

Tesis de Posgrado

Estudio de la gasificación de Carbones Nacionales devolatilizados

Ochoa, Javier

1996

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:

Ochoa, Javier. (1996). Estudio de la gasificación de Carbones Nacionales devolatilizados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2886_Ochoa.pdf

Cita tipo Chicago:

Ochoa, Javier. "Estudio de la gasificación de Carbones Nacionales devolatilizados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1996.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2886_Ochoa.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTUDIO DE LA GASIFICACION DE CARBONES NACIONALES DEVOLATILIZADOS

Javier Ochoa

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
Area Ciencias Químicas

Directora: Dr. Ana Lea Cukierman

-1996-

NO 2 8

1 20

A mi familia

Agradecimientos

Deseo agradecer a mi directora por su gran ayuda a través de las diferentes etapas de la investigación y por la formación recibida a lo largo de estos años de trabajo en conjunto.

En segundo lugar, el apoyo económico del CONICET y la UBA que permitió que se llevaran a cabo los trabajos experimentales necesarios y al de la Universidad de Mar del Plata (UNMDP) que hizo posible que continuara con la redacción de la tesis.

Asimismo, agradezco a los Ing. Rosa M. Sánchez, José R. Fusco y Pablo Bonelli por su valiosa colaboración en el trabajo experimental. Especialmente a la Sra. Marta Maciel que me ayudó a transcribir el texto de la tesis.

INDICE

		PAG.
I	INTRODUCCION	1
II.	ANTECEDENTES	6
II.1	EL CARBON	6
II.1.1	ORIGEN DEL CARBON	6
II.1.2	CONSTITUYENTES PETROGRAFICOS DEL CARBON	8
II.1.3	CLASIFICACION DEL CARBON	9
II.2.	MODELADO DE LAS REACCIONES SÓLIDO REACTIVO-GAS	12
II.2.1	INTRODUCCIÓN	12
II.2.2	PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA	14
II.2.3	MODELOS DE REACCIÓN SÓLIDO REACTIVO-GAS TRADICIONALES	15
II.2.3.1	MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR O DE FRENTE MÓVIL	15
II.2.3.2	MODELO VOLUMÉTRICO	17
II.2.3.3	MODELO DE PARTÍCULA-PELLET O DE GRANOS	26
II.2.3.4	FORMULACIÓN DE UN MODELO BÁSICO GENERAL	30
II.2.4	MODELOS QUE INVOLUCRAN VARIACIONES EN LOS PARÁMETROS TEXTURALES O DE TRANSPORTE	32
II.2.4.1	MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR MODIFICADO	33
II.2.4.2	MODELO VOLUMÉTRICO MODIFICADO	35
II.2.4.3	MODELO DE PARTÍCULA-PELLET O DE GRANOS MODIFICADO	36
II.2.5	MODELOS QUE DESCRIBEN LA ESTRUCTURA DEL SÓLIDO Y/O SU VARIACIÓN CON EL TRANCURSO DE LA REACCIÓN	36
II.2.5.1	MODELO DE PORO ÚNICO	37
II.2.5.2	MODELOS DE POROS DISTRIBUÍDOS	38
II.2.5.3	MODELO CON DISTRIBUCIÓN DE POROS TIPO ÁRBOL	40
II.2.5.4	MODELO DE POROS AL AZAR	
II.2.5.4.a	APLICACIÓN DE LA LEY DE TIEMPOS ADITIVOS AL MODELO DE POROS AL AZAR	44
II.2.6.	MODELOS ESPECIFICOS DE GASIFICACIÓN	47
II.2.6.1	SÓLIDOS NO POROSOS: MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR	47
II.2.6.2	SÓLIDOS POROSOS	48
II.2.7	MODELOS EMPÍRICOS	57
II.3	ESTUDIOS CINETICOS DE LA GASIFICACION DE CARBON	58

	PAG.	
III.	PARTE EXPERIMENTAL	61
III.1	MATERIALES	61
III.1.1	PREPARACION DE LOS CARBONES DEVOLATILIZADOS (CHARS) Y DEVOLATILIZADOS-DEMINERALIZADOS (CHARS DEMINERALIZADOS)	61
III.2	CARACTERIZACION QUIMICA Y TEXTURAL-MORFOLOGICA DE LAS MUESTRAS DE CARBON, CHARS Y CHARS DEMI- NERALIZADOS	62
III.2.1	ANALISIS PROXIMO	62
III.2.1.1	DETERMINACION DE HUMEDAD	62
III.2.1.2	DETERMINACION DE VOLATILES	62
III.2.1.3	DETERMINACION DE CENIZAS	63
III.2.1.4	DETERMINACION DE CARBONO FIJO	63
III.2.2	ANALISIS ULTIMO O ELEMENTAL	63
III.2.2.1	PROCEDIMIENTO	63
III.2.3	ABSORCION ATOMICA	65
III.2.4	DIFRACCION DE RAYOS X	66
III.2.5	POROSIMETRIA DE MERCURIO	67
III.2.5.1	PROCEDIMIENTO	67
III.2.6	SORTOMETRIA: DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION	68
III.2.6.1	PROCEDIMIENTO	68
III.2.7	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)	68
III.3	MEDICIONES CINETICAS	69
III.3.1	DESCRIPCION DEL EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	69
III.3.2	CONDICIONES DE OPERACION	70
III.4	ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	72
IV	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	74
IV.1	CARACTERIZACION DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS CARBONES EN ATMOSFERA INERTE.	75
IV.2	CARACTERIZACION QUIMICA Y ESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS	78
IV.2.1	ANALISIS ULTIMO Y ELEMENTAL	78
IV.2.2	ANALISIS DE CENIZAS	79
IV.2.3	DIFRACTOGRAMAS	81

	PAG.	
IV.3	DETERMINACION DE PARAMETROS TEXTURALES Y CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS DE LAS MUESTRAS.	83
IV.3.1	DETERMINACION DE LA POROSIDAD Y DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE POROS	84
IV.3.2	DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA	87
IV.3.3	CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LAS MUESTRAS	93
IV.4	MEDICIONES CINETICAS	98
IV.4.1	CURVAS CONVERSION-TIEMPO	98
IV.4.2	DETERMINACION DE LA ETAPA CONTROLANTE DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION	99
IV.4.3	PROCESAMIENTO DE LA INFORMACION EXPERIMENTAL: CURVAS CONVERSION-TIEMPO	104
IV.4.4	CURVAS DE VELOCIDAD DE REACCION VERSUS CONVERSION: CARACTERISTICAS	108
IV.5	EVALUACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS	112
IV.5.1	EVALUACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS CONSIDERANDO LA VELOCIDAD DE REACCION A UN NIVEL FIJO DE CONVERSION	112
IV.5.2	EVALUACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS MEDIANTE LA APLICACION DE MODELOS SOLIDO REACTIVO-GAS	117
IV.5.2.1	APLICACION DEL MODELO DE CAPILARIDAD AL AZAR AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	117
IV.5.2.2	DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS MEDIANTE EL MODELO DE CAPILARIDAD AL AZAR	121
IV.5.2.3	AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES MEDIANTE EL MODELO DE POROS AL AZAR	128
IV.5.2.4	ESTIMACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS MEDIANTE EL MODELO DE POROS AL AZAR	131
IV.6	CARACTERIZACION DEL COMPORTAMIENTO DE LA GASIFICACION EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURAS: DIAGRAMA DE ARRHENIUS	133
IV.7	ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS QUIMICAS, ESTRUCTURALES Y TEXTURALES SOBRE LA REACTIVIDAD INTRINSECA DE LOS CHARS	138

	PAG.	
V.	AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN REGIMEN DIFUSIVO	141
V.1	MODELOS SOLIDO REACTIVO-GAS CON DIFUSIVIDAD CONSTANTE	142
V.1.1	MODELO VOLUMETRICO	142
V.1.2	MODELO DE LANGMUIR HINSHELWOOD	148
V.1.3	MODELO DE POROS AL AZAR PARA CONTROL DIFUSIVO	151
V.1.4	SOLUCIONES ANALITICAS ASINTOTICAS	158
V.2	MODELOS SOLIDO REACTIVO-GAS CON DIFUSIVIDAD VARIABLE	163
V.2.1	MODELO VOLUMETRICO	167
V.2.2	MODELO DE POROS AL AZAR	177
VI.	CONCLUSIONES	186
VII.	APENDICES	192
	A. POROSIMETRIA DE MERCURIO	192
	B. TABLAS DE RESIDUOS Y COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS DE APROXIMACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE CONVERSION-TIEMPO	193
	C. ECUACIONES DEL MODELO DE DUDUKOVIC Y LAMBA	198
	D. ECUACIONES DEL MODELO DE RAMACHANDRAN Y DUDUKOVIC	206
	E. ECUACIONES DEL MODELO DE XU Y HOFFMANN	211
VIII.	NOMENCLATURA	222
IX.	BIBLIOGRAFIA	227

I. INTRODUCCION

Desde la más remota antigüedad, el carbón ha tenido un rol preponderante en la historia de la civilización.

El carbón es el combustible fósil más abundante en la actualidad y comprende el 75 % de las reservas fósiles mundiales. Este constituyó la columna vertebral del sistema energético internacional hasta principios de siglo. La transición del sistema energético en base a madera al basado en carbón tuvo lugar entre principios del siglo XIX y comienzos del siglo XX. Desde entonces, los combustibles sólidos dejaron de ser el centro del sistema energético y fueron reemplazados por combustibles líquidos y gaseosos: petróleo y gas natural. Sin embargo, hacia finales de este siglo, y a raíz de la crisis del petróleo de la década del 70, comienza a resurgir, nuevamente, el carbón como recurso energético de relevancia. Actualmente, la energía generada empleando carbón representa el 25 % del total a nivel mundial.

Cabe señalar que otras fuentes importantes de energía son la nuclear y la hidráulica. La primera data de los años 60, cobró auge en la década del 80 y ha resultado de gran competencia para los sistemas de generación en base a carbón. La energía hidráulica ha sido la más explotada durante este siglo; el aprovechamiento de los saltos de agua es muy costoso porque requiere obras de ingeniería civil de envergadura y largas líneas de transmisión entre las centrales y los centros de consumo.

En este contexto y considerando que las reservas de petróleo y gas son limitadas, el carbón jugará un papel cada vez más importante para satisfacer las necesidades energéticas y de productos químicos del mundo moderno. Al respecto, en nuestro país, se ha estimado que existen reservas de petróleo y gas para cubrir 10 y 25 años de demanda, respectivamente, al ritmo de consumo actual. Si bien estos límites son flexibles y se realizan esfuerzos considerables para incorporar nuevas reservas, éstas provendrán de campos de alto riesgo geológico con costos de búsqueda y extracción más caros (Fabris y Ortiz, 1996).

Las perspectivas para el carbón nacional se presentan dife-

rentes ya que existen importantes reservas, localizadas principalmente en la provincia de Santa Cruz, que no han sido intensivamente explotadas. Los trabajos exploratorios en el Yacimiento de Río Turbio han llevado a cubicar reservas del orden de las 450 millones de toneladas. Además, en las cuencas de los ríos Coyle y Santa Cruz, se han estimado reservas del orden de las 7300 millones de toneladas de carbón de menor calidad, lignitos. Resulta, en consecuencia, de interés contar con tecnologías que permitan la eficiente utilización del carbón, a fin de satisfacer los requerimientos sociales, económicos y ambientales.

