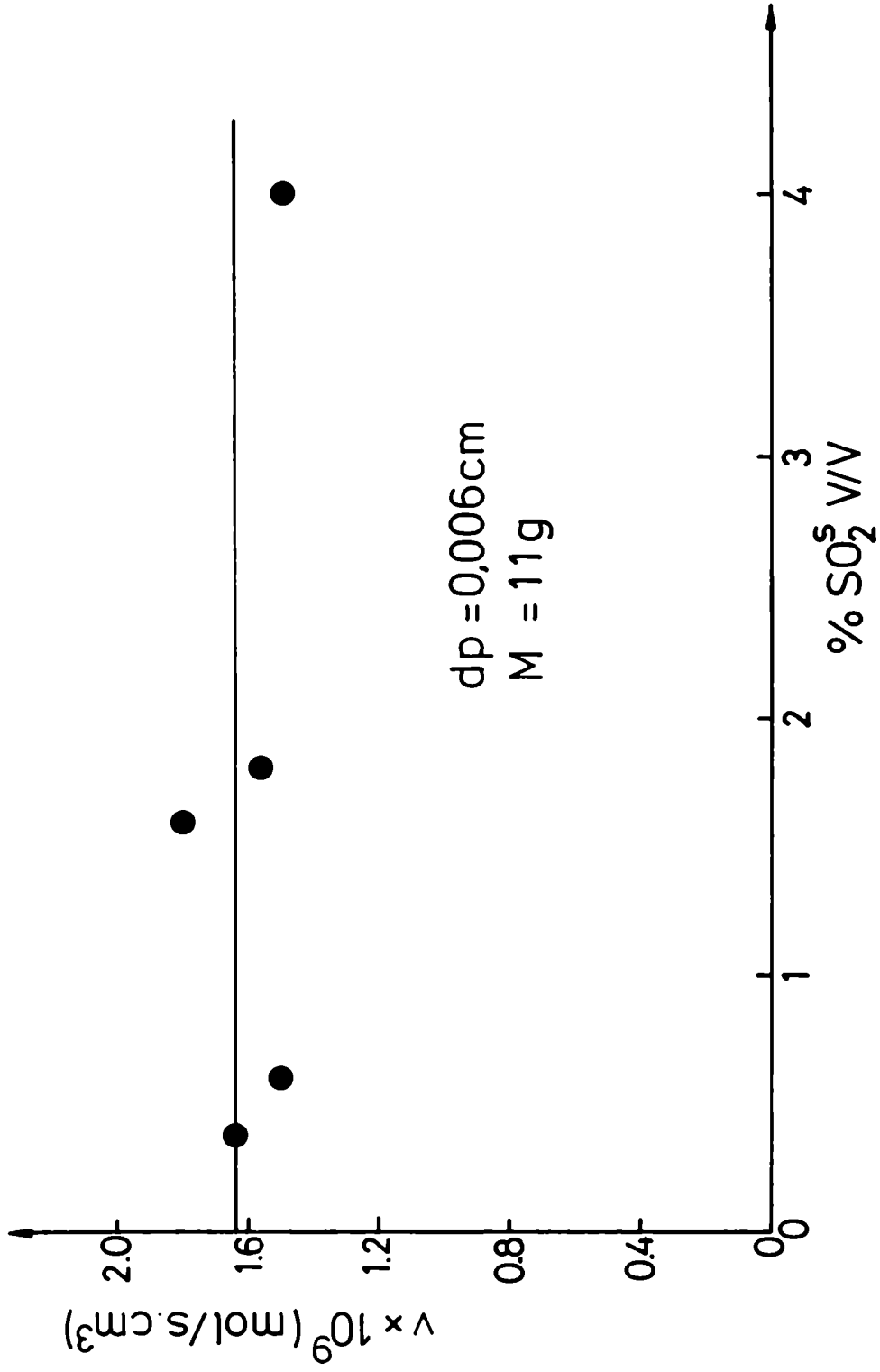


Fig. V-4

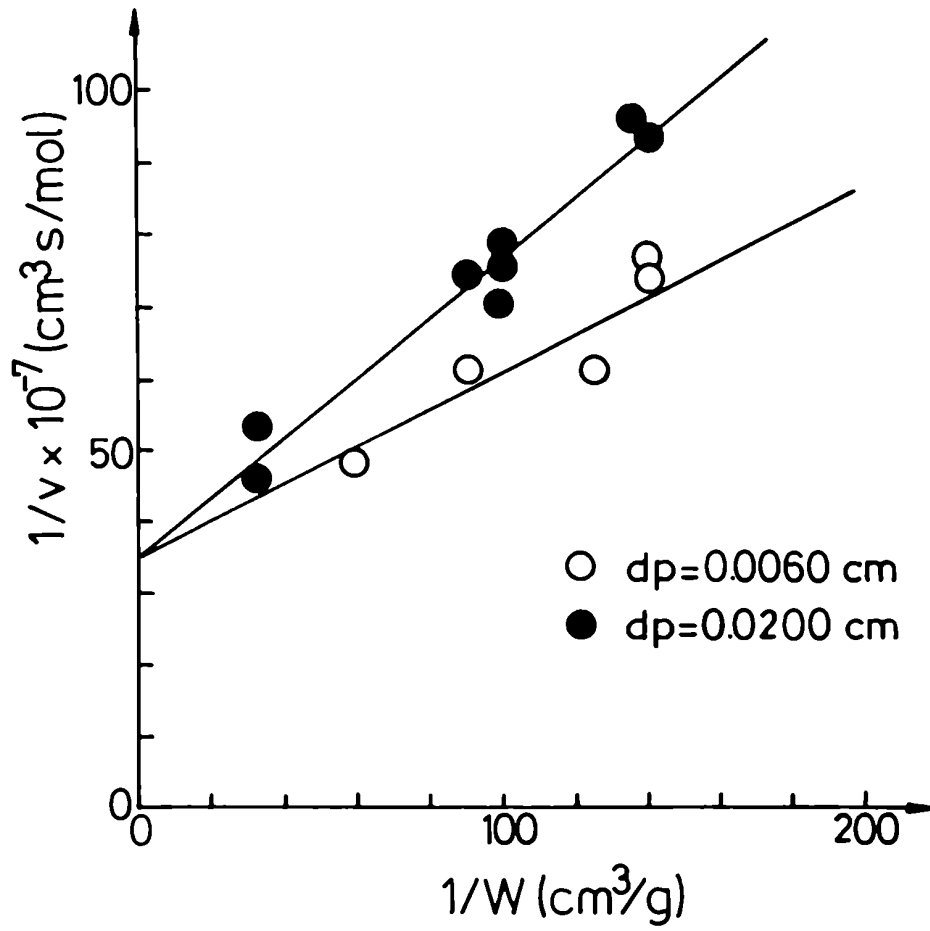
V.7. Determinación de $(k_L a)_2$

Del análisis de la expresión de velocidad de reacción global (ecuaciones V-15 y V-17) surge que la inversa de la velocidad de reacción ($\frac{1}{v}$) es linealmente dependiente de la inversa de la concentración de carbón activado ($\frac{1}{w}$), siendo el término independiente proporcional al coeficiente volumétrico de transferencia de masa gas-líquido.

$$\frac{1}{v} = \frac{H_2}{Y_2} \left[\frac{1}{\frac{F H_2}{V} [1 - \exp(-\alpha_2 L)]} + \frac{1}{w} \left(\frac{\rho}{6 k_S} + \frac{1}{k \eta} \right) \right] \quad (V-19)$$

En virtud de esto último, se llevaron a cabo experiencias cinéticas para determinadas concentraciones de O_2 y SO_2 y a distintas masas de carbón activado con el fin de obtener, a partir de la ordenada al origen, el coeficiente volumétrico de transferencia de masa gas-líquido ($(k_L a)_2$).

En la Figura (V-5) se representa $\frac{1}{v}$ vs. $\frac{1}{w}$ para dos diámetros de partícula. Se observa que la ordenada al origen es la misma, mientras que el aumento en el diámetro de partícula se refleja en un incremento del valor de la pendiente. Es decir, a mayores tamaños de partículas disminuye el área interfacial líquido-sólido (a_p) y el factor de efectividad (η), lo que origina un aumento en la contribución de estas etapas a la resistencia global.



Vig. V-5

Las correlaciones lineales de los valores experimentales, para ambos diámetros, fueron los siguientes:

$$(d_p = 0,006 \text{ cm}) \quad \frac{1}{v} = 34,54 \times 10^7 \frac{\text{s cm}^3}{\text{mol}} + 265,88 \times 10^4 \frac{\text{g s}}{\text{mol}} \frac{1}{w} \quad (\text{V-20})$$

$$(d_p = 0,02 \text{ cm}) \quad \frac{1}{v} = 34,54 \times 10^7 \frac{\text{s cm}^3}{\text{mol}} + 421,21 \times 10^4 \frac{\text{g s}}{\text{mol}} \frac{1}{w} \quad (\text{V-21})$$

La dispersión de los valores experimentales fue de 6,6% , nuevamente la metodología para su estimación aparece en el Apéndice E. Cabe aclarar que estas correlaciones se obtuvieron regresionando conjuntamente los resultados obtenidos para ambos diámetros de partícula, por lo tanto, los parámetros de la regresión fueron la ordenada al origen y ambas pendientes.

El término independiente de la masa de catalizador (ecuación V-19) puede ser entonces igualada a:

$$\frac{v}{F y_2^0 [1 - \exp(-\alpha_2 L)]} = 34,54 \times 10^7 \frac{\text{s cm}^3}{\text{mol}} \quad (\text{V-22})$$

Surge entonces que:

$$\alpha_2 L = 1,33 \times 10^{-2}$$

Luego, desarrollando en serie la expresión $[1 - \exp(-\alpha_2 L)]$

///

$$1 - \exp(-\alpha_2 L) = 1 - 1 + \alpha_2 L - \frac{\alpha_2^2 L^2}{2!} + \dots$$

resulta que para bajos valores de $\alpha_2 L$ es válida la siguiente aproximación:

$$1 - \exp(-\alpha_2 L) = \alpha_2 L = \frac{(k_L a)_2 L}{u H_2} \quad (V-23)$$

Con lo cual se demuestra que para gases muy poco solubles como es el O_2 en agua, la influencia del mezclado de la fase gaseosa es despreciable y la expresión de la velocidad de reacción global es finalmente:

$$v = \frac{y_2^o}{H_2} \left[\frac{1}{(k_L a)_2} + \frac{1}{w} \left(\frac{\rho dp}{6 k_S} + \frac{1}{k \eta} \right) \right]^{-1} \quad (V-24)$$

Se comprobó, entonces, que para gases muy poco solubles como el O_2 la variación de su concentración en el gas, a medida que las burbujas ascienden, es despreciable y por lo tanto el modelo de flujo en la fase gaseosa no afecta la conversión.

En este caso, el término correspondiente a la ordenada al origen es:

$$\frac{H_2}{y_2^o (k_L a)_2} = 34,54 \times 10^7 \frac{s \text{ cm}^3}{\text{mol}} \quad (V-25)$$

///

Para las condiciones operativa citadas en la Tabla (V-1) y sabiendo que la constante de Henry para el O_2 a $40^\circ C$ es $37,9 \text{ cm}^3$ de gas/ cm^3 de líquido (International Critical Tables) el coeficiente volumétrico de transferencia de masa gas-líquido para el oxígeno es:

$$(k_L a)_2 = 0,016 \text{ s}^{-1}$$

La comparación de este valor con los que se obtienen de correlaciones existentes en la bibliografía se realizará en oportunidad de analizar el efecto de la velocidad de agitación sobre la transferencia gas-líquido (ítem V.12).

V.8. Determinación de $(k_G \text{ ap})_2$

En las suspensiones, la velocidad relativa de las partículas respecto al líquido es baja ya que ambas fases se encuentran en movimiento.