El carbón puede transformarse en productos de utilidad, calor, vapor, potencia, combustibles sintéticos, productos químicos, mediante procesos de conversión térmica, pirólisis, combustión, gasificación. La importancia de los mismos por la potencialidad de aplicación de los productos obtenidos se refleja en el esquema de la Figura I.1.

La gasificación del carbón involucra dos etapas. La primera de ellas es la pirólisis o devolatilización en la que se producen gases, alquitranes y un producto sólido residual, char, y una segunda etapa, que consiste en la subsiguiente gasificación del char producido. Esta segunda etapa es considerablemente más lenta que la primera, controla la conversión global del proceso y, en consecuencia, el conocimiento de la cinética de la misma es esencial para establecer criterios adecuados de diseño y operación de equipos basados en este proceso de conversión.

Se han realizado, a nivel internacional, numerosos estudios sobre la cinética de la reacción de diferentes chars empleando oxígeno, vapor de agua o dióxido de carbono como gas reactivo (Johnson, 1979; Kural, 1994). Sin embargo, la naturaleza inherentemente transiente de estas reacciones sólido reactivo - gas, la participación directa del sólido conjuntamente con las características heterogéneas y complejas del carbón, y consecuentemente del char generado a partir del mismo, dificultan su estudio. Por consiguiente, no se ha alcanzado hasta el presente el nivel de conocimiento y sistematización necesario para predecir con certeza

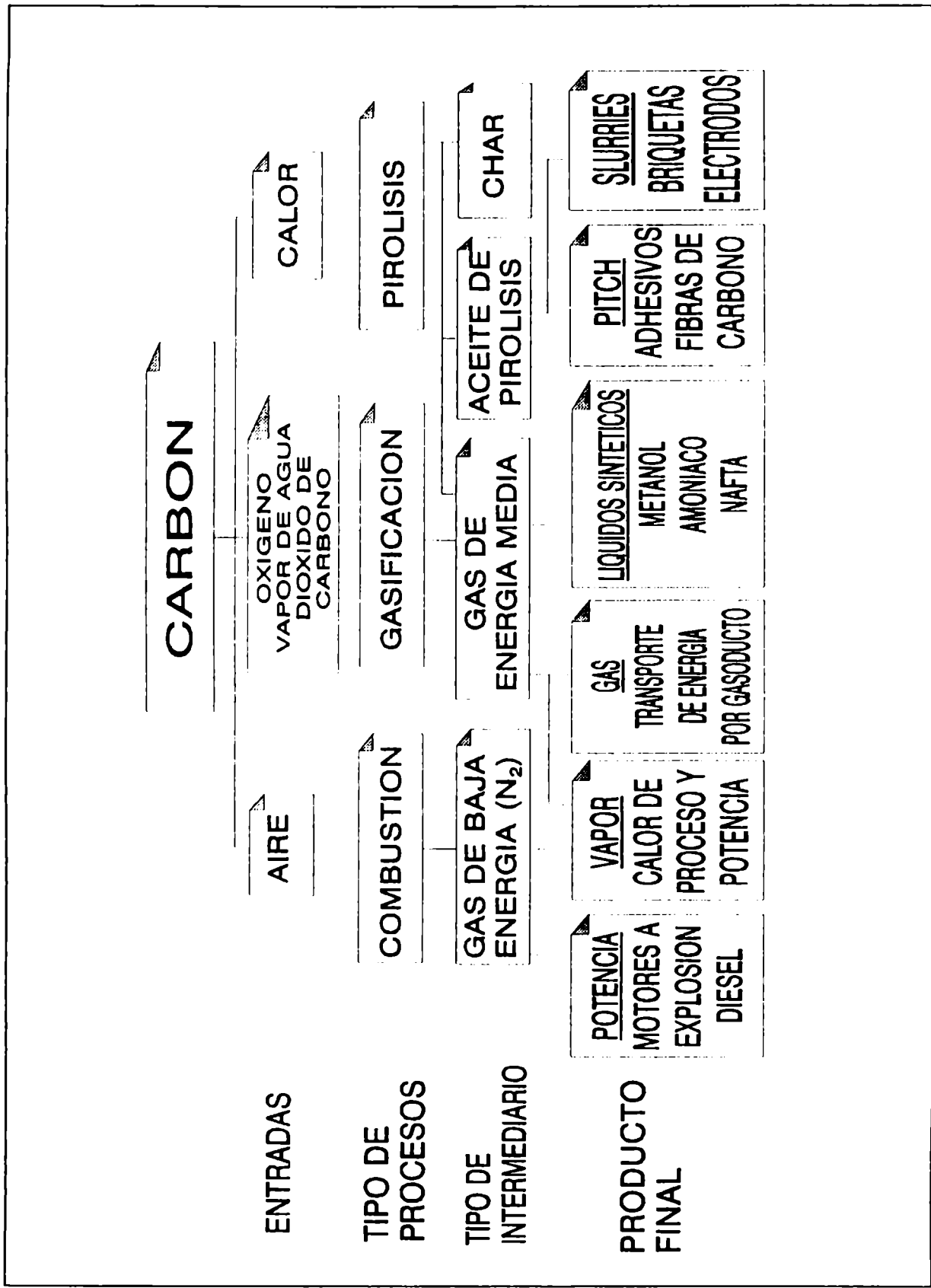


Figura I.1 Principales aplicaciones de los productos obtenidos a partir del carbon.

el comportamiento de un carbón/char en particular, a partir de la información existente en la literatura. Al respecto, cabe destacar que no se encuentra en la bibliografía, al menos abierta, este tipo de información para muestras de carbones y/o chars nacionales, a excepción de los trabajos realizados por Gutiérrez y col. (1987a, 1987b), quienes estudiaron la reacción de chars de Río Turbio con oxígeno, a distintas temperaturas.

En este contexto, los objetivos de este trabajo son el estudio cinético de la gasificación de dos carbones minerales nacionales devolatilizados, chars, con dióxido de carbono para distintas condiciones de operación, su modelado, y la caracterización química, estructural y textural-morfológica de los sólidos involucrados, a fin de examinar la reactividad de éstos en términos de sus principales características. Asimismo, considerando que existen antecedentes que indican que algunos de los minerales presentes en determinados tipos de carbón, generalmente de bajo rango, pueden ejercer un efecto catalítico sobre la velocidad de reacción, se llevan a cabo los estudios de caracterización y cinético empleando las muestras devolatilizadas, previamente, demineralizadas y las mismas condiciones de operación.

Los principales aspectos sobre el carbón, su origen, características petrográficas, composición, clasificación, se resumen en el Capítulo II; se presenta, además, en el mismo, una revisión de los modelos publicados en la literatura a fin de describir diferentes tipos de reacciones sólido reactivo-gas como así también de los estudios cinéticos llevados a cabo para diferentes tipos de carbón y/o chars con dióxido de carbono.

Cabe consignar que los trabajos realizados en la temática del presente estudio pueden agruparse, en la mayoría de los casos, en el marco de dos grandes líneas: una de ellas, experimental, que abarca la caracterización de diferentes aspectos de muestras de carbón, vírgenes y/o tratadas, y mediciones cinéticas, y una segunda línea, teórica, que involucra desarrollos de modelos de diferente complejidad, tendientes a representar el comportamiento del carbón durante su conversión; algunos de éstos, los más

complejos, tienen en cuenta las características texturales de este tipo de sólidos y su evolución con el transcurso de la reacción.

En el presente estudio, se adopta un enfoque intermedio; se determinan las principales características de las muestras empleadas, se llevan a cabo las mediciones cinéticas y se aplican diferentes modelos de la literatura para describir la cinética de la gasificación de las mismas. En este sentido, en el Capítulo III, se detallan la metodología y las condiciones aplicadas para obtener la información experimental, que involucra un conjunto de diferentes técnicas complementarias para la caracterización de las muestras y análisis termogravimétrico para las mediciones cinéticas.

Los resultados obtenidos, el procesamiento de la información experimental y el análisis de resultados que comprende los diferentes aspectos de la caracterización de las muestras, la aplicación de distintos modelos sólido reactivo-gas para el ajuste de los datos cinéticos obtenidos en condiciones de control químico, y que permite la evaluación de los parámetros cinéticos intrínsecos, se presentan en el Capítulo IV, en el marco de los antecedentes existentes en la literatura. Se analiza también, en este capítulo, la influencia de las principales características de las muestras sobre su reactividad intrínseca, para lo cual la información obtenida empleando las muestras devolatilizadas-demineralizadas resulta de particular utilidad.

El Capítulo V incluye el modelado de la gasificación de las muestras a partir del ajuste de los datos obtenidos en condiciones en las que los efectos difusionales intrapartícula son significativos; éste requiere la resolución numérica de las ecuaciones que describen la difusión del gas reactivo en el interior del char y la reacción química con éste, considerando expresiones cinéticas de distintos modelos. Por último, en el Capítulo VI, se presentan las principales conclusiones alcanzadas.

II. ANTECEDENTES

II.1. EL CARBON

El carbón es una roca o mineral química y físicamente heterogéneo constituido principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno con proporciones menores de nitrógeno y azufre. Otros constituyentes son los compuestos inorgánicos que forman las cenizas distribuidas como partículas discretas de materia mineral en todo el carbón. Respecto a su estructura, el carbón es un polímero orgánico complejo consistente en agrupamientos aromáticos de varios anillos, unidos mediante distintos tipos de hidrocarburos alifáticos y heteroatómicos (Anthony y Howard, 1976).

Algunos carbones funden y se tornan plásticos por calentamiento, obteniéndose productos líquidos, alquitranes, licores, gases y un residuo sólido, coque. Los carbones que no funden por tratamiento térmico se diferencian de los anteriores en que el residuo sólido remanente es quebradizo o friable y se denomina char (Lowry y col., 1963).

II.1.1. ORIGEN DEL CARBON

Existe un acuerdo universal acerca que el carbón se originó en la acumulación de trozos de plantas derribadas que fueron posteriormente cubiertas por sedimentos, compactadas y transformadas en el carbón actual.