Komiyama y Smith (1974) demostraron que la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido es despreciable cuando se coloca el sólido en canastas estacionarias. Este comportamiento se debe al aumento del movimiento relativo entre el fluido y las partículas.

Distintos autores (Suzuki y Kawazoe, 1975; Teshima y Ohashi, 1977) verificaron similar comportamiento.

El objetivo fue determinar la resistencia global (k_o) cuando se colocaba el catalizador en canastas y compararla con el valor que se obtendría en la suspensión. La diferencia permitiría conocer el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido (k_G).

A tal fin cinco canastas estacionarias (1x2x7 cm) construidas con mallas de acero inoxidable de 35 mesh (0,042 cm), fueron sumergidas en el líquido y sostenidas junto a la pared del reactor mediante un armazón de alambre. La abertura de la malla permitió el libre pasaje de líquido y a su vez pudo contener sólidos cuyo diámetro fuera mayor o igual a 0,042 cm.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura (V-6), como velocidad de reacción global versus velocidad de agitación, para

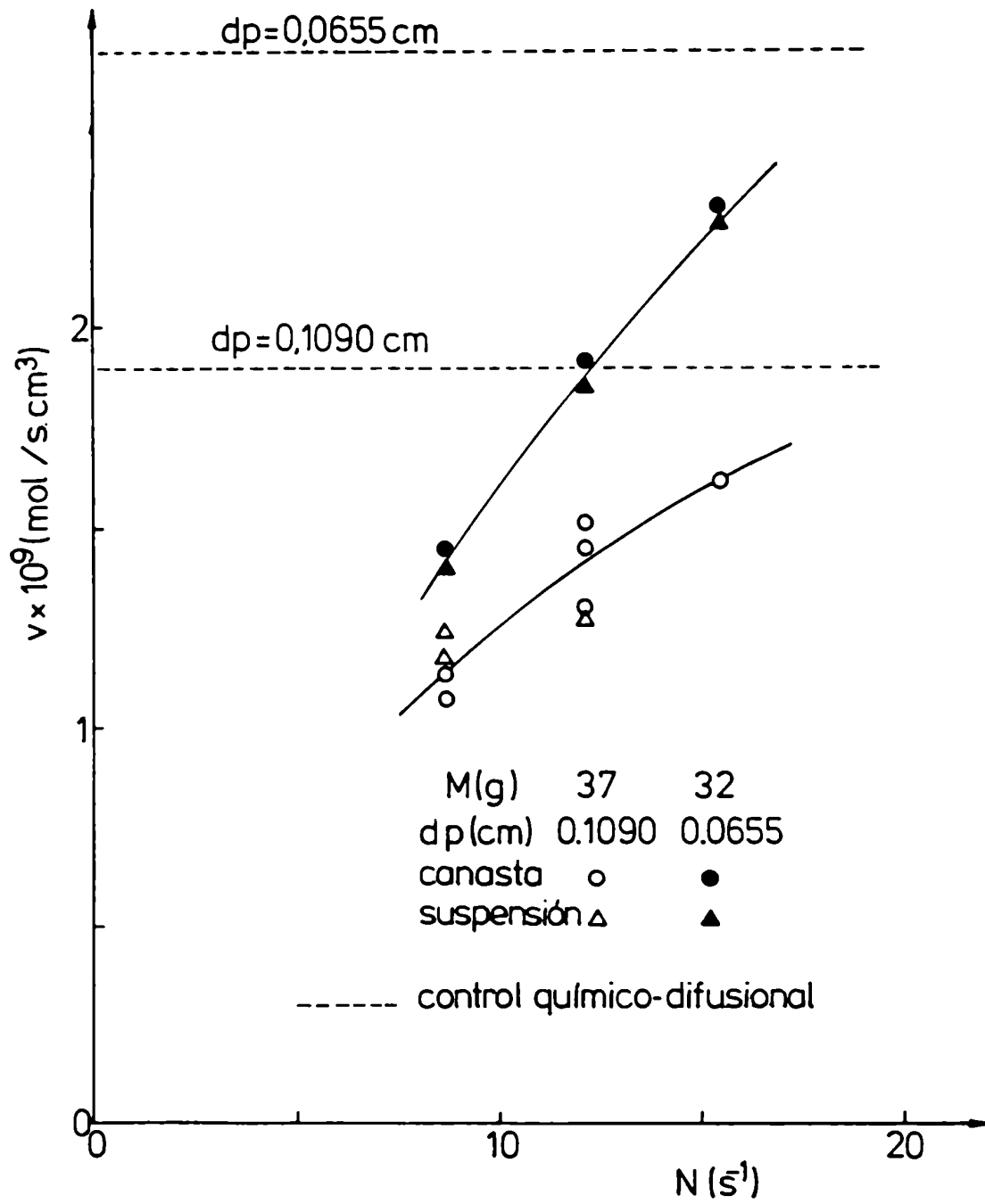


Fig. V-6

los dos arreglos y dos diámetros de partícula. Se puede apreciar que, cualquiera sea la velocidad de agitación y para ambos tamaños, la velocidad de reacción es la misma en ambos casos.

Sin embargo Goto y Saito (1984) encontraron que la variación del coeficiente de transferencia de masa (k_S) con la velocidad de agitación (N), era mayor en el arreglo con canastas que en la suspensión.

El comportamiento observado se explicaría por el hecho de que en el sistema en estudio, la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido es despreciable, para lo cual se hace necesario estimar $(k_S \text{ ap})_2$ de las correlaciones existentes en la literatura.

La mayoría de los investigadores (Harriot, 1962 y Brian y col., 1969) basaron sus correlaciones para la transferencia de masa líquido-sólido en la teoría de Kolmogoroff de turbulencia isotrópica.

Levins y Glastonbury (1972) mejoraron las anteriores correlaciones, pues incluyeron la relación de diámetro del agitador a diámetro del reactor ($\frac{d}{D}$), lo cual conduce a una expresión de más amplia aplicación:

$$\frac{k_S \text{ dp}}{D_m} = 2 + 0,47 \left(\frac{\text{dp}^{4/3} P^{1/3} \rho_L}{M^{1/3} \mu} \right)^{0,62} \left(\frac{d}{D} \right)^{0,17} \left(\frac{\mu}{\rho_L D_m} \right)^{0,36} \quad (\text{V-26})$$

Recordando que la expresión para la potencia disipada por el

sistema (ítem III.2) es:

$$P = N_p \rho_L N^3 d^5 \quad (\text{III-2})$$

y la definición del área externa de partículas por volumen de líquido (a_p), considerando que las mismas están completamente mojadas y geometría esférica (ecuación V-8) es:

$$a_p = \frac{6 w}{\rho dp} \quad (\text{V-8})$$

Se estimó la transferencia de masa sólido-líquido ($(k_s a_p)_2$) para las distintas velocidades de agitación (N).

Su valor, comparado con el valor experimental de la resistencia global a la transferencia de masa (k_o^{-1}), permitió demostrar que la contribución de la resistencia líquido-sólido al proceso global era menor que el 5,5%, lo cual confirma el comportamiento observado con y sin canastas.

En la Tabla (V-2) se compara la resistencia líquido-sólido, estimada según la correlación (V-26), y la resistencia global promedio hallada experimentalmente, según la siguiente expresión:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{y_2^o}{H_2 v} \quad (\text{V-27})$$

Para el cálculo se utilizó el mayor diámetro de partícula,

///

que corresponde a la condición de mayor resistencia sólido-líquido. El valor estimado de $(k_S \text{ ap})^{-1}$ es el promedio entre los hallados utilizando el $N_{pA}^{\text{máx}}$ y $N_{pA}^{\text{mín}}$, a cada velocidad de agitación (ítem III.2.3) Las propiedades de la fase líquida fueron las correspondientes al agua y el valor de la difusividad molecular del O_2 en agua fue de $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Perry, 1973).

Tabla V-2

| $N (\text{s}^{-1})$ | $(\frac{1}{k_S \text{ ap}})_2 (\text{s})$ | $(\frac{1}{k_O}) (\text{s})$ |
|---------------------|---|------------------------------|
| 8,7 | 8,4 | 151,4 |
| 12,1 | 6,6 | 124,9 |
| 15,4 | 5,6 | 106,7 |

Se puede concluir, entonces, que la resistencia a la transferencia líquido-sólido es despreciable en el reactor de lecho en suspensión utilizado.

La variación de la velocidad de reacción con la velocidad de agitación que se observa en la Figura (V-6) se debe al incremento de la transferencia de masa gas-líquido.

Al aumentar la agitación la velocidad de reacción tiende al valor correspondiente al de la etapa química-difusional:

$$v = k \eta w y_2^0 / H_2 \quad (V-28)$$

ya que, como se verá luego (ítem V.12), la transferencia de masa gas-líquido se ve favorecida a mayores velocidades de agitación, debido al aumento del área interfacial gas-líquido.

La línea de puntos de la Figura (V-6) representa la velocidad de reacción calculada según la ecuación (V-28) con los valores de $k \eta$ estimados en función del diámetro (ítem V-10). Se aprecia que los resultados obtenidos a la mayor velocidad de agitación ($N = 15,4 \text{ s}^{-1}$), están determinados fundamentalmente por la velocidad de la etapa de reacción y difusión en los poros del catalizador.

V.9. Verificación del orden respecto al oxígeno

En el ítem(V.6) se encontró una relación lineal entre la velocidad de reacción y la concentración de O_2 en la fase gaseosa. No obstante, es necesario conocer la concentración de oxígeno sobre la superficie del catalizador (x_{2R}) para corroborar el orden uno. Solo es posible estimar el valor de x_{2R} luego de la determinación de los coeficientes de transferencia de masa, ya que la velocidad global de transferencia de masa puede expresarse como:

$$v = G \left(\frac{y_2^o}{H_2} - x_{2R} \right) \quad (V-9)$$

donde:

$$G = \left[\frac{1}{(k_L a)_2} + \frac{1}{(k_S ap)_2} \right]^{-1} \quad (V-29)$$

Así, considerando los resultados experimentales obtenidos:

$$\frac{1}{(k_L a)_2} = 62,5 \text{ s} \quad \text{y} \quad \frac{1}{(k_S ap)_2} \cong 0$$

la expresión que vincula x_{2R} con la velocidad de reacción es:

$$x_{2R} = \frac{y_2^o}{H_2} - v \cdot 62,5 \quad (V-30)$$

///

En la Figura (V-7) se representa la velocidad de reacción (v) en función de la concentración de O_2 en la superficie (x_{2R}), calculada a partir de (V-30) y tomando como base los datos de la Figura (V-3). La verificación de la relación lineal con una dispersión del 15% permiten confirmar la expresión propuesta de la velocidad de reacción

$$v = k \eta w x_{2R} \quad (V-11)$$

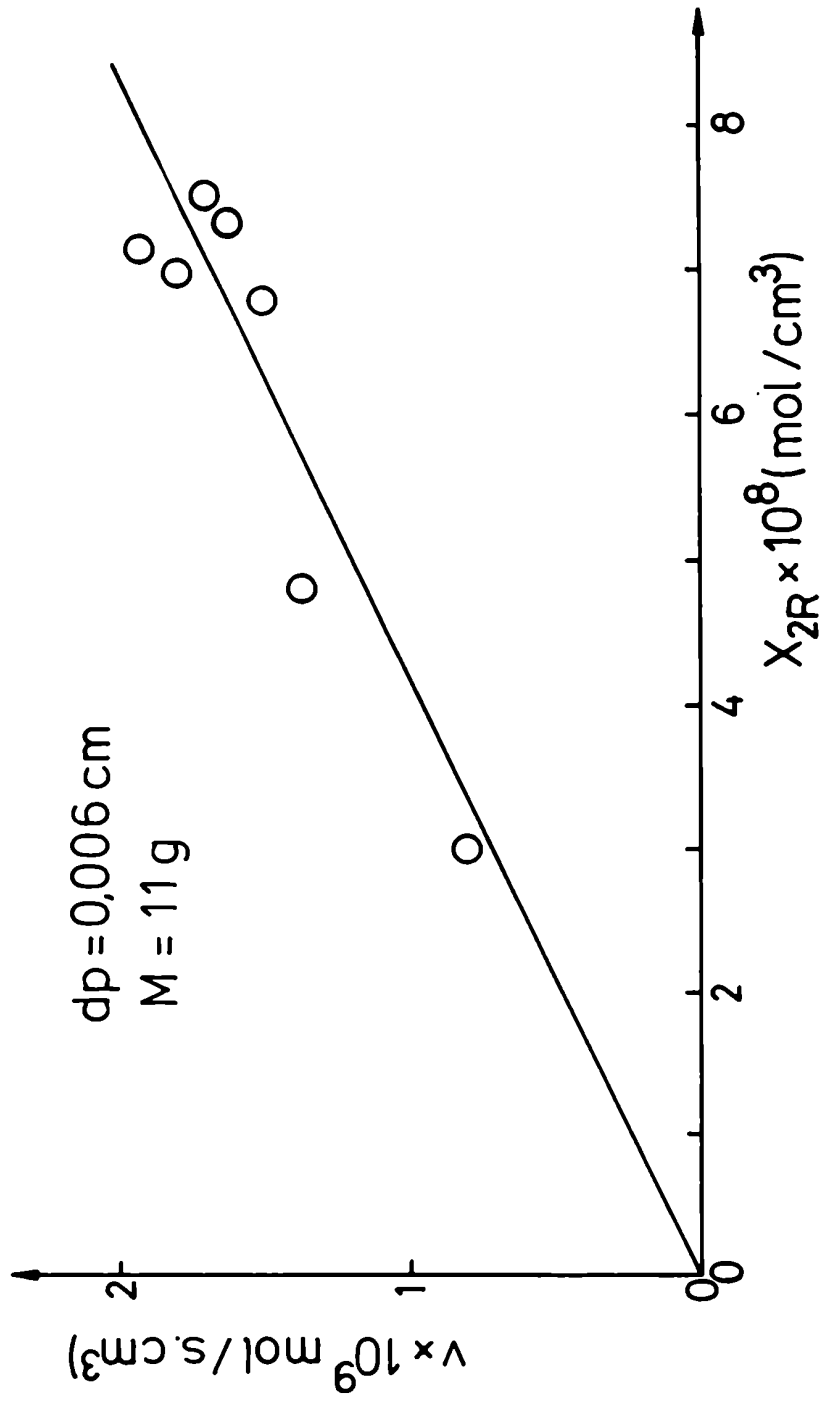


Fig. V-7

V.10. Determinación del coeficiente cinético y del factor de efectividad

La expresión de la velocidad global de reacción (ecuación V-24) indica que la relación entre las inversas de la velocidad de reacción y la concentración de catalizador es una recta cuya pendiente es proporcional a $(\frac{\rho}{6} \frac{dp}{k_S}) + \frac{1}{k \eta}$. Por otro lado, se comprobó que la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido es despreciable, frente a las restantes resistencias (ítem V.8). Por lo tanto el producto $k \eta$ puede ser evaluado, para las partículas más pequeñas (0,006 y 0,02 cm), de las pendientes de las líneas rectas de la Figura (V-5). Para las partículas más grandes (0,0655 y 0,1090 cm) $k \eta$ puede ser evaluado a partir de las experiencias realizadas con y sin canastas a una velocidad de agitación de $8,75 \text{ s}^{-1}$ (Figura V-6) y teniendo en cuenta el valor obtenido de $(k_L a)_2$, en el ítem V.7. Estos valores son mostrados en las dos primeras columnas de la Tabla (V-3).

Para reacciones de primer orden y considerando geometría esférica para las partículas catalíticas, se cumple, como se mencionó anteriormente (ítem V.3.2) que:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{3\phi \coth(3\phi) - 1}{3\phi} \right) \quad (\text{V-12})$$

///

$$y \quad \emptyset = \frac{dp}{6} \left(\frac{k \rho}{De_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (V-13)$$

Con los valores experimentales de $k \eta$ (Tabla V-3), k y De_2 pueden ser estimados por prueba y error aplicando las ecuaciones (V-12) y (V-13) (Apéndice G). El factor de tortuosidad (τ) puede ser estimado usando el modelo de Wheeler (1955):

$$De_2 = \frac{\epsilon_M Dm_2}{\tau} \quad (V-31)$$

Los valores obtenidos y aquellos encontrados por Komiyama y Smith (1975b) están indicados en la Tabla (V-4). Tanto la difusividad efectiva del O_2 en los poros llenos de líquido (De_2), como el factor de tortuosidad, τ , son comparables, mientras que el valor del coeficiente específico de reacción (k), indica que el catalizador empleado en este trabajo es menos activo que el utilizado por Komiyama y Smith (1975b).

Una vez conocido k , se halló el factor de efectividad (η), para los distintos diámetros de partícula, a partir de los valores experimentales de $k \eta$ (Tabla V-3). Estos valores y los estimados de las ecuaciones (V-12) y (V-13) se detallan en las dos últimas columnas de la Tabla (V-3) y en la Figura (V-8) como una función del modelo de Thiele.

Los factores de efectividad estimados y experimentales concuerdan aceptablemente bien, lo cual verifica la solución numéri-

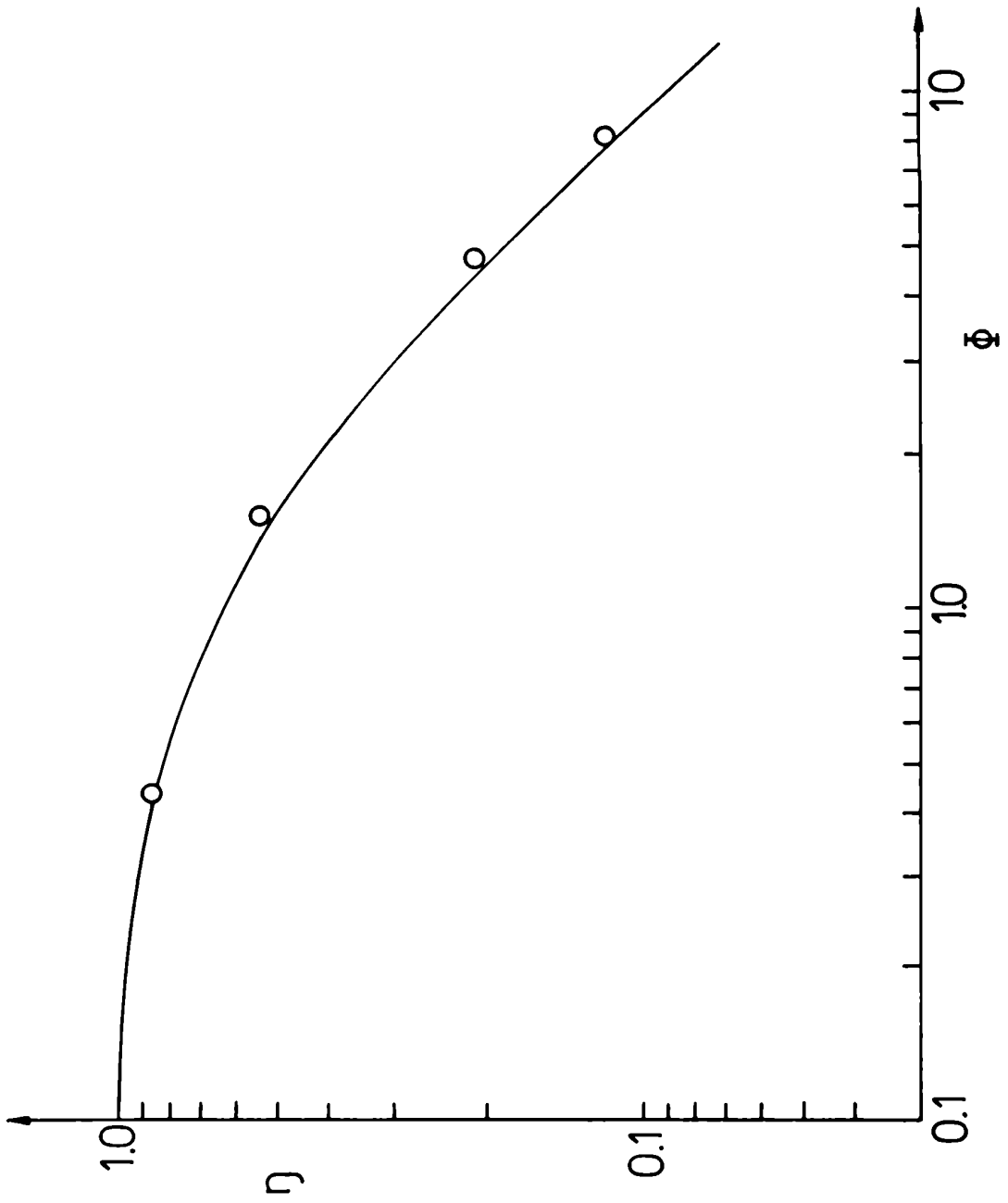


Fig. V-8

ca hallada para k y De_2 .

Tabla V-3

| d_p (cm) | $k \eta$ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{g s}}$) | η_{exp} | η_{est} |
|------------|---|---------------------|---------------------|
| 0,006 | 2,176 | 0,870 | 0,898 |
| 0,02 | 1,374 | 0,550 | 0,523 |
| 0,0655 | 0,530 | 0,212 | 0,191 |
| 0,1090 | 0,300 | 0,120 | 0,118 |

Tabla V-4

| Este trabajo Komiyama y Smith (1975b) | | |
|---------------------------------------|--------------------|----------------------|
| k ($\text{cm}^3/\text{g s}$) | 2,5 | 8,25 |
| De_2 (cm^2/s) | 7×10^{-6} | $5,3 \times 10^{-6}$ |
| τ | 2,0 | 3,1 |

Como puede apreciarse, la resistencia intraparticular es importante ya que el factor de efectividad es aún menor de 0,9 para partículas de 0,006 cm. Dicha resistencia es mayor a la que puede

esperarse en sistemas gas-sólido pues la presencia de la fase líquida produce una disminución de la difusividad en los poros.

V.11. Verificación de los parámetros cinéticos

Una forma de verificar los resultados cinéticos es operando el reactor en condiciones tales que la resistencia gas-líquido sea también despreciable. Con este objetivo se llevaron a cabo corridas utilizando como distribuidor una placa porosa (diámetro de poro: 0,009 - 0,015 cm) en lugar del burbujeador de orificio utilizado en la mayoría de las experiencias.

La placa porosa tiene la ventaja de producir burbujas más chicas, lo que conduce a una mayor área interfacial (a). Sólo se pudieron llevar a cabo corridas con bajas cargas de carbón, ya que el sólido obturaba los orificios de la placa porosa, como se señaló previamente (ítem III.4).

Para las tres cargas de catalizador utilizadas (1,2 - 2,0 y 3,3 g) se verificó constancia de la velocidad de reacción por unidad de masa con la masa de catalizador y con la velocidad de agitación (Figura V-9). Esto indica la ausencia de resistencias interfaciales, tanto gas-líquido como líquido-sólido, por lo tanto es válido asimilar la velocidad de reacción observada a la velocidad de la etapa química difusional:

$$v = k \eta w y_2^0 / H_2 \quad (V-28)$$

Los resultados de η , obtenidos a partir de la ecuación V-28 se muestran en

///

la Tabla (V-5) junto con los estimados a partir de las ecuaciones (V-12) y (V-13) para el diámetro de partículas promedio utilizado en estas experiencias ($d_p = 0,0053$ cm). Las condiciones operativas fueron las mencionadas en la Tabla (V-1) siendo el valor adoptado para la masa y diámetro de partículas los detallados en la Figura (V-9).