En 1598, Matthiolus en concordancia con Klein afirmaron que el origen del carbón era la madera. Esta aseveración está recopilada en una monografía sobre la constitución del mismo presentada en 1918 por Stoppes y Wheeler (Lowry, 1963; Wen y Lee, 1979). La teoría denominada autóctona sostiene esta concepción sobre el origen del carbón. De acuerdo a la misma, el carbón se formó in situ a partir de plantas preservadas de la desintegración completa en un medio favorable y transformadas, posteriormente, por agentes físicos y químicos. La formación del carbón involucra dos etapas, una etapa bioquímica o de formación de la turba y una segunda etapa de metamorfosis. Las mismas representan, respectivamente, el período de acumulación y preservación de los remanentes de plantas como depósitos de turba

y el período de conversión de los mismos a carbón. La teoría autóctona establece como punto de partida para la formación de la turba, los restos de plantas acumulados en pantanos; éstos se formaban cuando la velocidad de hundimiento de la corteza terrestre era menor que la velocidad de sedimentación de los trozos de plantas, favorecidos, además, por la acumulación de agua en el suelo arcilloso característica de esas eras geológicas. A su vez, la acción de bacterias aeróbicas y anaeróbicas sobre los restos de plantas dieron lugar a extensos depósitos de turba de gran espesor que se formaban bajo el agua. Este proceso de formación de la turba o humificación ha sido objeto de numerosas controversias. Considerando la composición heterogénea de las plantas, cuyos componentes principales son la celulosa, hemicelulosa, lignina, resinas, grasas, ceras, etc, algunos autores sostienen que la celulosa es el material precursor de la turba, mientras que otros lo asignan a la lignina o a ambos. Estas controversias son aún mayores respecto a los mecanismos de reacción que condujeron a la formación de la turba (Van Krevelen, 1981).

El proceso bioquímico que condujo a la formación de los depósitos de turba fue seguido por importantes acumulaciones de sedimentos de arena y barro de miles de metros de profundidad; la presión ejercida por estos sedimentos y los movimientos tectónicos actuaron comprimiendo y endureciendo los depósitos de turba. Estos fueron transformándose lentamente por reacciones químicas y cambios físicos en carbón, proceso denominado carbonilación (coalification) en el que la temperatura tuvo un rol preponderante. Otra teoría, menos aceptada, sobre el origen del carbón es la del transporte. La misma considera que el carbón es el resultado de la deposición por transporte o arrastre, en gran escala, de restos de plantas desde la tierra hacia depósitos marinos, transformados paulatinamente en carbón (Lowry, 1963).

Desde el punto de vista de la historia geológica se pueden distinguir dos grandes etapas de desarrollo del carbón (Van Krevelen, 1981). La más antigua data del Anthracolithicum, que se extiende desde el período Carbonífero inferior hasta el Pérmico, es decir abarca todo el período Hercínico. Los

abundantes depósitos de carbón existentes en la actualidad en el norte de América y Europa se deben al monumental desarrollo que tuvo lugar en esta etapa, especialmente durante el Carbonífero.

La segunda etapa de desarrollo, aunque menos significativa que la anterior, comenzó en el Cretáceo tardío y alcanzó un máximo desarrollo en el período Terciario. Este proceso de formación también comenzó en la parte noroeste del hemisferio norte; los importantes depósitos de carbón en el oeste del Norte de América, que se extienden desde Utah hasta Alaska, se acumularon durante el Cretáceo tardío. Los carbones de Japón, Indonesia y la Patagonia se desarrollaron entre el período Cretáceo Superior y el Terciario. También, la mayoría de los carbones más jóvenes, lignitos, se remontan a este último período mientras que todos los depósitos de turba datan del período Cuaternario.

II.1.2. CONSTITUYENTES PETROGRAFICOS DEL CARBON

La petrografía del carbón se refiere a su descripción mediante visualización por microscopía y relaciona los diferentes constituyentes observados con las plantas y partes de éstas que le dieron origen. Las dos principales metodologías aplicadas se basan en examinar las muestras de carbón empleando superficies de muestras pulidas mediante microscopios de reflexión de la luz o finas secciones translúcidas de carbón mediante transmisión de la luz. La primera fue propuesta por Stopes en Inglaterra mientras que la segunda fue desarrollada por Thiessen en Estados Unidos y, por el continente de origen de estos investigadores, han dado lugar a las clasificaciones denominadas europea y americana, que son las más conocidas. Ambas técnicas permitieron evidenciar a partir del análisis de distintos tipos de carbones que éstos presentan entidades petrográficas similares pero distinguibles entre sí, denominadas macerales o constituyentes petrográficos. Los diferentes tipos de carbón distribuidos en todo el planeta presentan distintas proporciones de macerales (Wen y Lee, 1980).

La clasificación europea distingue cuatro tipos principales de macerales: vitrinita, vitrain, clarinita, clarain, durinita,

durain, y fusinita, fusain. Esta denominación derivade la terminología francesa, vitro , vidrio, clara, brillante, dur, duro y fusain, char. La vitrinita es una porción brillante, homogénea, de textura vítrea; la clarinita también es brillante con características de un material formado por láminas finas mientras que la durinita es opaca, de textura compacta y cerrada, formada por capas duras. La fusinita es quebradiza, de apariencia tipo char y recibe la denominación de " madre del carbón".

La clasificación americana divide a los macerales en anthraxylon, attritus y fusinita. El primero involucra a las porciones brillantes de los carbones, cuyos análogos son la vitrinita y las bandas brillantes en la clarinita de la clasificación europea, éste se relaciona con los tejidos de la madera y presenta la estructura de las células de las plantas originales. El attritus corresponde a las porciones opacas consistentes en fragmentos microscópicos provenientes de las esporas, cutículas, algas; la fusinita se caracteriza por una estructura celular fibrosa.

II.1.3. CLASIFICACION DEL CARBON

La clasificación de los distintos tipos de carbón es compleja. La amplia variación en las propiedades y composición de los mismos y las diferentes metodologías aplicadas para su estudio han conducido a varias clasificaciones. Algunas de éstas se basan en el período geológico en el que se originó el carbón, características visuales, comportamiento frente a solventes orgánicos, rango, grado, etc. De todas ellas, la más difundida y utilizada es la clasificación por rango que refleja esencialmente el grado de la metamorfosis o carbonilación alcanzada por cada tipo de carbón en su lenta y progresiva transformación a partir de los depósitos de turba, ricos en oxígeno, hasta carbones con alto contenido en carbono y escaso en oxígeno. Considerando entonces que durante esta transformación se producen cambios, en general, definidos de composición y de algunas propiedades, como el incremento del poder calorífico, la densidad, la cristalización, cuanto mayor es el grado de transformación, el American National Standards Institute cla-

sifica los distintos tipos de carbones por rango, basándose únicamente en dos parámetros, el porcentaje de carbono fijo libre de humedad y de minerales y el poder calorífico del carbón húmedo, libre de minerales (Lowry, 1963; Wen y Lee, 1979). A fin de explicar el significado de porcentaje de carbono fijo, resulta necesario introducir, previamente, el correspondiente a volátiles. Estos se refieren a la pérdida de peso que experimentan las muestras de carbón, libres de humedad, tratadas térmicamente a temperaturas superiores a los 100 - 120 C hasta los 900 C, en una atmósfera libre o reducida de oxígeno. Si el residuo remanente es posteriormente sometido a la combustión con aire, la nueva pérdida de peso que experimenta la muestra se denomina carbono fijo.

De acuerdo al rango, se distinguen, básicamente, cuatro tipos de carbón: lignitos, subbituminosos, bituminosos y antracitas. Si bien la turba es el precursor del carbón, no es considerada como tal y se la trata separadamente. La turba se caracteriza por su masa fibrosa y parda mientras que el carbón presenta una masa compacta y estratificada.

Los lignitos o carbones pardos son los más cercanos en composición a la turba, presentando el menor grado de metamorfosis. En orden creciente en el rango, luego de los lignitos, se encuentran los carbones subbituminosos, bituminosos, semiantracitas, antracitas y metaantracita. Los carbones de mayor rango son menos abundantes en la naturaleza que los más jóvenes o de menor rango. Los lignitos y carbones subbituminosos se consideran inferiores ya que presentan menores valores de poder calorífico, aunque son más abundantes. A su vez, los carbones subbituminosos y bituminosos se subdividen en función de su contenido volátiles, en carbones de bajo, medio o alto contenido de volátiles.

El contenido de humedad que presentan los carbones, a temperatura ambiente, también depende del rango y puede alcanzar hasta un 45 % en peso, para los carbones de menor rango. Asimismo, a medida que el rango aumenta, disminuyen gradualmente el contenido de volátiles, de oxígeno e hidrógeno y el porcentaje de carbono se incrementa. Así, por ejemplo, las antracitas se caracterizan por presentar porcentajes de carbono, sobre base

seca y libre de cenizas, superiores al 93 % y contenidos de volátiles menores al 6 %. El contenido de azufre en los carbones puede variar entre el 1 % en peso hasta un 10 % mientras que el nitrógeno está presente en menor proporción y varía entre el 0.5 % y el 2 % en peso (Wen y Lee, 1979).

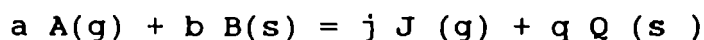
Se han informado numerosos minerales, entre 50 y 60, presentes en el carbón, que dependen no sólo del rango de éste sino además de su ubicación geográfica. Básicamente, estos minerales pueden clasificarse en cuatro grupos: aluminosilicatos, sulfuros, carbonatos y silicatos. Los aluminosilicatos, arcillas, son los constituyentes inorgánicos más frecuentemente presentes en el carbón; entre éstos, los más comunes son la caolinita, la illita, la montmorillonita y capas mixtas de las dos últimas. Los disulfuros de hierro, pirita y marcasita, son los más abundantes, principalmente el primero. Si bien ambos, tienen la misma composición química difieren en su forma cristalina. Estos sulfuros son los que contribuyen significativamente al contenido total de azufre presente en el carbón. Se pueden encontrar también sulfuros de cinc, cobre, níquel, plomo. En el grupo de los sulfatos, los más comunes son la barita, sulfato de bario, y el gypsum, sulfato de calcio dihidratado. Los principales carbonatos son la calcita, carbonato de calcio, la dolomita, carbonato de calcio y magnesio, y la siderita, carbonato de hierro. El cuarzo es el compuesto de silicio dominante en el carbón (Lowry, 1963).

II.2. MODELADO DE LAS REACCIONES SÓLIDO REACTIVO-GAS.

II.2.1. INTRODUCCION

El estudio de los procesos de conversión térmica, combustión y gasificación, de carbones minerales vírgenes, diferentes tipos de maderas y materiales biomásicos o carbonosos en general, se encuadra en el contexto de las reacciones sólido reactivo-gas.

Las reacciones sólido reactivo-gas constituyen una clase importante en el marco de las reacciones heterogéneas, que se manifiesta en la amplitud y diversidad de las mismas. Numerosos ejemplos pueden encontrarse en los procesos metalúrgicos, descomposición de sólidos, reducción y tostado de minerales, etc. En su forma más general, este tipo de reacciones puede esquematizarse como:



donde a , b , son los respectivos coeficientes estequiométricos para los reactivos gaseoso y sólido y j , q los correspondientes a los productos gaseoso y sólido, respectivamente. Debe tenerse también en cuenta que, en ciertas situaciones, es posible que alguno de los reactivos o productos no esté presente en el esquema de reacción.