Tabla V-5

| M (g) | d_p (cm) | η_{exp} | η_{est} |
|-------|------------|--------------|--------------|
| 1,2 | 0,0053 | 0,848 | 0,919 |
| 2,0 | 0,0053 | 0,836 | 0,919 |
| 3,3 | 0,0053 | 0,792 | 0,919 |

Se puede apreciar que, cuando se trabajó con 1,2 y 2,0 g los resultados obtenidos son comparables con los alcanzados cuando se operó con el distribuidor de orificio. En el caso de 3,3 g la diferencia es mayor y esto puede atribuirse a que la obturación de la placa porosa por las partículas del catalizador fue apreciable generando un incremento de la pérdida de carga en el sistema.

Por otra parte, se puede concluir que la elección del tipo de distribuidor es un aspecto relevante en el diseño de estos reac-

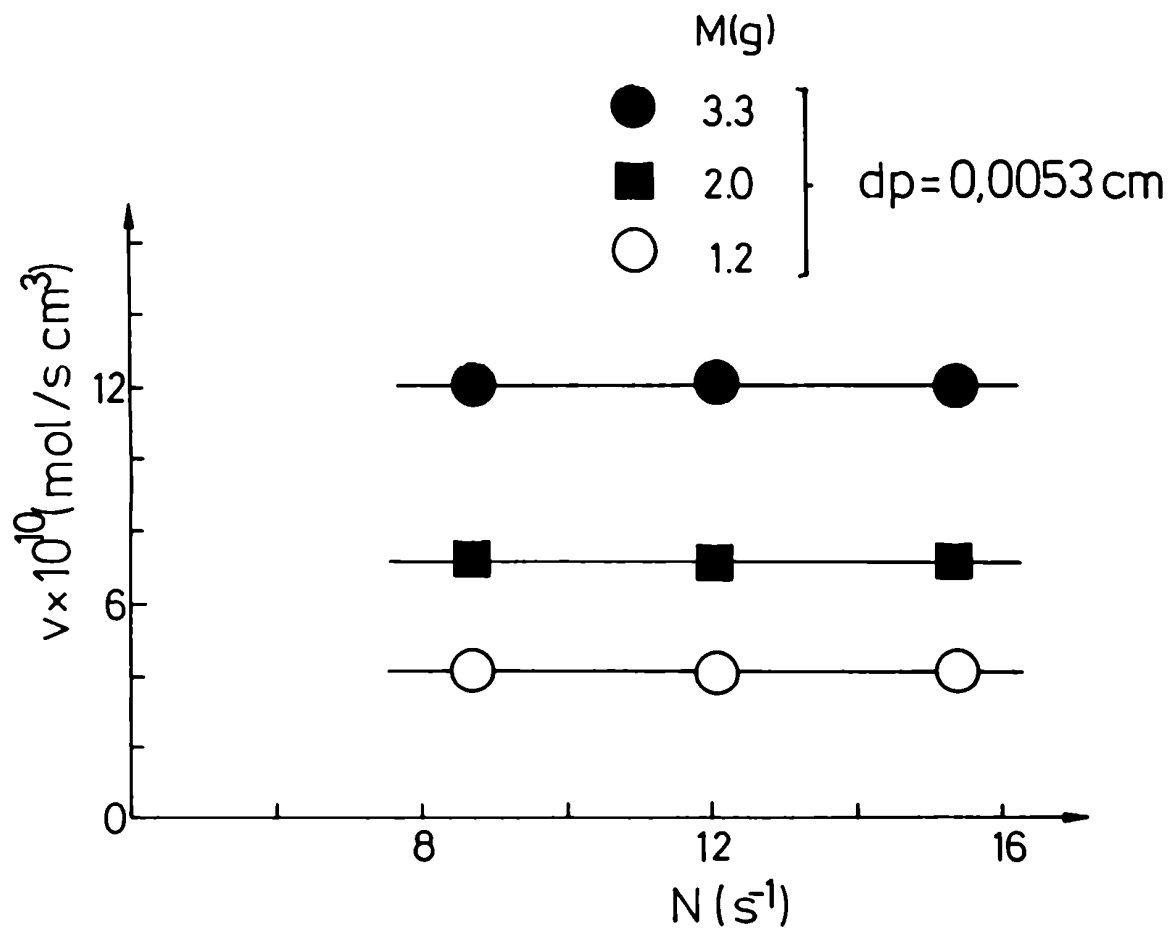


Fig. V-9

tores ya que una adecuada decisión permitiría minimizar la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido.

V.12. Efecto de la velocidad de agitación sobre $(k_L a)_2$

Como la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido fue despreciable en el rango de velocidades de agitación utilizadas, el único parámetro de transferencia que es afectado por la velocidad de agitación es $(k_L a)_2$.

De las velocidades experimentales de reacción a distintas velocidades de agitación obtenidas con y sin canastas (Figura V-6) y de los valores experimentales de $k_L a$ (Tabla V-3) para los correspondientes diámetros de partícula, se estimó $(k_L a)_2$ para las velocidades de agitación de $12,1 \text{ s}^{-1}$ y $15,4 \text{ s}^{-1}$, a partir de la ecuación (V-24).

Estos valores fueron representados en la Figura (V-10) junto con aquellos estimados a partir de la correlación propuesta por Calderbank y Moo-Young (1961). Esta ecuación es válida en sistemas donde el diámetro promedio de las burbujas es mayor de 0,25 cm, lo cual corresponde a las condiciones de este trabajo, ya que el diámetro medio de burbuja determinado fotográficamente fue de 0,47 cm para la menor velocidad de agitación ($8,75 \text{ s}^{-1}$). La expresión propuesta es:

$$k_L = 0,42 \left[\frac{(\rho_L - \rho_G) \mu g}{2 \rho_L} \right]^{1/3} \left[\frac{D_m \rho_L}{\mu} \right]^{1/2} \quad (\text{V-32})$$

que junto con aquella hallada por Calderbank (1958) para el área

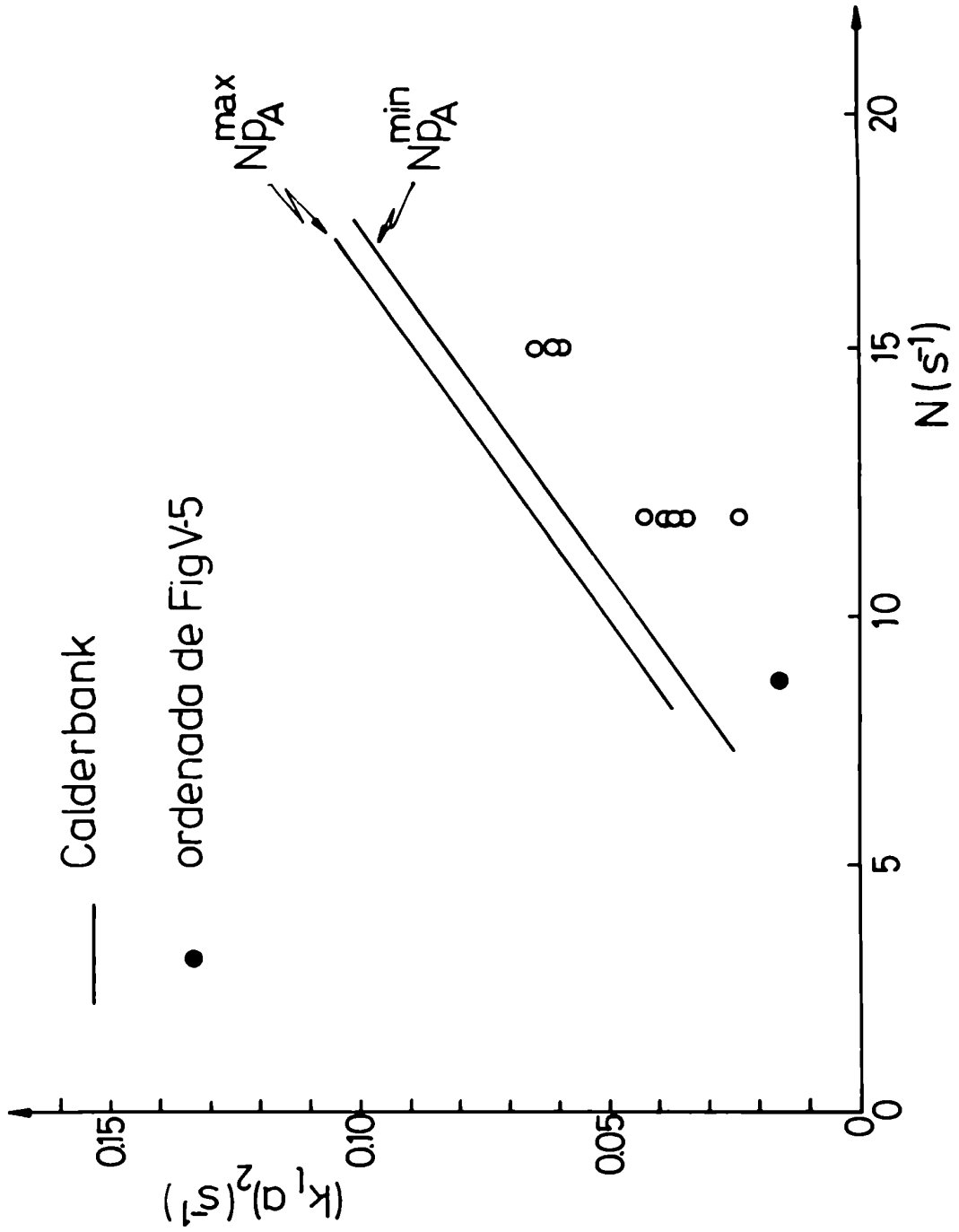


Fig. V-10

interfacial gas-líquido por volumen de líquido (a):

$$a = 1,44 \frac{\left(\frac{P}{V}\right)^{0,4} \rho_L^{0,2}}{\delta^{0,6}} \left(\frac{u}{u_t}\right)^{0,5} \quad (V-33)$$

permitió estimar el coeficiente volumétrico de transferencia $(k_L a)_2$.

Para el cálculo se utilizaron el máximo y el mínimo número de potencia característico del sistema de agitación (ítem III.2.3). Los valores de las propiedades de la fase líquida fueron aquellos correspondientes al agua pura, y las de la fase gaseosa las equivalentes al aire. Para evaluar la velocidad terminal de ascenso de las burbujas (u_t) se empleó un valor medio de 26 cm/s, recomendado en la bibliografía para burbujas grandes (0,1 a 2 cm) (Perry, (1973). El sistema de unidades adoptado para el cálculo fue el CGS.

Los valores experimentales no difieren mucho de los correspondientes a la ecuación de Calderbank, verificándose además una dependencia similar con la velocidad de agitación. Al respecto Calderbank (1959) demuestra que el aumento de la agitación no afecta el coeficiente de transferencia (k_L) , y que el comportamiento observado se debe al aumento del área interfacial gas-líquido (a) por efecto de la agitación.

V.13. Análisis de resultados y conclusiones

- Unicamente el carbón, cuyo origen es el carozo de durazno, demostró poseer capacidad catalítica para llevar a cabo la oxidación de SO_2 con aire en fase acuosa. Dicha capacidad estaría vinculada a la concentración de radicales libres en la superficie del sólido.
- El orden uno en O_2 y orden cero en SO_2 informados por la bibliografía fueron corroborados en este trabajo, como así también el efecto inhibidor del SO_4H_2 .
- El valor de $(k_L a)_2$ obtenido y su dependencia con la velocidad de agitación se ajustan aceptablemente con los obtenidos empleando las correlaciones de Calderbank (1958, 1961).
- En el sistema en estudio se comprobó, a partir de los ensayos con canastas estacionarias, que la resistencia sólido-líquido puede considerarse despreciable frente a las otras resistencias. Esto fue corroborado con las correlaciones existentes en la bibliografía.
- El catalizador utilizado en este trabajo resulta ser menos activo que el empleado por Komiyama y Smith (1975b) en un siste-

ma análogo.

La resistencia difusional en poros fue apreciable aún para partículas pequeñas.

La difusividad efectiva obtenida fue similar a la informada por Komiyama y Smith (1975b); su bajo valor comparado con las correspondientes a un sistema sólido-gas debe atribuirse a la presencia de la fase líquida en los poros.

- El empleo de una placa porosa como burbujeador aumenta el área de transferencia gas-líquido y permite trabajar en condiciones de control químico-difusional.

CAPITULO VI

CONSIDERACIONES FINALES

- Los carbones activados nacionales demostraron poseer una aceptable capacidad adsortiva para remover el SO_2 de corrientes gaseosas.

Solo el carbón obtenido del carozo de durazno presentó, además, actividad catalítica para la oxidación de dicho gas en fase acuosa a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Se concluye entonces que la actividad catalítica no estaría vinculada con la capacidad para adsorber SO_2 . Hartman y col. (1971) arribaron a una conclusión similar y además demostraron que la actividad catalítica estaría relacionada con la capacidad para quimisorber oxígeno.

- El reactor operó en condiciones tales que las mayores contribuciones a la resistencia global se debieron a la resistencia gas-líquido y químico-difusional.

La primera de ellas se atribuye al distribuidor de gas empleado (tipo orificio), el cual produjo burbujas de gran tamaño. De hecho, cuando se utilizó una placa porosa como distribuidor se consiguió eliminar esta resistencia.

Por otra parte, el sistema de doble paletas utilizado, además de facilitar la suspensión del sólido, aumenta la potencia disipada por el agitador y por lo tanto el fraccionamiento de las

burbujas.

A pesar de ello, no se logró un diámetro promedio de burbuja menor a 0,47 cm y por consiguiente los valores del coeficiente volumétrico $(k_L a)_2$ obtenidos no superan a los predichos por la correlación de Calderbank (1958, 1961) válida para un agitador con una sola turbina y tamaños de burbujas entre 0,2 y 0,5 cm. Resulta entonces que la elección del distribuidor de gas, y por ende el tamaño de burbuja, juegan un rol importante en el diseño de estos reactores.

El valor elevado de la resistencia químico-difusional se debe a la baja actividad del catalizador y a la significativa resistencia de la difusión en poros llenos de líquido. Ambos hechos son propios del catalizador utilizado y del sistema reaccionante.

NOMENCLATURA

- A = constante definida en la ecuación (III-4)
- a = área de burbujas por unidad de volumen de líquido (cm^{-1})
- ap = área externa de partículas por unidad de volumen de líquido (cm^{-1})
- B = constante definida por la ecuación (III-5)
- b = ancho de las paletas (cm)
- bw = ancho de los baffles (cm)
- c = distancia de la base del reactor al primer agitador (cm)
- d = diámetro del agitador (cm)
- D = diámetro del reactor (cm)
- d_b = diámetro de burbuja (cm)
- d_p = diámetro de partícula del carbón activado (cm)
- De = difusividad efectiva (cm^2/s)
- Dm = difusividad molecular en fase líquida (cm^2/s)
- F = caudal volumétrico de gas (ml/s)
- g = aceleración de la gravedad (cm/s)
- G = coeficiente global de transferencia de masa (s^{-1})
- H = constante de Henry (cm^3 de gas/ cm^3 de líquido)
- k = constante específica de velocidad de reacción (cm^3 de líquido/g s)
- K = constante de adsorción (cm^3 de líquido/g de sólido)
- k_o = coeficiente global de reacción (s^{-1})

| | |
|------------------|--|
| k_L | = coeficiente de transferencia de masa gas-líquido (cm/s) |
| k_S | = coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido (cm/s) |
| l | = longitud del líquido en el reactor (cm) |
| L | = altura del líquido en el reactor (cm) |
| M | = masa de carbón activado (g) |
| n | = constante definida en la ecuación (III-6) |
| N | = velocidad de agitación (s^{-1}) |
| N_m | = mínima velocidad de agitación para suspensión completa (s^{-1}) |
| N_A | = número de aereación (ecuación III-11) |
| n_B | = número de baffles |
| N_p | = número de potencia |
| $N_{p_{máx}}$ | = número de potencia cuando se cumple la ecuación (III-7) |
| $N_{p_{\infty}}$ | = número de potencia cuando Reynolds tiende a infinito (ecuación III-9) |
| P_T | = presión total (atm) |
| P | = potencia disipada por el agitador (erg/s) |
| q | = concentración de SO_2 adsorbida (mol/g de carbón) |
| r | = coordenada en la dirección radial (cm) |
| Re | = número de Reynolds (ecuación III-1) |
| Re_c | = número de Reynolds crítico (ecuación III-10) |
| S | = distancia entre agitadores (cm) |
| S' | = parámetro definido por la ecuación (III-22) |
| S_g | = superficie específica del carbón activado (m^2/g) |
| T | = temperatura ($^{\circ}C$) |

- t = tiempo (min)
- u = velocidad superficial del gas (cm/s)
- u_t = velocidad terminal de burbujas (cm/s)
- v = velocidad de reacción (mol/cm³ líquido s)
- V = volumen de líquido (cm³)
- w = concentración de carbón en la suspensión (g/cm³ líquido)
- w' = concentración de carbón en la suspensión (g/100 g líquido)
- x = concentración en la fase líquida (mol/cm³)
- x_R = concentración de oxígeno sobre la superficie del carbón activado (mol/cm³)
- x_{r1} = concentración del SO₂ en los poros del carbón activado a una distancia r del centro de la partícula (mol/cm³)
- y = concentración en la fase gaseosa (mol/cm³)
- Z = coordenada en la dirección axial (cm)

Subíndices

- A = bajo efecto de aereación
- 1 = referido a SO₂
- 2 = referido a O₂

Supraíndices

- máx = máximo

mín = mínimo
o = alimentación
s = efluente

Letras griegas

α = parámetro definido por la ecuación (IV-4) (cm^{-1})
 Δh = diferencia de altura en el caudalímetro capilar (cm)
 η = factor de efectividad
 \emptyset = módulo de Thiele
 θ = ángulo que forman las paletas con el plano de rotación del agitador
 ρ = densidad aparente del carbón activado (g/cm^3)
 ρ_G = densidad del gas (g/cm^3)
 ρ_L = densidad del líquido (g/cm^3)
 ρ_S = densidad del sólido mojado (g/cm^3)
 ϵ = fracción de gas retenida en la fase líquida
 ϵ_M = porosidad del carbón activado
 τ = tortuosidad
 μ = viscosidad del líquido (g/cm s)
 δ = tensión superficial (dyna/cm)

BIBLIOGRAFIA

Alper, E., Wichtendahl, B., Deckwer, W.D.; Chem. Eng. Sc., 35
(1980) 217.

Alper, E., Ozturk, S.; Chem. Eng. Commun., 35 (1986)

Bates, R.L., Fondy, P.L., Corpstein, R.R.; Ind. Eng. Chem. Process
Des. Dev., 2 (1963) 310.

Berruti, F., Hudgins, R.R., Rhodes, E.; Canad. J. Chem. Eng., 62
(1984) 644.

Brian, P.L.T., Hales, H.B., Sherwood, T.K.; AIChE J., 15 (1969)
727.

Brodzinsky, R., Chang, S.G., Markowltz, S.S., Novakov, T.; J.
Phys. Chem., 84 (1980) 3354.

Calderbank, P.H., Trans. Instn. Chem. Engrs., 36 (1958) 443.

Calderbank, P.H.; Trans. Instn. Chem. Engrs. 37 (1959) 173.

Calderbank, P.H., Moo-Young, M.B.; Chem. Eng. Sc., 16 (1961) 39.

Crank, J.; "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press,
Oxford, 1956.

Chapman, C.M., Nienow, A.W., Middleton, J.C.; Trans. Instn. Chem.

Engrs., 59 (1981) 134.

Chaudhari, R.Y., Ramchandran, P.A.; AIChE J., 26 (1980) 177.

Furusawa, T., Smith, J.M.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 12 (1973) 197.

Goto, S., Smith, J.M., AIChE J., 24 (1978) 286.

Goto, S., Saito, T.; J. Chem. Eng. Japan, 17 (1984) 324.

Hartman, M., Polek, S.R., Coughlin, R.W.; Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., N° 115, 67 (1971) 7.

Harriot, P.; AIChE J., 8 (1962) 93.

International Critical Tables, Mc Graw Hill, New York (1928),
pag 271.

Iwanaka, H., Tojo, K., Miyanami, K.; Chem. Eng. Commun., 34 (1985)
205.

Juvekar, V.A., Sharma, M.M.; Chem. Eng. Sci., 28 (1973) 825.

Kohler, M.A., Appl. Cat., 22 (1986) 21.

Komiyama, H., Smith, J.M.; AIChE J., 20 (1974) 728.

Komiyama, H., Smith, J.M.; AIChE J., 21 (1975a) 664.

Komiyama, H., Smith, J.M.; AIChE J., 21 (1975b) 670.

- Lee, J.C., Ali, S.S., Tasakorn, P., 4^{ta} BHRA Conferencia Europea de Mezclado, abril 1982, Paises Bajos.
- Levins, D.M., Glastonbury, J.R.; Trans. Instn. Chem. Engrs., 50 (1972) 132.
- Metha, V.D., Sharma, M.M.; Chem. Eng. Sc., 26 (1971) 461.
- Midoux, N., Charpentier, J.C.; Int. Chem. Eng., 24 (1984) 249.
- Misic, D.M., Smith, J.M.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 10 (1971) 380.
- Nagata, S., "Mixing, Principles and Applications", Tokyo, J. Wiley Sons, 1975.
- Nienow, A.W.; Chem. Eng. Sc.; 23 (1968) 1453.
- Nienow, A.W.; "Suspensión of Solids in liquids en "Mixing in the Process Industries" editado por Harnby, N., Edwards, M.F., Nienow, A.W., Londres, 1985.
- Niiyama, H., Smith, J.M.; AIChE J., 22 (1976) 961.
- Niiyama, H., Smith, J.M.; AIChE J., 23 (1977) 592.
- Otake, T., Tone, S., Yokota, Y., Yoshimura, K.; J. Chem. Eng. Japan, 4 (1971) 155.
- Pavko, A., Misic, D.M., Levec, J.; Chem. Eng. J., 21 (1981) 149.

Rabe, A.E., Harris, J.F.; J. Chem. Eng. Data, 8 (1963) 333.

Perry, J.H.; Chemical Engineer's Handbook, 5ed. Mc Graw-Hill, New York (1973).

Ramachandran, P.A., Smith, J.M.; Chem. Eng. Sc., 32 (1977) 873.

Roustan, M. "The Study of agitation and Mass Transfer in gas-liquid Reactors", Tesis, Universidad de Toulouse, Francia (1978).

Sada, E., Kumazawa, H., Hashizume, I.; Chem. Eng. J., 26 (1983) 239.

Sada, E., Kumazawa, H., Lee, C.H.; AIChE J., 32 (1986) 853.

Seaburn, J.T., Engel, A.J.; AIChE Symp. Series, 69 (1973) 71.

Siemes, W., Weiss, W., Chem. Eng. Tech., 29 (1957) 727.

Shah, Y.T.; "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", Mc Graw-Hill, New York (1979).

Siedlewski, J.; Int. Chem. Eng., 5 (1965) 608.

Smith, J.M.; "Multiphase Chemical Reactors, Theory, Design, Scale-up", Gianetto, A., Silveston, P.L. Editado por Hemisphere Publishing Corporation (1986).

Suzuki, M., Kawasoe, K.; J. Chem. Eng. Japan, 8 (1975) 79.

Teshima, H., Ohashi, Y.; J. Chem. Eng. Japan, 10 (1977) 70.

Uhl, V.W., Gray, J.B.; "Mixing, Theory and Practice", Academic Press, NY, 1966.