La clasificación convencional de las reacciones sólido reactivo-gas se basa en el estado, sólido o gaseoso, de los reactivos y productos involucrados (Doraiswamy y Sharma, 1984); de acuerdo a ésta, las reacciones se clasifican en:

Tipo A (Reducción y tostado de minerales)

Reactivos gaseoso y sólido ----> Productos sólido y gaseoso

Tipo B (Nitrogenación)

Reactivos gaseoso y sólido ----> Productos sólidos

Tipo C (Reacciones de descomposición)

Reactivos sólidos -----> Productos gaseoso y sólido

Tipo D (Reacciones de oxidación, gasificación, clorinación de minerales y formación de compuestos carboxilados)

Reactivos gaseoso y sólido -----> Productos gaseosos

Tipo E (Reacciones de descomposición)

Reactivos sólidos -----> Productos gaseosos

Otra forma de clasificación ha sido recientemente propuesta por Quiroga y col. (1994); ésta tiene en cuenta la estructura

inicial del sólido reactivo, los cambios que puede experimentar durante la transformación y la naturaleza de la superficie interfacial.

La analogía de estas reacciones con los sistemas catalíticos sólido-gas resulta de gran utilidad al formular una metodología general para el análisis y modelado de las mismas. Se pueden considerar entonces, para un esquema general de reacción sólido reactivo-gas, básicamente, las mismas etapas:

1. Difusión del reactivo gaseoso a través de la película estanca que rodea al sólido.

2. Difusión de los reactivos en el interior del sólido.

3. Reacción química de la superficie sólida (incluyendo la adsorción y desorción de reactivos y productos).

4. Difusión a través del sólido poroso.

5. Transferencia de materia de producto(s) gaseoso(s) hacia el seno de la corriente gaseosa.

Usualmente, una de estas etapas será la controlante. No obstante, debido a la naturaleza inherentemente transiente de las reacciones sólido reactivo-gas, el régimen controlante puede modificarse con el transcurso de la reacción. Los efectos térmicos, que no han sido considerados, introducen complejidades adicionales ya que afectan a las distintas etapas.

La formulación de un modelo matemático riguroso para un sistema sólido reactivo-gas debe tener en cuenta estas etapas y simultáneamente las variaciones que se producen en las propiedades que caracterizan al sistema con el transcurso de la reacción. Sin embargo, un modelo que considere todos estos cambios involucra dificultades considerables en cuanto a su resolución matemática y puede no resultar práctico. En cambio, los modelos fenomenológicos más simples, que prevén estas complejidades en diversos grados, son más prácticos y en la literatura existe un considerable número de ellos. En este sentido, se han publicado varias revisiones sobre el modelado de reacciones sólido-fluido que comprenden desde la realizada por Szekely (1972), Ramachandran y Doraiswamy (1982), Alfano y Arce (1982), Doraiswamy y Sharma (1984), Kulkarni y Doraiswamy (1986) hasta las más recientes presentadas por Sahimi y col. (1990) y

Quiroga y col. (1994).

II.2.2. PRESENTACION DEL PROBLEMA.

El modelado de las reacciones sólido reactivo-gas resulta de fundamental importancia para describir o predecir el comportamiento de las mismas y, en consecuencia, a fin de lograr un diseño apropiado de equipos basados en estos sistemas de reacción.

Se presenta a continuación una revisión detallada de los principales modelos existentes en literatura; el análisis de los distintos modelos presentados para caracterizar el comportamiento de reacciones sólido reactivo-gas está basado, fundamentalmente, en los trabajos de Doraiswamy y Sharma (1984) y Kulkarni y Doraiswamy (1986). Los tres más básicos son: el modelo del núcleo sin reaccionar, el volumétrico y el de pellet-partículas o granos. Estos modelos han sido modificados a fin de tener en cuenta los efectos de cambios texturales, debidos fundamentalmente a la reacción química y/o al sinterizado, pero sin considerar en detalle la naturaleza de los sólidos involucrados, sino a través de variaciones de los parámetros texturales y/o de transporte característicos. Se examinan, luego, modelos que describen la naturaleza porosa del sólido y la distribución de tamaño de poros. Finalmente, se presentan algunos modelos empíricos como última alternativa para el ajuste de los datos experimentales. En base a estas consideraciones, la presentación de modelos se divide en:

1) Modelos básicos que consideran que las propiedades del sólido y el tamaño de partículas permanecen constantes.

2) Modelos que consideran algunas propiedades físicas variables y tamaño de partícula constante.

3) Modelos que describen la naturaleza del sólido considerando una estructura porosa de capilares o de poros ordenados al azar y que estudian el efecto del crecimiento y disminución del tamaño de los poros sobre la velocidad de reacción.

4) Modelos específicos de gasificación.

5) Modelos empíricos.

Se enfatizó la búsqueda en la recopilación de modelos que

incluyan una relación no lineal entre la conversión y el tiempo debido a que, en general, la gasificación de materiales carbonosos presenta este comportamiento.

II.2.3. Modelos sólido reactivo-gas tradicionales.

II.2.3.1. Modelo del núcleo sin reaccionar o de frente móvil.

Es uno de los primeros modelos desarrollados y está muy bien descrito en los libros de texto de ingeniería de las reacciones químicas. Su aplicación está restringida a sólidos no porosos: la reacción ocurre en una interfase bien definida entre la zona de cenizas y el núcleo interno del sólido sin reaccionar. Este disminuye de tamaño a medida que transcurre la reacción. Una representación esquemática se presenta en la Figura II.1

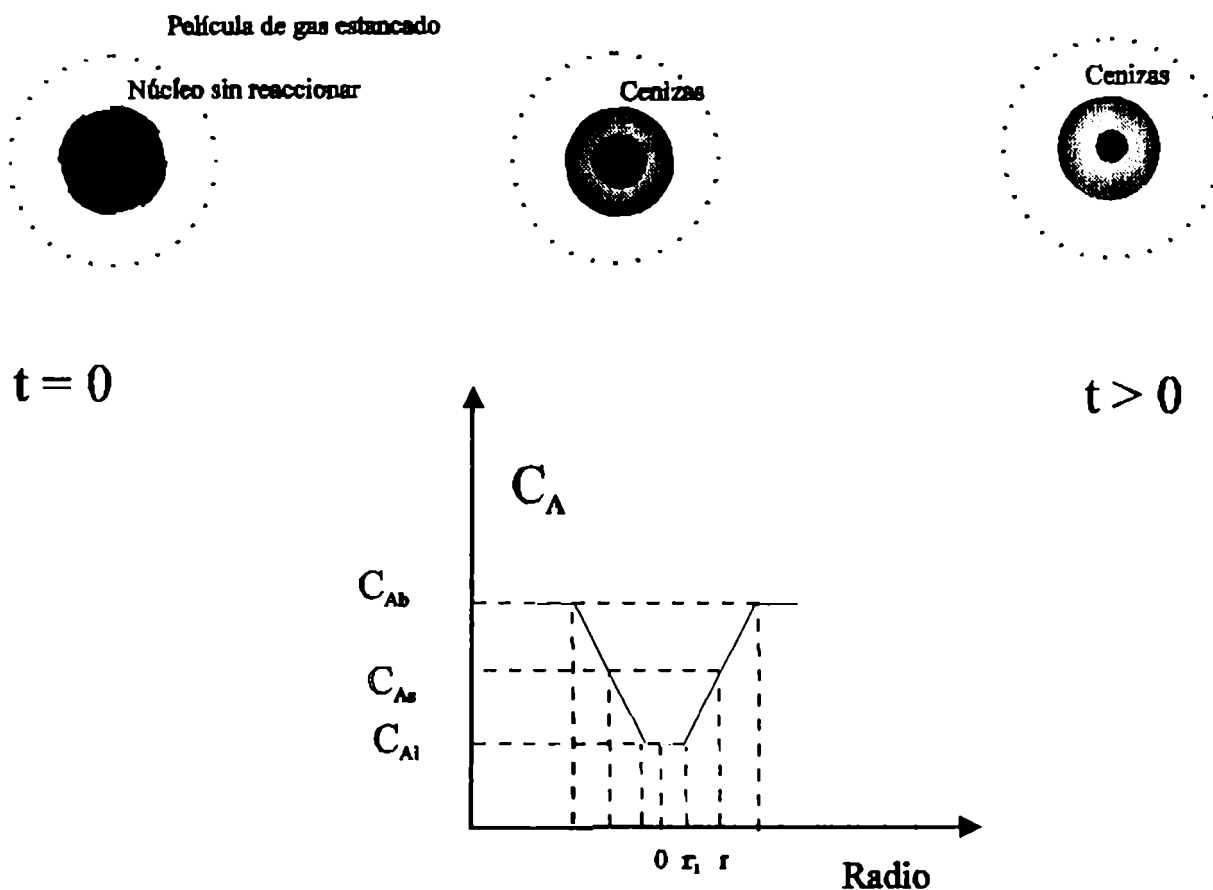


Figura II.1. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar o de frente móvil y perfil de concentraciones del gas reactivo para un tiempo dado.

Las suposiciones en este modelo son las siguientes: con-

diciones isotérmicas, tamaño de partícula constante, contradifusión equimolar de reactivos y productos gaseosos, la aproximación de estado pseudo estacionario y reacción irreversible de primer orden.

Las etapas involucradas son: la difusión del reactivo gaseoso a través de la película de gas estanca, difusión del reactivo gaseoso a través del producto sólido y la reacción química en la interfase.

Se puede obtener una ecuación general en términos del tiempo requerido para alcanzar conversión completa, τ , considerando el concepto de adición de resistencias en serie para reacción de primer orden; en el caso que cualquiera de las tres etapas sea la controlante, ésta es:

$$t = t_{film} + t_{cenizas} + t_{reacción} \quad (1)$$

$$t = f_0(x) \tau_f + f_1(x) \tau_{cenizas} + f_2(x) \tau_r$$

donde $f_0(x)$, $f_1(x)$, $f_2(x)$ y τ dependen de la geometría de las partículas y se detallan en la Tabla II.1.

TABLA II.1 RELACIONES CONVERSION-TIEMPO PARA EL MODELO DEL NUCLEO SIN REACCIONAR PARA DIFERENTES GEOMETRIAS.

Régimen controlante	Placa plana	cilindro	esfera	τ
Film				$(\rho_B r_o)$
$f_1(x) =$	x	x	x	$b(\nu+1)k_g C_{Ab}$
Cenizas				$(\rho_B r_o^2)$
$f_2(x) =$	x^2	$x+(1-x)\ln(1-x)$	$1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$	$2b(\nu+1)D_o C_{Ab}$
Reacción química				$(\rho_B r_o)$
$f_3(x) =$	x	$1-(1-x)^{1/2}$	$1-(1-x)^{1/3}$	$bK_n C_{Ab}$

y la conversión está dada por la expresión $x = 1-(r/r_o)^{\nu+1}$, donde

v es 0, 1, 2 para geometría placa, cilíndrica o esférica, respectivamente.

Esta ecuación ayuda a identificar la relación de la conversión con el tiempo normalizado (t/τ). Este modelo es sencillo y permite describir el sistema mediante un único parámetro en los casos límites de control en película o químico.

El modelo deja de tener validez:

- cuando ΔH es alto, no hay isothermicidad.
- cuando $a \neq r$, no hay contradifusión equimolar.
- la suposición del estado pseudo estacionario es válida sólo si $C_{Ab} M_B/\rho_B < 1$

La conversión depende de:

- el radio de la partícula
- la concentración de la fase gaseosa
- la densidad molar del sólido
- el coeficiente estequiométrico

Este modelo puede extenderse a cinéticas no lineales o del tipo Langmuir Hinshelwood (Szekely y Sohn, 1972a).