Wheeler, A., "Catalysis", vol II, Reinhold, NY, 1955.

Wong, C.W., Wang, J.P., Huang, S.T.; Canad. J. Chem. Eng., 65 (1987) 412.

Yagi, H., Yoshida, F.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14 (1975) 488.

Zwietering, Th.N.; Chem. Eng. Sc., 8 (1958) 244.

APENDICE A

Análisis cuantitativo de la mezcla gaseosa

El análisis cuantitativo de una muestra gaseosa se basa en la relación directa que existe entre el volumen de sustancia inyectada y el área de la señal de elución de dicho compuesto. La magnitud de la respuesta, en determinadas condiciones cromatográficas, es característica del compuesto.

A tal efecto, se obtuvieron las curvas de calibración cromatográfica para SO_2 y O_2 , aplicando el método absoluto, es decir, se inyectaron distintos volúmenes de las sustancias puras, registrándose el área del pico cromatográfico correspondiente.

Los resultados fueron regresionados linealmente ajustando la siguiente expresión:

$$\text{volumen O}_2 (\mu\text{l}) = 2,4 \times 10^{-4} \cdot \text{Area} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{volumen SO}_2 (\mu\text{l}) = 1,8 \times 10^{-4} \cdot \text{Area} \quad (\text{A.2})$$

El volumen de la sustancia en la muestra inyectada se obtiene a partir del área de la señal cromatográfica y su curva de calibración.

A partir de la relación entre el volumen de sustancia y el

volumen de inyección resulta inmediato conocer el porcentaje en volumen del compuesto en la mezcla. Considerando comportamiento de gases ideales la relación de volúmenes es igual a la fracción molar del componente.

Para encontrar la concentración molar se aplica la siguiente expresión válida para gases ideales:

$$X_1 \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{P_T \text{ vol. SO}_2}{\text{vol. inyección R T}} \quad (\text{A.3})$$

donde: $T = 298 \text{ K}$

$R = 82 \frac{\text{atm ml}}{\text{K mol}}$

$P_T = 1 \text{ atm}$

APENDICE B

Intervalo de confianza en la medida de la fracción de gas retenida

La distribución de los valores de la fracción de gas retenida (ϵ), se obtuvo de la ecuación (III-17):

$$\epsilon = \frac{L_A - L}{L_A} \quad (\text{III-17})$$

a partir de las medidas experimentales de longitud de líquido en el reactor bajo aereación (L_A) y, sabiendo que la altura de líquido sin burbujas (Tabla II-2) fue de 14 cm.

El valor promedio de la distribución ($\bar{\epsilon}$) y su varianza (S^2) se determinaron según las siguientes expresiones:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum \epsilon_i}{N} \quad (\text{B-1})$$

$$S^2 = \frac{\sum (\epsilon_i - \bar{\epsilon})^2}{N - 1} \quad (\text{B-2})$$

siendo N el número de medidas experimentales.

La serie de datos se resume en la Tabla (B-1) junto con los estimadores de la media y la varianza de la distribución

El intervalo de confianza se halló aplicando la siguiente ex-

///

El intervalo de confianza se halló aplicando la siguiente expresión:

$$\bar{\epsilon} \pm 2,365 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (B-3)$$

Tabla B-1

| L_A (cm) | ϵ |
|------------|------------|
| 14,8 | 0,054 |
| 14,6 | 0,041 |
| 14,7 | 0,048 |
| 14,7 | 0,048 |
| 14,6 | 0,041 |
| 14,7 | 0,048 |
| 14,8 | 0,054 |
| 14,6 | 0,041 |
| 14,6 | 0,041 |
| 14,7 | 0,048 |

$$\bar{\epsilon} = 0,047 \pm 0,004$$

$$S^2 = 2,73 \times 10^{-5}$$

La constante fue obtenida de tablas, considerando una distribución t de Student, para N-1 grados de libertad y una probabilidad del 95% de que el valor medio pertenezca al intervalo definido en (B-3).

APENDICE C

Comprobación del modelo

1) Estimación del parámetro α_1

Para comprobar las hipótesis del modelo es necesario evaluar, a partir de los resultados obtenidos, el valor de α . El cual está determinado por la siguiente expresión:

$$\alpha_1 = \frac{(k_L a)_1}{u H_1} \quad (\text{IV-4})$$

Para su evaluación es necesario conocer la constante de Henry, válida en el rango de concentraciones utilizadas, el coeficiente volumétrico de transferencia de masa $(k_L a)_1$, y la velocidad del gas (u).

Si bien los resultados demostraron que el SO_2 no cumple con la ley de Henry, es posible estimar el valor de la constante a partir de la linealización de la isoterma de absorción.

En la Figura (C-1) se graficaron las concentraciones de equilibrio gas-líquido en escala lineal, siendo la pendiente de la recta que mejor ajusta los mismos de 0,022, la cual corresponde al valor linealizado de la constante de Henry.

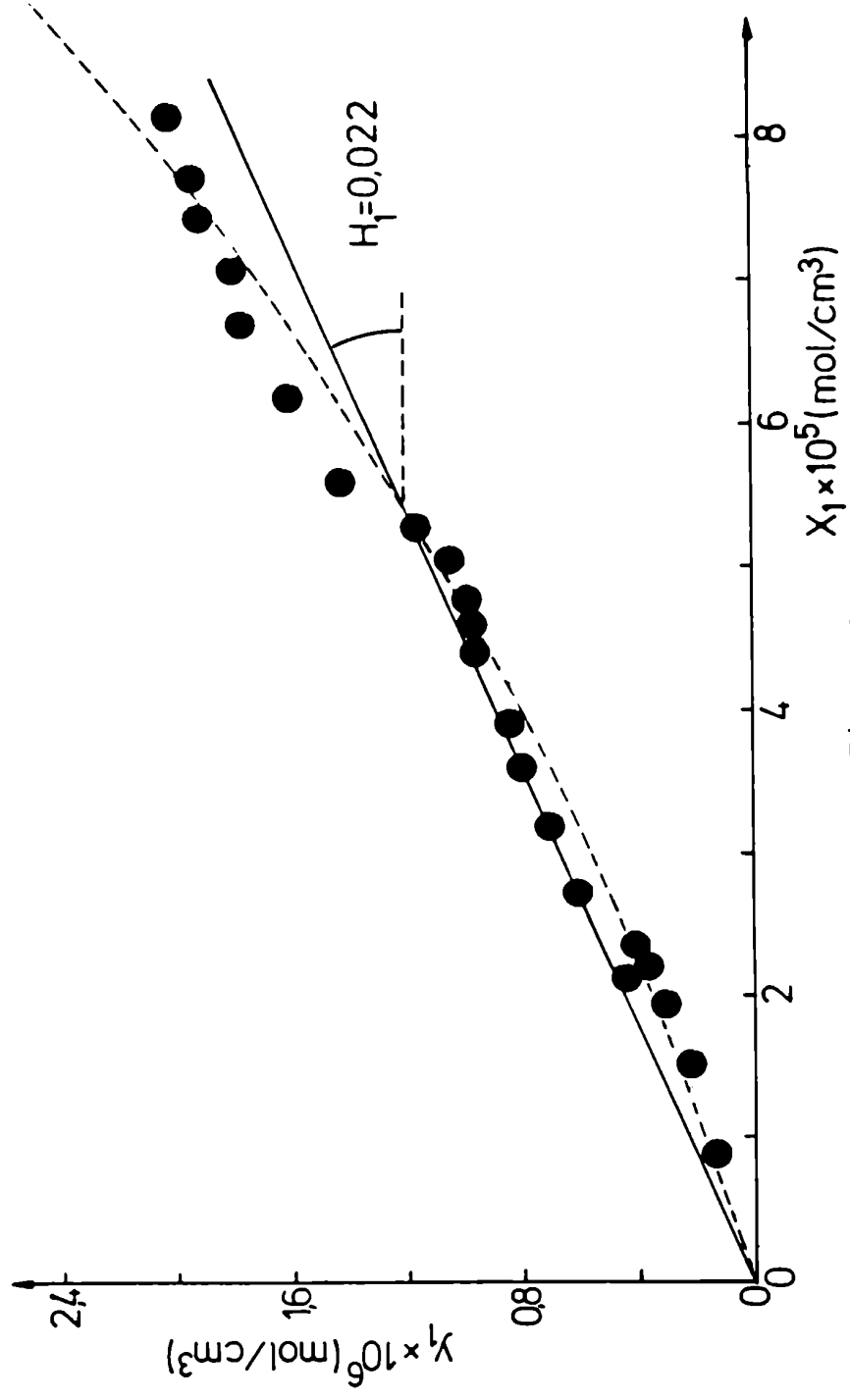


Fig. C-1

De medidas cinéticas (ítem V.7) se obtuvo un valor de $(k_L a)$ para el O_2 de $0,016 s^{-1}$; si se corrige teniendo en cuenta la relación de difusividades del O_2 y SO_2 y la dependencia propuesta por Calderbank y Hoo-Young (1961) entre el coeficiente de transferencia gas-líquido, k_L , y la difusividad ($k_L a \propto \sqrt{Dm}$) se obtiene un valor de $(k_L a)$ para el SO_2 de $0,013 s^{-1}$.

Los valores estimados fueron los siguientes:

$$H = 0,022 ; (k_L a) = 0,013 s^{-1} ; u = 0,47 \text{ cm/s y } \alpha_1 = 1,3 \text{ cm}^{-1}$$

Ramachandran y Smith (1977) proponen para el producto αZ un valor mínimo de 3, a partir del cual consideran despreciable el término vinculado con la variación espacial en la ecuación (IV-3). Surge entonces, en este sistema que a partir de $Z > 2$ sería válida la relación de equilibrio:

$$y_1 = H_1 x_1 \quad (IV-5)$$

A partir de las isotermas de absorción se evaluó la incidencia del término espacial en la ecuación:

$$y_1(Z) = H_1 x_1 + (y_1^0 - H_1 x_1) \exp(-\alpha_1 Z) \quad (IV-3)$$

en aquellas condiciones operativas donde sería mayor su influencia,

es decir con la menor relación y_1^S/y_1^O (10%) utilizada para el cálculo de la concentración en el líquido (ítem IV.5.1). Se halló que, ya a una distancia de 4 cm del burbujeador el máximo error cometido al suponer uniformidad de concentración de SO_2 en la fase gaseosa, sería de un 3,5%.

Para confirmar este hecho se llevaron a cabo experiencias utilizando una placa porosa, de diámetro de poro entre 90-150 μ , la cual proveía de un menor diámetro de burbuja y por lo tanto de una mayor área interfacial que el distribuidor de orificio empleado en todas las corridas. Se observó que las curvas de absorción con ambos tipos de burbujeador eran idénticas lo que revela que la resistencia a la transferencia gas-líquido era despreciable en la absorción de SO_2 .

Las anteriores consideraciones y el comportamiento observado con distintos distribuidores, confirman la validez de la expresión (IV-5).

2) Estimación de la constante de tiempo para la transferencia de masa líquido-sólido

Una de las hipótesis en el balance de masa para la adsorción fue considerar despreciable la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido.

Es posible estimar la constante de tiempo $(\frac{1}{k_S a_p})_1$ para dicha

transferencia, a partir de la correlación propuesta por Levins y Glastonbury (1972) (ítem V.8).

A partir del valor de $(k_S ap)_1$ promedio entre el obtenido a $N_{p_A}^{máx}$ y $N_{p_A}^{mín}$, la constante de tiempo para cada uno de los carbonos activados es: 0,3 y 0,4 s. Se desprende, que la contribución de dicha transferencia al proceso global es despreciable si se la compara con el tiempo medio de la adsorción (Figuras IV-3 y IV-4), el cual fue aproximadamente de 40 min.

3) Estimación de la constante de tiempo para la adsorción y difusión intraparticular

Cuando en las experiencias de adsorción se considera el efecto de la resistencia a la difusión intraparticular debe plantearse el balance de masa en los poros de las partículas; considerando geometría esférica, resulta:

$$De_1 \left(\frac{\partial^2 x_{r1}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x_{r1}}{\partial r} \right) = \epsilon_M \frac{\partial x_{r1}}{\partial t} + \rho \frac{\partial q_1}{\partial t} \quad (C-1)$$

juntamente con la expresión de conservación de la masa para la fase líquida (ecuación (III-6) en la que se incluye un término difusivo:

///

$$v \frac{dx_1}{dt} = F(y_1^O - y_1^S) - ap v De_1 \left. \frac{\partial x_{r1}}{\partial r} \right|_{r=dp/2} \quad (C-2)$$

con las siguientes condiciones uniciales y de contorno:

$$x_1 = x_{r1} = 0 \quad a \quad t = 0$$

$$\left. \frac{\partial x_{r1}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad a \quad t > 0 \quad (C-3)$$

$$x_1 = x_{r1} \Big|_{r=dp/2} \quad a \quad t > 0$$

Considerando una relación de equilibrio lineal entre el SO₂ en el líquido y en el carbón activado:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = K \frac{dx_1}{dt} \quad (C-4)$$

La solución de las ecuaciones diferenciales (C-1) y (C-2) fue obtenida por Crank (1956). En ésta se define la constante de tiempo como $\frac{K dp^2 \rho}{4 De}$. Su magnitud respecto del tiempo de adsorción, determina la influencia de la resistencia a la difusión intraparticular en el proceso global.

Fue necesario, entonces, evaluar la constante de equilibrio linealizada para la adsorción (K).

En las Figuras (C-2) y (C-3) se representaron linealmente las

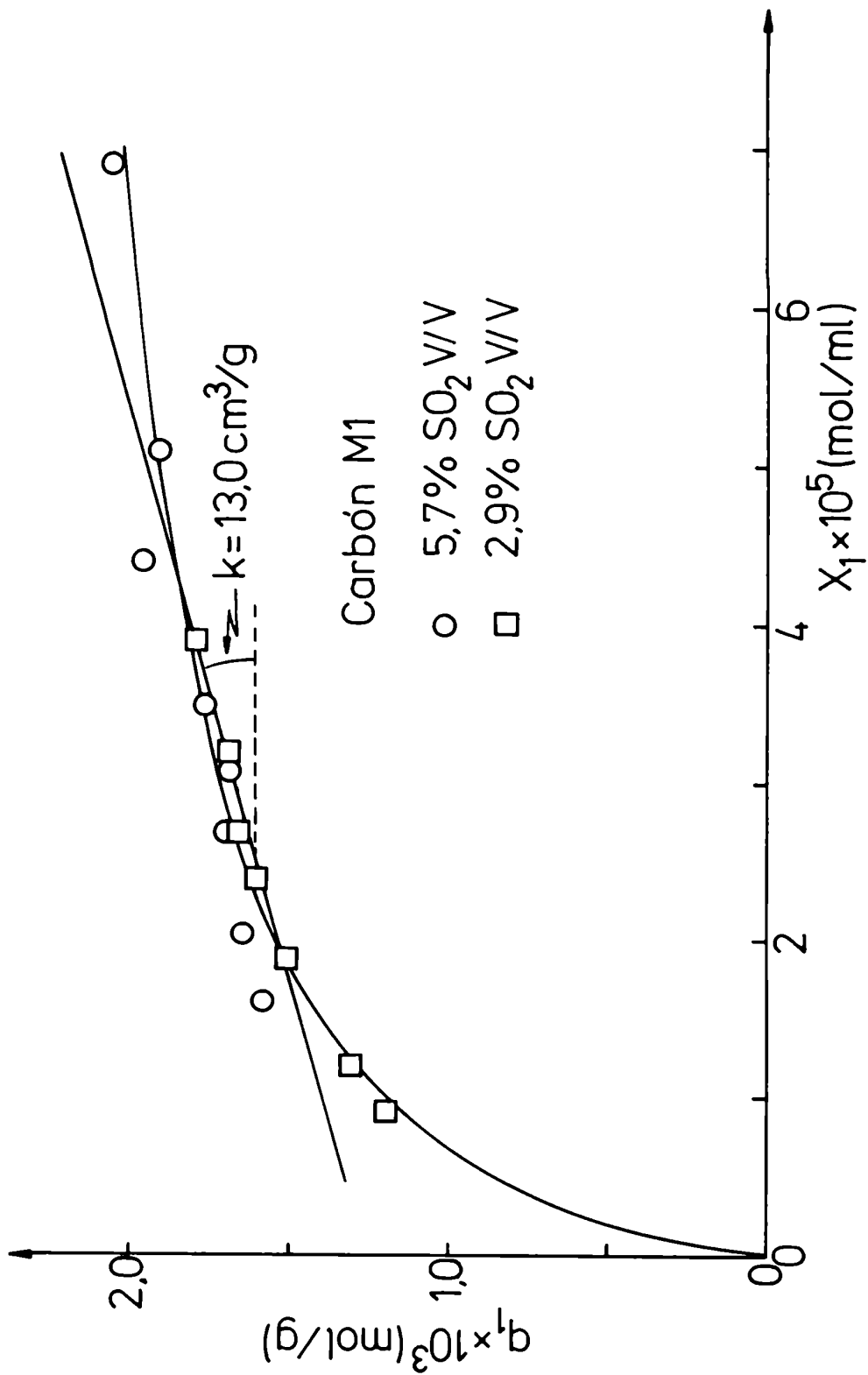


Fig. C-2

Carbón M2

- 5,7% SO₂ V/V
- 2,9% SO₂ V/V

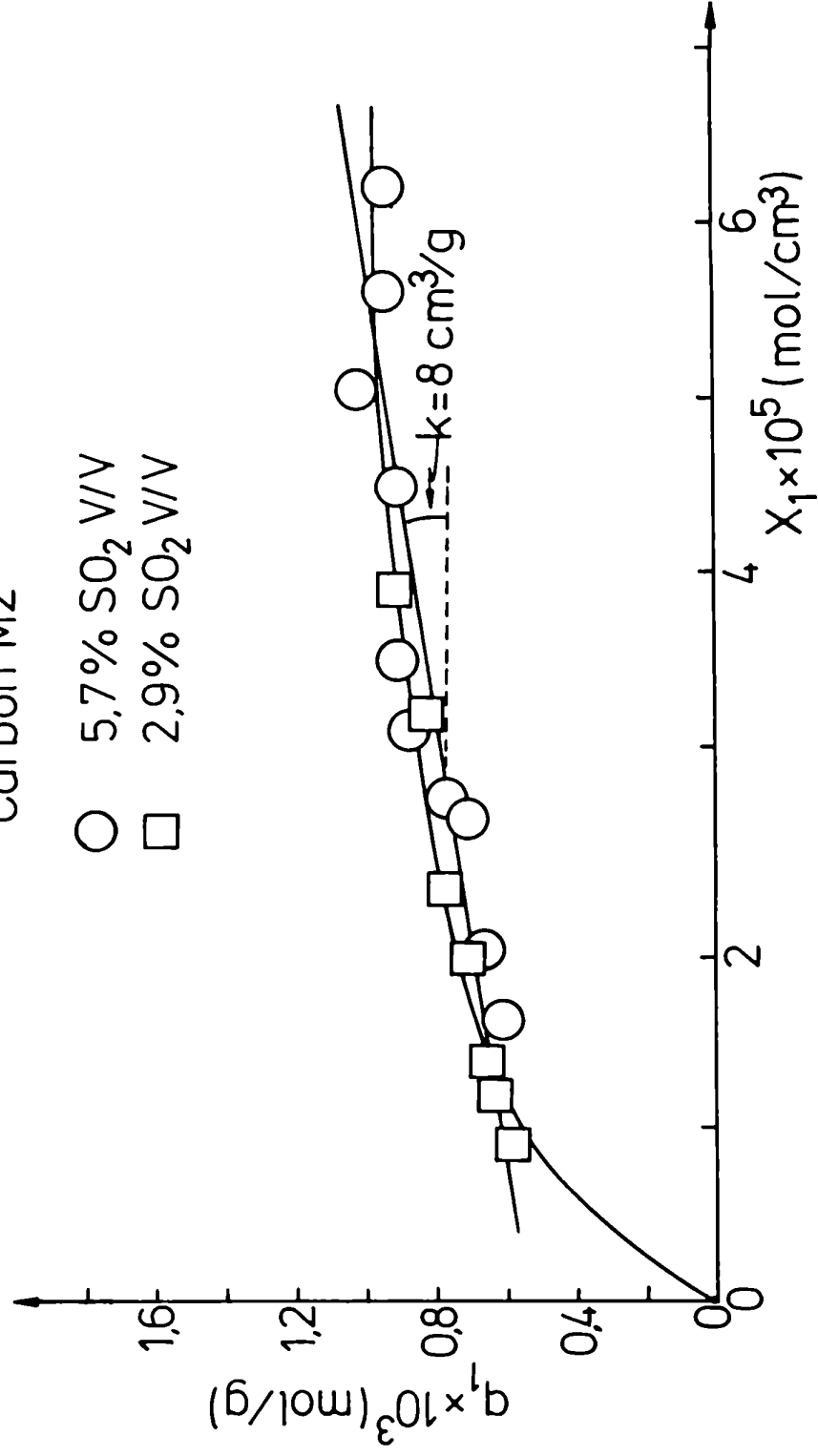


Fig. C-3

isotermas de adsorción para los carbones activados M_1 y M_2 , respectivamente. La pendiente de la recta corresponde a la constante de equilibrio K para la adsorción de SO_2 (Tabla C-1)

Para calcular la difusividad efectiva, se empleó la ecuación propuesta por el modelo de Wheeler (1955):

$$De_1 = \frac{Dm_1 \epsilon_M}{\tau} \quad (C-5)$$

donde la difusividad molecular de SO_2 en agua ($1,7 \times 10^{-5}$ cm²/s) se obtuvo de tablas (Perry, 1973). La tortuosidad, τ , del carbón activado M_2 se evaluó a partir de medidas cinéticas (ítem V.10); mientras que la porosidad fue determinada como se informó anteriormente, a partir del método de penetración con mercurio.

De las medidas cinéticas (ítem V.10) se comprobó que el carbón M_1 no presentaba actividad catalítica, en las condiciones operativas empleadas. No fue posible evaluar la tortuosidad de este carbón, por lo que a los fines de estimar la constante de tiempo, se utilizó el valor de tortuosidad del carbón M_2 .

En la Tabla (C-1) se informan los valores de los parámetros para evaluar la constante de tiempo y su correspondiente valor, para cada uno de los carbones.

Tabla C-1

| | ρ (g/cm ³) | ϵ_M | τ | d_p (cm) | K ($\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$) | De_1 ($\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$) | $\frac{\rho K d_p^2}{4 De_1}$ (s) |
|-------|-----------------------------|--------------|--------|------------|--|---|-----------------------------------|
| M_1 | 0,381 | 0,72 | | 0,006 | 13 | $6,12 \times 10^{-6}$ | 7,2 |
| M_2 | 0,556 | 0,53 | 2,0 | 0,006 | 8 | $4,5 \times 10^{-6}$ | 8,9 |

Se aprecia que, en ambos casos, el tiempo necesario para la adsorción y difusión en la partícula, fue mucho menor que el tiempo para la adsorción. En particular el tiempo medio para la adsorción fue aproximadamente de 40 min, lo que permite concluir que la resistencia a la transferencia de masa en estas experiencias fue insignificante.