Para cinéticas no lineales, no es posible en general obtener soluciones analíticas de la relación conversión-tiempo y debe recurrirse a la integración numérica (Szekely y Sohn, 1972a, Ramachandran, 1982 y Chida, y col., 1982). Se han presentado en la bibliografía soluciones para cinéticas de orden cero (Simonsson, 1979) y de orden fraccional (Cannon, y col., 1957). Más recientemente, Villa y col. (1990) obtuvieron soluciones para el caso de orden variable.

Si bien este modelo, en su forma básica, es adecuado para describir muchos sistemas sólido-gas, no puede predecir ciertas características que presentan las curvas conversión-tiempo para algunos sistemas de reacción, como por ejemplo una relación no lineal entre ambos.

II.2.3.2 Modelo volumétrico

Cuando el sólido es poroso y la velocidad de difusión del gas reactivo es rápida, éste puede penetrar en todo el sólido y la reacción tiene lugar en todo su volumen. En general, la velocidad de reacción en los puntos del interior será menor que

en la superficie externa debido a las resistencias difusionales. Cuando éstas son despreciables, la reacción ocurre uniformemente en todo el pellet y el modelo se denomina homogéneo. La velocidad de reacción por unidad de volumen del pellet para órdenes de reacción genéricos n , p , con respecto al gas y al sólido, respectivamente, es:

$$\Omega = K_v C_A^n C_B^p \quad (2)$$

En el modelo volumétrico, la velocidad de reacción no sólo depende de la concentración del gas sino también de la concentración del reactivo sólido. En consecuencia, para algunos valores de p ($p < 1$), el sólido reactivo se agotará completamente en algún punto de la partícula en un tiempo finito y su concentración caerá a cero.

Las ecuaciones generales adimensionales de conservación de masa y energía para los reactivos sólidos y gaseosos se detallan en la Tabla II.2.

TABLA II.2 ECUACIONES DE CONSERVACION DE CALOR Y MASA PARA EL MODELO VOLUMETRICO

$$B_1 \frac{\partial y}{\partial \theta} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) - \phi^2 y^n z^p \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\hat{T}} \right) \right]$$

$$B_2 \frac{\partial \hat{T}}{\partial \theta} = \frac{2}{\xi} \frac{\partial \hat{T}}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial \xi^2} + \delta \phi^2 y^n z^p \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\hat{T}} \right) \right]$$

$$\frac{\partial z}{\partial \theta} = y^n z^p \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\hat{T}} \right) \right]$$

$$\frac{\partial y}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \hat{T}}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = 0, \quad \forall \theta \quad y = 0 \quad \hat{T} = 1, \quad z = 1, \quad \forall \xi$$

donde

$$B_1 = \frac{K_v C_{A_b}^n C_{B_o}^{p-1} \epsilon_o r_o^2}{D_{eB}} ; \quad \phi = \left[\frac{r_o^2 K_v(T_o) C_{A_b}^{n-1} C_{B_o}^p}{D_e} \right]^{1/2}$$

$$B_2 = \frac{b \rho_s C_{p_s} K_v C_{A_b}^n C_{B_o}^{p-1} \epsilon_o r_o^2}{k_e} ; \quad y = \frac{C_{A_b}}{C_{A_o}} ; \quad z = \frac{C_B}{C_{B_o}} ; \quad \hat{T} = \frac{T}{T_o}$$

$$\delta = \frac{(\Delta H) D_{eB} Y_{A_b}}{k_e T_b} ; \quad \theta = b K_v(T_o) C_{A_b}^n C_{B_o}^{p-1} t ; \quad \gamma = \frac{E_a}{RT_o}$$

No es posible obtener soluciones analíticas para este conjunto de ecuaciones, para valores arbitrarios de n y p aún en condiciones isotérmicas, excepto para ciertos casos.

Los perfiles de concentración del reactivo gaseoso en el sólido dependen del valor del módulo de Thiele ϕ . En la Figura II.2 se representan los mismos para distintos valores de ϕ .

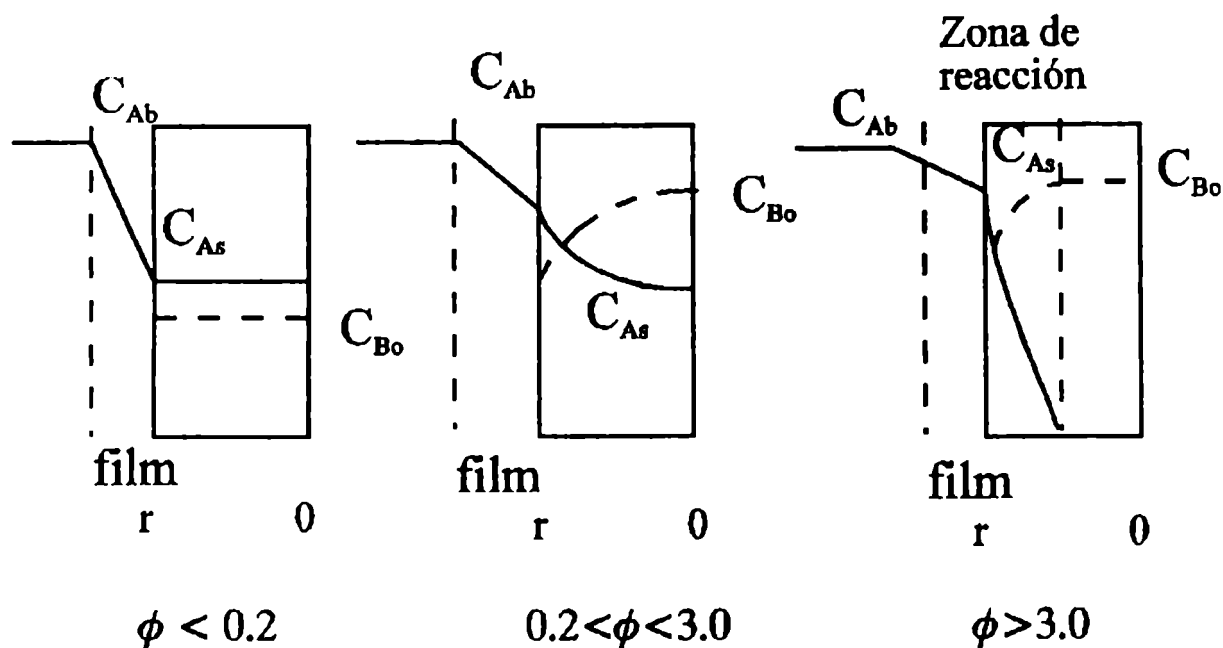


Figura II.2. Perfiles de concentración del gas y del sólido reactivo, para el modelo volumétrico.

Se pueden identificar tres regímenes:

a) Si el módulo de Thiele (ϕ) es menor que 0.2, la concentración de A es uniforme en todo el sólido; las ecuaciones de conservación para el gas y el sólido se desacoplan. Para $n = 1$ y $n = 0$, la relación entre la conversión y el tiempo adimensional puede obtenerse fácilmente y está dada por:

$$\begin{aligned}
 x &= 1 - \exp(-\theta) \text{ para } n=1 \\
 x &= \theta \text{ para } n=0
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

b) Para valores de ϕ entre 0.2 y 3, los perfiles de concentración no son uniformes y los balances de masa para ambos reactivos deben resolverse simultáneamente, en forma numérica, para obtener la relación entre la conversión y el tiempo. Cuando se supone que el orden respecto de la concentración del gas es unitario ($n = 1$) y se cumplen las condiciones de estado pseudo estacionario (King y Jones, 1979), es posible transformar el

sistema de ecuaciones diferenciales no lineales con condiciones de borde de primera especie en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, mediante la transformación de Legendre; ésta fue introducida en forma independiente por Del Borghi y col.(1976) y Dudukovič y Lamba (1976, 1978) y está dada por la siguiente ecuación:

$$Y = \int_0^{\theta} y \, d\theta \quad (4)$$

donde Y representa la concentración acumulativa de gas reactivo. Algunas combinaciones de n y p permiten obtener soluciones analíticas aproximadas.

c) Si el módulo de Thiele es mayor que 3, la reacción ocurre en una zona de espesor finito, en la cual la concentración del gas reactivo A cae a cero hacia el centro del pellet. El modelo se reduce, entonces, al modelo de zona finita de reacción propuesto por Bowen y Chen (1969) y que es conceptualmente similar al propuesto por Tudose (1970) o Mantri (1976). A medida que el módulo de Thiele aumenta, el espesor de la zona disminuye y el modelo se aproxima al del núcleo sin reaccionar.

Algunos de los análisis presentados en la literatura para distintos valores de n y p se detallan a continuación.

1er. Análisis: n = 1 y p = 0

Las ecuaciones del sistema se desacoplan obteniéndose, para bajos valores del módulo de Thiele, una velocidad de reacción constante. Si el módulo es mayor que 3, se forma una segunda zona de producto cerca de la superficie, en la cual no hay más reacción, que genera un período de velocidad decreciente. Este comportamiento es similar al postulado por la teoría clásica para la velocidad de secado. Los perfiles de concentración en ambos períodos se esquematizan en la Figura II.3. En este caso, el modelo se conoce como modelo de las dos zonas, en contraste con el modelo del núcleo sin reaccionar, en el que también existen dos zonas pero restringiéndose la reacción a la interfase entre ambas. Este caso fue estudiado, entre otros, por Ausman y

Watson (1962), Ishida y Wen (1968), Dudukovič y Lamba (1976, 1978) y Xu y Hoffmann (1989).

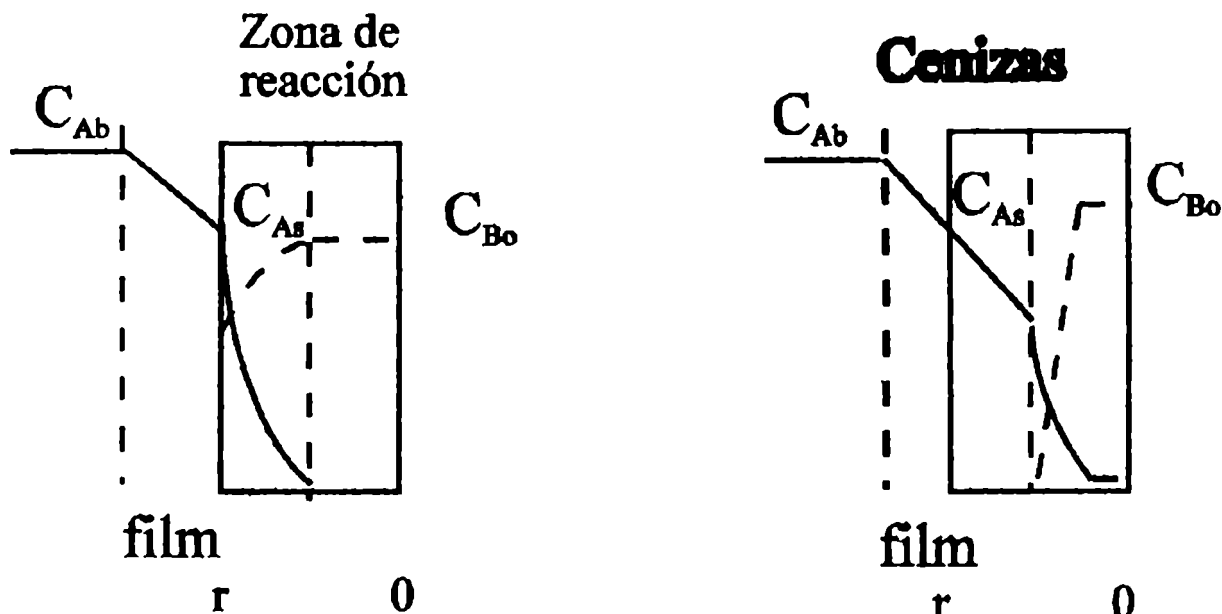


Figura II.3. Perfiles de concentración del gas y del sólido reactivo para el modelo de las dos zonas.

2do. Análisis: $n = 1$ y $p = 1$

Las ecuaciones de masa están acopladas y requieren ser resueltas numéricamente. Utilizando la transformación de Legendre, el esfuerzo computacional se reduce considerablemente. Dado que el orden con respecto a la concentración del sólido reactivo es uno, la concentración del sólido no se agota en ningún punto interior del mismo antes de llegar a la conversión completa y, en consecuencia, no es necesario considerar la formación de zonas distintas en el sólido. Entre los autores que resolvieron este problema se puede citar a Dudukovič y Lamba (1978) Ramachandran y Kulkarni (1980) y Xu y Hoffmann (1989).

3er. Análisis: $n = 0$ y $p = 1$

Cuando el reactivo gaseoso está fuertemente adsorbido sobre la superficie del sólido, el orden de reacción con respecto al gas puede ser cero. Dudukovič y Lamba (1978 b) estudiaron detalladamente este caso y definieron un módulo de Thiele crítico. Para valores del módulo de Thiele inferiores al crítico,

la concentración del reactivo gaseoso es finita en todos los puntos interiores al sólido. La relación conversión-tiempo está dada por:

$$x = 1 - \exp(-\theta) \quad (5)$$

En cambio, si el módulo de Thiele es mayor que el valor crítico, la concentración del gas cae a cero en alguna posición en el interior del sólido y la reacción ocurre sólo en una zona restringida del mismo. Se genera, nuevamente, un modelo de dos zonas y la posición de la interfase cambia con el tiempo. Si el módulo de Thiele no supera el valor crítico, la concentración del gas será finita en todos los puntos y para toda la reacción. Este caso también ha sido analizado por Xu y Hoffmann (1989).

Las definiciones del módulo de Thiele y tiempo adimensional para el modelo de las dos zonas, el modelo de orden de reacción cero respecto al gas y el modelo de reacción de segundo orden se detallan en la Tabla II.3. Las diferencias entre los modelos no son muy significativas cuando se representa la conversión en función del tiempo adimensional. No obstante, la definición del tiempo adimensional es diferente para cada modelo como se indica en la Tabla II.3. Las diferencias en los modelos son más pronunciadas para conversiones altas, ya que para $n=0$ la conversión completa se alcanza en un tiempo finito mientras que para $n=1$ no ocurre así.

TABLA II.3 PARAMETROS QUE CARACTERIZAN AL MODELO VOLUMETRICO PARA DISTINTOS ORDENES DE REACCION.

MODELO	n	p	ϕ	θ
MODELO DE DOS ZONAS	1	0	$r_o (K_v / D_{eB})^{1/2}$	$\frac{\sqrt{K_v C_{Ab}} t}{C_{Bn}}$
MODELO DE REACCION DE ORDEN PARA EL GAS	0	1	$r_o (K_v C_{Bs} / D_{eA} D_{eB})^{1/2}$	$\sqrt{K_v} t$
MODELO DE REACCION DE ORDEN DOS	1	1	$r_o (K_v C_{Bs} / D_{eB})^{1/2}$	$\sqrt{K_v C_{Ab}} t$

4to. Análisis: $n=0$, $p=0$

En este caso, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de ambos reactivos, del gas y del sólido. Ramachandran y Doraiswamy (1982), obtuvieron una relación lineal entre la conversión y el tiempo adimensional cuando no existen resistencias difusionales. Cuando éstas son significativas, la zona de reacción queda restringida o "congelada" en una posición cerca de la interfase hasta que el sólido se convierte totalmente en la misma. La reacción continúa luego en la posición adyacente hasta que todo el sólido se ha agotado. Este modelo se denomina de zonas de reacción escalonadas. El mismo considera, entonces, una zona de cierto espesor dentro del pellet, a la cual le corresponde una determinada profundidad de penetración del reactivo gaseoso que depende significativamente del valor del módulo de Thiele. Para altos valores del mismo, el espesor de la zona es pequeño y, eventualmente, se reduce a una interfase bien definida conforme $\phi \rightarrow \infty$. Para valores finitos del módulo de Thiele, se forma una zona de espesor apreciable y se hace necesario resolver la ecuación que gobierna la difusión del reactivo gaseoso dentro de la zona de reacción. Esta zona está caracterizada por una velocidad de reacción constante debido a que la misma es independiente de la concentración de reactivos. La reacción continúa hasta que se agota todo el sólido.

Modelo de zonas de reacción finitas

La postulación de zonas de reacción, descrita anteriormente, ha conducido al desarrollo de modelos más generales (Bowen y Cheng 1969, Mantri y col. 1976), en los que el espesor de las mismas varía desde cero, similarmente al modelo de núcleo sin reaccionar, hasta alcanzar las dimensiones del pellet, como ocurre en el modelo volumétrico. Una representación esquemática del modelo de tres zonas propuesto por Mantri y col. (1976) se presenta en la Figura II.4. Este predice que el espesor de la zona de reacción es del orden de la inversa del valor del módulo de Thiele, $(1/\phi)$ para reacciones de primer orden. Do (1982) llevó a cabo un análisis más general extendiendo el análisis de Mantri para orden respecto del gas (n) variable y predijo que el espesor de la zona de reacción es del orden de $(\phi)^{-2/n+1}$.

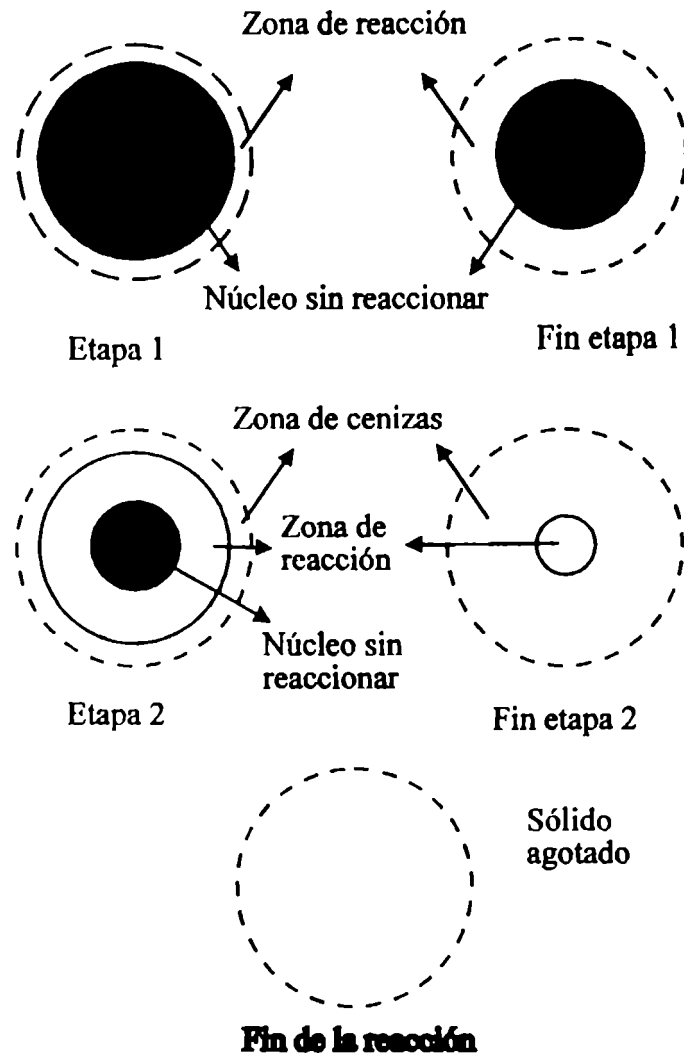


Figura II.4. Representación esquemática del modelo de las tres zonas.

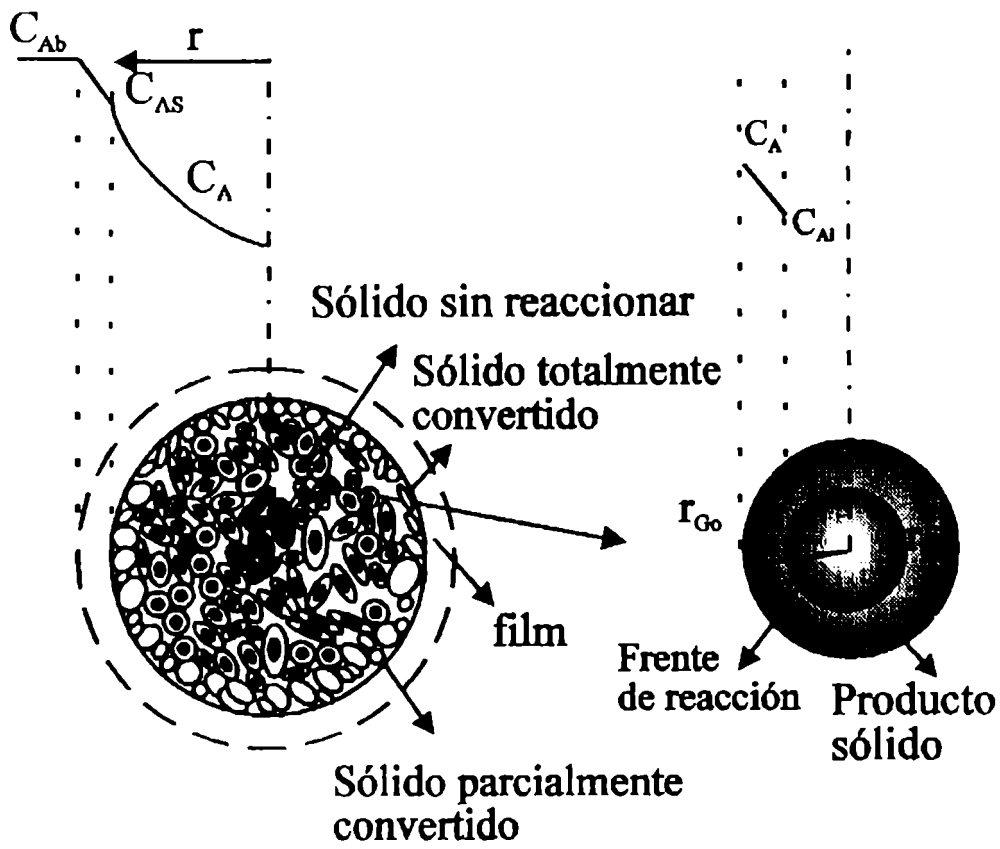
Se han presentado otros trabajos para la resolución del modelo volumétrico con órdenes variables o que siguen una ecuación cinética distinta a la de la ley de la potencia. Un método propuesto para la resolución analítica de un sistema sólido reactivo-gas considerando dependencia arbitraria de la velocidad de reacción con las concentraciones del gas y del sólido fue propuesto por Ramachandran (1983). Xu y Hoffmann (1989) presentaron un análisis de este modelo que permite considerar variable la difusividad y la temperatura dentro del pellet, orden respecto del sólido reactivo variable y unitario

con respecto al gas reactivo

Para una cinética tipo L-H, Erk y Dudukovič (1983) encontraron un fenómeno de autoinhibición de la velocidad de reacción y muestran el efecto de la "manzana podrida". Se denomina así porque la reacción comienza dentro de la partícula y progresa hacia afuera. El modelo se resuelve por técnicas de colocaciones ortogonales.