APENDICE D

Obtención de las isothermas de absorción y adsorción a partir de resultados experimentales

Las ecuaciones obtenidas del balance de masa para la absorción y la adsorción fueron:

$$x_1 = \frac{FY_1^O}{V} \int_0^{t_1} \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right) dt \quad (\text{IV-8})$$

$$q_1 = \frac{FY_1^O}{M} \left[\int_0^{t_2} \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right) dt - \int_0^{t_1} \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right) dt \right] \quad (\text{IV-10})$$

La metodología para obtener los valores de equilibrio de absorción y adsorción fue la siguiente:

1) Evaluación de la integral correspondiente a la ecuación (IV-8):

$$\int_0^{t_1} \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right) dt = \text{Area 1}$$

2) Evaluación de la primera integral de la ecuación (IV-10):

$$\int_0^{t_2} \left(1 - \frac{y_1^S}{y_1^O}\right) dt = \text{Area 2}$$

tal que t_1 y t_2 corresponden a un mismo valor de y_1^S/y_1^O . Ambas integrales fueron calculadas aplicando el método Simpson.

- 3) La concentración en equilibrio en la fase líquida (X_1) se obtuvo de la ecuación (IV-8) y la concentración en equilibrio en la fase sólida (q_1) de la ecuación (IV-10).

En la Tabla (D-1) se resumen los valores correspondientes a una corrida de absorción y otra de adsorción para el carbón M_1 , a una concentración de SO_2 en la alimentación de 5,7% V/V.

Tabla D-1

| y_1^S/y_1^O | t_1 (min) | Area 1 (min) | t_1 (min) | Area 2 (min) | Area 2 - Area 1 (min) | $x_1 \cdot 10^5$ $(\frac{mol}{ml})$ | $q_1 \cdot 10^3$ $(\frac{mol}{g})$ | $y_1^S \cdot 10^6$ $(\frac{mol}{ml})$ |
|---------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------------|--|---------------------------------------|--|
| 0,10 | 3,0 | 3,52 | 6,4 | 12,33 | 8,81 | 1,64 | 1,58 | 0,23 |
| 0,14 | 4,0 | 4,40 | 8,0 | 13,55 | 9,15 | 2,05 | 1,64 | 0,33 |
| 0,20 | 5,4 | 5,79 | 10,0 | 15,22 | 9,43 | 2,70 | 1,69 | 0,47 |
| 0,25 | 7,4 | 6,68 | 12,0 | 16,05 | 9,37 | 3,11 | 1,68 | 0,58 |
| 0,29 | 8,0 | 7,51 | 13,0 | 17,27 | 9,76 | 3,5 | 1,75 | 0,67 |
| 0,40 | 11,2 | 9,46 | 16,4 | 20,34 | 10,88 | 4,41 | 1,95 | 0,93 |
| 0,46 | 12,4 | 10,86 | 18,6 | 21,46 | 10,60 | 5,06 | 1,90 | 1,07 |
| 0,62 | 18,0 | 12,02 | 25,0 | 23,07 | 11,05 | 5,60 | 1,98 | 1,44 |
| 0,79 | 27,6 | 15,26 | 35,6 | 26,70 | 11,44 | 7,11 | 2,05 | 1,84 |

APENDICE E

Determinación del error en la regresión

Una vez correlacionados los valores experimentales, es posible evaluar la dispersión de los mismos mediante el siguiente procedimiento de cálculo:

1) Determinación de la varianza (S^2):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{i,obs} - y_{i,est})^2}{G L}$$

donde:

$y_{i,obs}$: identifica los valores experimentales

$y_{i,est}$: identifica los valores estimados correspondientes

GL : son los grados de libertad de la regresión. Equivalente al número de determinaciones experimentales (N), menos el número de parámetros de la regresión

2) Determinación del valor medio (\bar{y}):

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N Y}{N}$$

///

3) Determinación del error de la regresión:

$$\epsilon\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

APENDICE F

Obtención del reactivo limitante

Para determinar el reactivo controlante en la reacción se estimaron las concentraciones de equilibrio del O₂ y del SO₂ en la fase líquida. A tal fin se utilizó la isoterma de SO₂ hallada en las experiencias de absorción:

$$x_1 = 1,12 y_1^{0,73} \quad (\text{IV-11})$$

y la relación de equilibrio válida para el O₂:

$$x_2 = \frac{y_2}{H_2} \quad (\text{F-1})$$

con $H_2 = 37,9 \frac{\text{cm}^3 \text{ gas}}{\text{cm}^3 \text{ líquido}}$ (International Critical Tables)

Para las condiciones operativas empleadas en las experiencias cinéticas (Tabla V-1) las concentraciones de equilibrio son:

$$\begin{aligned} x_1 &= 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \\ x_2 &= 1,73 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3 \end{aligned}$$

///

Las dos órdenes de diferencia en las concentraciones de ambos componentes en la fase líquida, permite concluir que el oxígeno es el reactivo limitante.

APENDICE G

Determinación de k y De

El coeficiente de reacción y la difusividad efectiva del O_2 fueron hallados utilizando las expresiones (V-12) y (V-13) junto con los valores obtenidos del producto $(k \eta)$ a distintos diámetros de partícula (Tabla V-3)

Para el cálculo se supone que para los dos tamaños mayores de partícula ($d_p = 0,0655$ y $0,1090$ cm) el control de la velocidad en la partícula está dado por la etapa de difusión en los poros. Por lo tanto se debería cumplir que:

$$\frac{k \eta|_{d_p=0,0655 \text{ cm}}}{k \eta|_{d_p=0,1090 \text{ cm}}} = \frac{0,1090}{0,0655} \quad (G-1)$$

Los valores experimentales de $(k \eta)$ satisfacen la relación (G-1) con un apartamiento del 6%. Por lo tanto, como en control difusional se cumple que:

$$\eta \rightarrow \frac{1}{\phi}$$

vale que:

$$k \eta \rightarrow \frac{k}{\phi}$$

de donde se obtuvo el valor correspondiente al producto $(k De_2)$ de la siguiente expresión:

$$k De_2 = \left(\frac{(k \eta) dp}{6} \right)^2 \rho \quad (G-2)$$

El valor promedio de $(k De_2)$ considerando los dos mayores tamaños de partícula fue:

$$(k De_2) = 1,75 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^5}{\text{g s}^2} \quad (G-3)$$

Luego, se calculó por prueba y error el valor de (k) , utilizando los resultados experimentales de $(k \eta)$ para los dos tamaños más pequeños de partícula ($dp = 0,006$ y $0,020$ cm) junto con las expresiones de η y \emptyset (ecuaciones (V-12) y (V-13)).

El valor del coeficiente específico que mejor ajusta los resultados es: $k = 2,5 \text{ cm}^3/\text{g s}$ y la difusividad efectiva obtenida aplicando la ecuación (G-3) es: $De_2 = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

TABLA DE RESULTADOS

A continuación se detallan los resultados hallados en las experiencias cinéticas.

Cada fila de datos representa los valores obtenidos en una corrida. Las mismas están agrupadas según el orden establecido en esta tesis.

Las unidades utilizadas son las mencionadas en la nomenclatura, excepto la correspondiente al diámetro de partícula, el cual está dado en micrones. La última columna representa los datos obtenidos de velocidad de reacción global en mol/cm^3 líquido s.

Solo se presentan los ensayos experimentales utilizados para la evaluación de los parámetros; no obstante es necesario destacar que el número de corridas exploratorias previas a cada experiencia fue similar a éstos.

| % SO2 ent. | % O2 ent. | M | % SO2 sal. | dp | r x 10 ⁹ |
|------------|-----------|----|------------|-----|---------------------|
| 0.58 | 16.0 | 11 | 0.34 | 060 | 1.64 |
| 0.71 | 16.0 | 11 | 0.57 | 060 | 1.50 |
| 4.14 | 16.0 | 11 | 3.95 | 060 | 1.46 |
| 2.00 | 16.0 | 11 | 1.83 | 060 | 1.56 |
| 1.83 | 16.0 | 11 | 1.57 | 060 | 1.80 |
| 0.70 | 15.0 | 11 | 0.48 | 060 | 1.50 |
| 0.70 | 16.0 | 11 | 0.47 | 060 | 1.56 |
| 0.70 | 17.0 | 11 | 0.43 | 060 | 1.80 |
| 0.70 | 07.5 | 11 | 0.58 | 060 | 0.81 |
| 0.70 | 16.5 | 11 | 0.46 | 060 | 1.64 |
| 0.70 | 12.7 | 11 | 0.49 | 060 | 1.43 |
| 0.70 | 18.1 | 11 | 0.41 | 060 | 2.00 |
| 0.70 | 16.0 | 07 | 0.51 | 060 | 1.30 |
| 0.70 | 16.0 | 11 | 0.46 | 060 | 1.64 |
| 0.70 | 16.0 | 17 | 0.40 | 060 | 2.06 |
| 0.70 | 16.0 | 08 | 0.46 | 060 | 1.63 |
| 0.70 | 16.0 | 07 | 0.50 | 060 | 1.35 |
| 0.70 | 16.0 | 11 | 0.50 | 200 | 1.34 |
| 0.70 | 16.0 | 07 | 0.55 | 200 | 1.04 |
| 0.70 | 16.0 | 30 | 0.38 | 200 | 2.18 |
| 0.70 | 16.0 | 31 | 0.43 | 200 | 1.86 |
| 0.70 | 16.0 | 10 | 0.49 | 200 | 1.42 |
| 0.70 | 16.0 | 10 | 0.51 | 200 | 1.26 |
| 0.70 | 16.0 | 10 | 0.41 | 200 | 1.32 |
| 0.70 | 16.0 | 07 | 0.54 | 200 | 1.07 |

| M | N | % SO2 sal. | dp(u) | F x10^9 | RECIPIENTE |
|----|-----|------------|-------|---------|-------------|
| 32 | 525 | 0.49 | 0655 | 1.44 | Canasta |
| 32 | 725 | 0.42 | 0655 | 1.92 | Canasta |
| 32 | 925 | 0.36 | 0655 | 2.29 | Canasta |
| 32 | 925 | 0.40 | 0655 | 2.01 | Canasta |
| 37 | 525 | 0.54 | 1090 | 1.09 | Canasta |
| 37 | 525 | 0.53 | 1090 | 1.14 | Canasta |
| 37 | 525 | 0.54 | 1090 | 1.08 | Canasta |
| 37 | 725 | 0.51 | 1090 | 1.30 | Canasta |
| 37 | 725 | 0.48 | 1090 | 1.51 | Canasta |
| 37 | 725 | 0.49 | 1090 | 1.45 | Canasta |
| 37 | 925 | 0.46 | 1090 | 1.62 | Canasta |
| 32 | 525 | 0.49 | 0655 | 1.40 | Sin canasta |
| 32 | 725 | 0.43 | 0655 | 1.85 | Sin canasta |
| 32 | 925 | 0.33 | 0655 | 2.26 | Sin canasta |
| 37 | 725 | 0.51 | 1090 | 1.30 | Sin canasta |
| 37 | 525 | 0.52 | 1090 | 1.24 | Sin canasta |
| 37 | 525 | 0.53 | 1090 | 1.17 | Sin canasta |

| M | N | % 902 sal. | dp(u) | r x 10 ⁹ | DISTRIBUIDOR |
|-----|-----|------------|-------|---------------------|--------------|
| 3.3 | 525 | 0.54 | 53 | 1.10 | Placa porosa |
| 2.0 | 525 | 0.59 | 53 | 0.72 | Placa porosa |
| 1.2 | 525 | 0.64 | 53 | 0.41 | Placa porosa |
| 7.0 | 525 | 0.36 | 53 | 2.30 | Placa porosa |
| 3.3 | 725 | 0.54 | 53 | 1.10 | Placa porosa |
| 2.0 | 725 | 0.59 | 53 | 0.72 | Placa porosa |
| 1.2 | 725 | 0.64 | 53 | 0.41 | Placa porosa |
| 3.3 | 925 | 0.54 | 53 | 1.10 | Placa porosa |
| 2.0 | 925 | 0.59 | 53 | 0.72 | Placa porosa |
| 1.2 | 925 | 0.64 | 53 | 0.41 | Placa porosa |