II.2.3.3. Modelo de partícula-pellet o modelo de granos

Este modelo considera al sólido como un conjunto de pequeñas partículas o granos no porosos de igual tamaño que reaccionan de acuerdo al modelo del núcleo sin reaccionar. Los espacios entre los granos constituyen la red porosa a través de la cual debe difundir el reactivo gaseoso. Con el transcurso de la reacción, se forma una capa de producto alrededor de cada grano y, por lo tanto, ésta resulta en una resistencia adicional a la transferencia de materia. Este modelo fue desarrollado en una serie de trabajos por Skekely y col. (1976). Un esquema de este modelo se puede apreciar en la Figura II.5.



Esquema del pellet
parcialmente convertido

Esquema del grano
parcialmente convertido

Figura II.5. Esquema del modelo de granos. A la derecha una vista de un grano sólido que presenta una conversión parcial.

La formulación matemática del modelo involucra considerar, en primer término, la velocidad de reacción de los granos y luego su incorporación en el balance de materia del reactivo gaseoso en la red porosa del pellet.

TABLA II.4 ECUACIONES DE CONSERVACION EN EL MODELO DE GRANOS, PARA GEOMETRIA ESFERICA.

$$B_1^1 \frac{\partial Y}{\partial \theta} - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right) - \phi^2 K_G Y \hat{r}_G^2$$

$$B_2^2 \frac{\partial \hat{T}}{\partial \theta} = \frac{2}{\xi} \frac{\partial \hat{T}}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial \xi^2} + \delta \phi^2 K_G Y \hat{r}_G^2$$

$$\frac{\partial \hat{r}_G}{\partial \theta} = K_G Y ; D_{aG} = \frac{k_{ms} r_{Go}}{D_{eG}} ; \hat{r}_G = \frac{r_G}{r_{Go}}$$

$$K_G = \frac{\exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{T} \right) \right]}{1 + D_{aG} \hat{r}_G \left(1 - \hat{r}_G \right) \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{T} \right) \right]}$$

$$B_1^1 = \frac{b K_s C_{Ab} M_B \epsilon r_o^2}{D_e \rho_B r_{Go}} ; B_2^2 = \frac{b \rho_s C p_s K_s C_{Ab} M_B r_o^2}{k_e R_{Go}} ;$$

$$\delta = \frac{(\Delta H) D_e C_{Ab}}{k_e T_b} ; \phi = r_o \left(\frac{3(1-\epsilon) K_s}{D_e r_{Go}} \right)^{1/2} ;$$

$$\theta = \frac{b M_B C_{Ab} K_s t}{\rho_B r_{Go}} ; x = 1 - 3 \int_0^1 \hat{r}_G^3 \xi^2 d\xi$$

Las condiciones de borde son las mismas que las presentadas en el modelo volumétrico; la solución de las ecuaciones para la conversión, en el caso isotérmico, está dada por la funcionalidad de $x = f(\phi, Da, Bi, t)$. Las ecuaciones deben resolverse para todos los granos; el número de éstos por unidad de volumen de pellet es $3(1-\epsilon)/4 \pi R_{Go}^3$. Para obtener la conversión en función de estos parámetros, es necesario resolver numéricamente las ecuaciones. Calvelo y Smith (1970) llevaron a cabo esta resolución para una reacción de primer orden.

Sohn y Szekely (1972a) propusieron un modelo general

considerando para el pellet y los granos geometría plana o esférica y que las resistencias difusionales en cada grano son despreciables. Posteriormente, ampliaron el análisis a otras geometrías (Szekely y col., 1976) y encontraron dos tendencias respecto al comportamiento asintótico del sistema, para pellets y granos de geometría esférica :

a) Control químico ($\phi \rightarrow 0$)

La concentración dentro del pellet es uniforme y todos los granos están expuestos a la misma concentración de gas. Para $Bi_m \rightarrow 0$, la relación entre la conversión y el tiempo está dada por:

$$\theta - g(x) = 1 - \sqrt[3]{1 - x} \quad (6)$$

b) Control difusivo ($\phi \rightarrow \infty$)

Se puede distinguir en el pellet zonas bien definidas, las que han reaccionado y las que permanecen sin reaccionar; el comportamiento es similar al modelo del núcleo sin reaccionar:

$$\frac{18 \theta}{\phi^2} = p(x) = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \quad (7)$$

Para valores intermedios del módulo de Thiele, la solución aproximada hallada para la conversión está dada por:

$$\theta = g(x) = \frac{\phi^2}{18} \left(p(x) + \frac{2x}{Bi_m} \right) \quad (8)$$

Szekely y Evans (1971 a,b) y Calvelo y Smith (1978) presentaron un análisis del modelo de partícula-pellet para reacción de primer orden y régimen isotermico. Evans y Ranade (1980) propusieron una solución analítica aproximada. Sohn y Szekely (1973 a,b) examinaron este modelo considerando una cinética tipo Hougen y Watson, mientras que Szekely y Propster (1975) generalizaron el modelo incluyendo una distribución de tamaños de granos.

Kulkarni y Doraiswamy (1986) analizaron las situaciones límites permitidas en el marco de este modelo considerando las etapas que ocurren en los granos, la reacción en la interfase y la difusión en la capa de producto sólido formado alrededor de cada grano, y la difusión del gas reactivo y de los productos gaseosos dentro del pellet. Cuando los procesos dentro del grano son los controlantes, el pellet se comporta globalmente de acuerdo al modelo volumétrico mientras que en los granos individuales, el control puede ser químico o de difusión en las cenizas. Desde el punto de vista de los procesos controlantes en los granos, la relación conversión versus tiempo será independiente de las dimensiones del pellet. El aumento de éstas produce un incremento en la resistencia difusional a través del pellet, que eventualmente puede pasar a ser la controlante. Cuando la conversión de los granos se halle en una etapa avanzada, todo el pellet se comportará de acuerdo al modelo del núcleo sin reaccionar con control por difusión en la capa de cenizas y la velocidad de la reacción dependerá del radio del pellet.

Para situaciones intermedias en que las resistencias en los granos y en el pellet son importantes o del mismo orden de magnitud el comportamiento del pellet quedará restringido entre dos casos límites, correspondientes al modelo del núcleo sin reaccionar con control químico y en las cenizas. Este modelo es útil en casos en que los pellets se forman por compactación de partículas de tamaños pequeños. En cambio, para la mayoría de los minerales, resulta necesario suponer un tamaño de grano para su aplicación. Este modelo tampoco permite explicar la forma sigmoidea de las curvas conversión-tiempo encontradas experimentalmente y la disminución de la pendiente de las mismas para altas conversiones.

II.2.3.4 Formulación de un modelo básico general.

Prasannan y col. (1986) propusieron una generalización de los distintos modelos presentados en los ítems anteriores a través de una formulación matemática general para este tipo de problemas. Con este fin, consideran el modelo volumétrico y

expresan los balances en función de la conversión en lugar de la concentración, para sistema isotérmico y orden de reacción unitario con respecto al gas reactivo:

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(h(x) \xi^v \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) = \phi^2 \frac{\partial x}{\partial \theta} \quad (9)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} = \frac{y}{f(x)} \quad (10)$$

donde

$$\phi^2 = r_{\text{eq}}^2 \frac{K_v C_{\lambda_0}^{n-1}}{D_e} \quad (11)$$

$$h(x) = \frac{D_e}{D_{e_0}} \quad (12)$$

Reordenando e integrando la ecuación (11) se llega a :

$$\int_0^\theta y d\theta = \int_0^x f(x) dx = Y \quad (13)$$

que es la transformación de Legendre. Reemplazando por la ecuación (13) en la ecuación (10) y reordenando, se llega a la siguiente expresión:

$$f(x) \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + v \frac{f(x)}{\xi} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial f(x)}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 - k(x) = 0 \quad (14)$$

donde v es el factor geométrico ($v = 0, 1, 2$ para geometría plana, cilíndrica y esférica, respectivamente) y las funciones

$f(x)$ y $k(x)$ varían según el modelo a considerar. En la Tabla II.5., se presentan las expresiones $f(x)$ para los modelos volumétrico, de granos, de granos con cambios estructurales y de nucleación.

TABLA II.5 EXPRESIONES DE $f(x)$ PARA DIFERENTES MODELOS SOLIDO REACTIVO-GAS.

Función $f(x)$	Modelo de reacción
$(1-x)^{-p}$	Volumétrico
$-1 - [(1-x)^{1/3} + (1-x)^{2/3}] / Bi_s$	Modelo de granos
$-1 - \frac{[(1-x)^{1/3}]}{Bi_s} + \frac{(1-x)^{2/3}}{[Bi_s(Z_v + (1-Z_v)(1-x))]^{1/3}}$	Modelo de granos con cambios estructurales
$\frac{1}{p} \frac{1}{(1-x)} \ln \left \frac{1}{1-x} \right ^{(1-p)/p}$	Modelo de nucleación

II.2.4. Modelos que involucran variaciones de los parámetros texturales o de transporte.

Los modelos básicos analizados anteriormente no consideran los cambios estructurales que pueden producirse en el sólido durante el transcurso de la reacción y que deben tenerse en cuenta a fin de formular un modelo adecuado. Los principales cambios estructurales se deben a la reacción química y al sinterizado. El volumen molar de los productos suele ser distinto al de los reactivos y conduce a cambios de la porosidad durante la reacción. En este sentido, se han propuesto algunos modelos que se presentan a continuación.

II.2.4.1. Modelo del núcleo sin reaccionar modificado.

Shen y Smith (1963) analizaron sistemas sólido reactivo-gas con porosidad variable, en base al modelo del núcleo sin reaccionar, considerando la variación del tamaño del pellet con el transcurso de la reacción. El cambio de volumen producido en la partícula se tuvo en cuenta mediante la introducción en el balance de materia del parámetro Z_v , la relación entre el volumen molar de sólido producto y reactivo, definido como:

$$Z_v = \frac{b PM_Q \rho_B}{q PM_B \rho_Q} \quad (15)$$

El tiempo requerido para alcanzar una dada conversión no se modifica cuando la reacción está controlada por la etapa química. Cuando la difusión en la película de gas estanca ejerce el control, el tiempo para alcanzar una dada conversión se obtiene igualando las velocidades de transferencia de materia y de desplazamiento de la interfase; el coeficiente de transferencia de materia se evalúa para cualquier tiempo y partículas pequeñas, de acuerdo a:

$$k_g = \frac{k_{g0} r_0}{r} \quad (16)$$

La solución para régimen controlante en la película de gas estanca es la siguiente:

$$\frac{3b(Z_v-1)k_{g0}C_{Ab}r_0PM_B t}{\rho_B Z_v^{1/3}} = \frac{2}{3} Z_v^{2/3} - [r_0^3 + (Z_v-1)r_i^3]^{2/3} \quad (17)$$

Cuando la difusión a través de la capa de cenizas es la etapa controlante; la relación conversión-tiempo está dada por:

$$\frac{6bD_{e0}C_{Ab}M_B t}{\rho_B r_0^2} = 3 \left[\frac{Z_v (Z_v + (1-Z_v)(1-x)^{2/3})}{Z_v - 1} - (1-x)^{2/3} \right] \quad (18)$$

Rehmat y Saxena (1977) extendieron este modelo para régimen

no isotérmico.

Otros autores, Beveridge (1968), Gower (1971) y Sohn (1980), incorporaron los efectos del flujo global al modelo del núcleo sin reaccionar para reacciones con cambio de volumen. Las ecuaciones de conservación de masa incluyen en este caso un término que tiene en cuenta el cambio de la concentración de la corriente principal de gas, en forma análoga al planteo para los sistemas catalíticos, las que se detallan, en forma adimensional, en la Tabla II.6. Las relaciones conversión-tiempo (Tabla II.6) consideran la ausencia o presencia de resistencias difusionales. En ciertas situaciones, la presencia de efectos estructurales y la naturaleza transiente inherente a estos sistemas de reacción producen alteraciones en el régimen controlante.

TABLA II.6 MODELO DEL NUCLEO SIN REACCIONAR MODIFICADO CONSIDERANDO EL EFECTO DEL FLUJO GLOBAL.

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{1}{1+\omega y} \right) = 0$$

$$\xi = 1, y = 1; \xi = \xi_i, \frac{\partial y}{\partial \xi} = 2(\nu+1)\phi^2 y(1+\omega y)$$

donde

$$\omega = \left(\frac{q}{a} - 1 \right) C_{Ab}, \quad \phi^2 = \frac{K_v V_{par}}{2 S_{par} D_e}$$

$$\frac{d\xi}{d\theta} = y_s, \quad \theta = \frac{K_v t C_{Ab}}{\rho_B} \frac{A_{par}}{(\nu+1) V_{par}}$$

y θ se relaciona con x por medio de

$$x = 1 - \left(\frac{\xi}{\xi_s} \right)^{\nu+1}$$

cuando no hay transferencia de materia externa

$$\frac{\ln(1+\omega)}{\omega} \frac{\theta}{\phi^2} = 1 - \frac{(\nu+1)(1-x)^{\frac{2}{\nu+1}} - 2(1-x)}{\nu-1} = p(x)$$

$$\theta = 1 - (1-x)^{\frac{1}{\nu+1}} + \phi^2 \frac{\omega}{\ln(1+\omega)} p(x) + \frac{2(1+\omega)}{Bi_m} x$$

resistencia a la transferencia de materia en la película de gas estanca

Turkdogan y col. (1973) examinaron el efecto de los gradientes de presión; obtuvieron soluciones numéricas detalladas que resultan debido al flujo tipo Knudsen en la capa de producto con poros pequeños y a la diferente difusividad para el gas reactivo respecto del producto.

II.2.4.2 Modelo volumétrico modificado.

Se supone que la porosidad del sólido puede cambiar con la conversión local de éste, de acuerdo a alguna relación empírica. Además, se relaciona la variación de la difusividad con el cambio de porosidad mediante distintas ecuaciones empíricas propuestas

en la literatura (Wakao y Smith (1962), Calvelo y Cunningham, (1970), Wen (1968), Fan y col. (1977)). Considerando el modelo de Fan y col. (1977), para la expresión de la variación de la difusividad efectiva, este modelo predice curvas conversión-tiempo sigmoideas.

Gidaspow y col.(1976) analizaron el efecto de los cambios estructurales cuando la relación entre el volumen molar de sólido reactivo y sólido producto es distinta de uno ($Z_v \neq 1$).

Xu y Hoffman (1989) introdujeron una solución del modelo volumétrico que permite considerar cambios estructurales entre otros efectos. Aplicando el método de colocaciones ortogonales, resolvieron el conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no lineales con frontera móvil y las condiciones de borde del tercer tipo, para distintas condiciones operativas, y también para régimen no isotérmico.

II.2.4.3 Modelo de partícula-pellet o de granos modificado.

Kimura y col.(1981) propusieron un modelo de granos variables introduciendo un parámetro adicional al tamaño medio de los granos, la varianza de la distribución. La expresión obtenida para varianza nula concuerda con la correspondiente al modelo de granos uniforme.

Una solución, analítica aproximada para el modelo de granos de tamaño variable con cambios estructurales fue obtenida por Garza-Garza y Dudukovič (1982a). Las predicciones del modelo indican que la velocidad de reacción puede presentar un máximo para valores intermedios de conversión. Si Z_v es mayor que la unidad, el modelo predice un cierre de los poros y, a partir de ese momento, el sistema de reacción se comporta de acuerdo al modelo del núcleo sin reaccionar modificado. Estos autores también resolvieron este modelo considerando solamente que el tamaño de granos es variable, utilizando elementos finitos como técnica de resolución (Garza-Garza y Dudukovič, 1982b).

II.2.5 Modelos que describen la estructura del sólido y/o su variación con el transcurso de la reacción.

Los modelos que se presentan a continuación se han desarro-

llado a fin de describir el comportamiento de una variedad de curvas de velocidad de reacción versus la conversión de sólidos con poros de distintas geometrías. En particular, se considera el crecimiento y la coalescencia de los poros dentro de la estructura, que originan un máximo en las curvas de velocidad de reacción-conversión.

II.2.5.1 Modelo de poro único.

Ramachandran y Smith (1977a) y Chrotowski y Georgakis (1978) propusieron modelos que focalizan la atención en las modificaciones que ocurren en un único poro con el transcurso de la reacción. Un esquema de este modelo se presenta en la Figura II.6. El mismo considera inicialmente un poro cilíndrico con un anillo concéntrico de sólido reactivo. Dependiendo de la relación entre los volúmenes molares de sólido producto y reactivo, Z_v , la reacción puede ocurrir con crecimiento ($Z_v < 1$), decrecimiento ($Z_v > 1$) o sin cambios ($Z_v = 1$) del tamaño del poro. Cuando se produce la oclusión del poro, el modelo predice una máxima conversión del sólido que está dada por:

$$x_{\max} = 1 - \frac{1 - \epsilon_0 \left(\frac{Z_v}{Z_v - 1} \right)}{1 - \epsilon_0} \quad Z_v > 1 \quad (20)$$

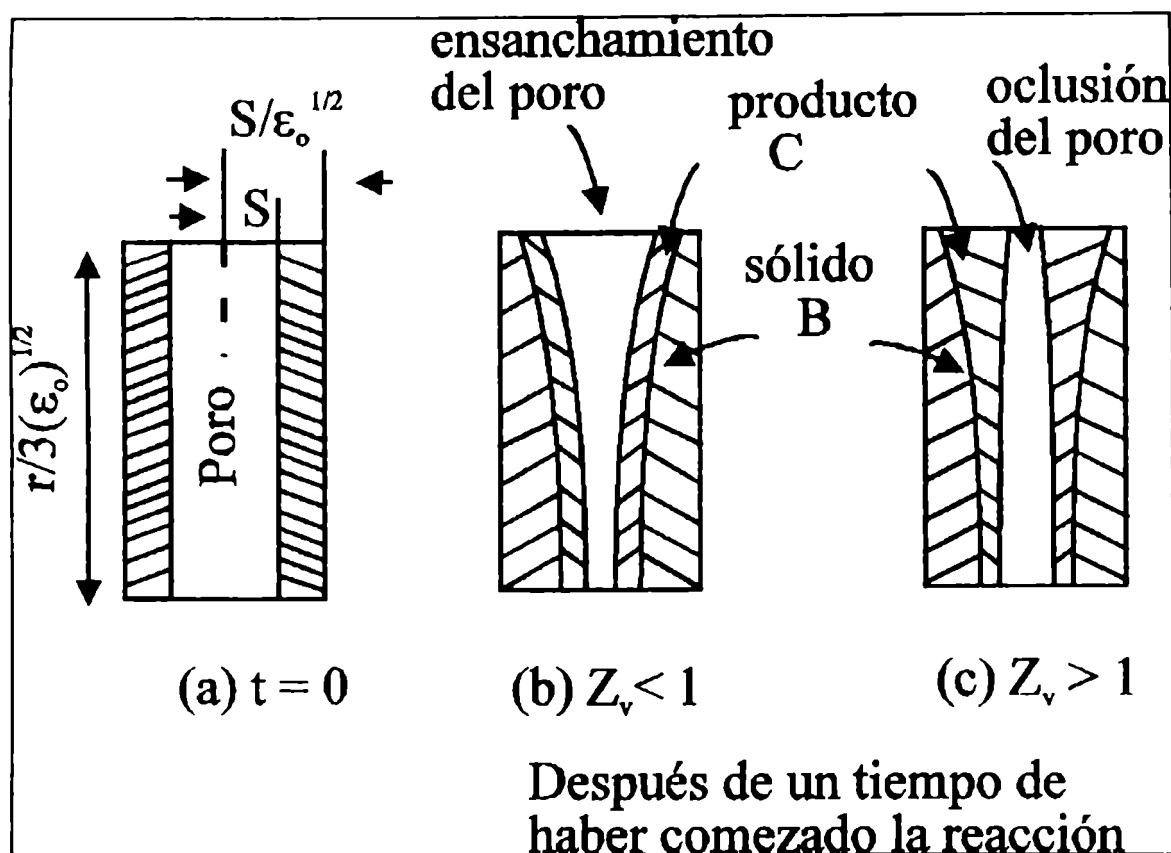


Figura II.6. Esquema del modelo de poro único.

Si bien el modelo de poro único predice una relación simple entre la conversión y el tiempo, requiere del conocimiento de las propiedades estructurales promedio del sólido. Este modelo se ha extendido a fin de considerar la difusión tipo Knudsen, los efectos del flujo global y la reversibilidad de la reacción química (Ulrichson y col., 1980). Un análisis asintótico del mismo fue llevado a cabo por Yortsos y Shankar (1983).

II.2.5.2 Modelo de poros distribuidos.

El modelo anterior, en su concepción más simple, no tiene en cuenta la distribución de tamaños de poros y las variaciones de las propiedades estructurales del sólido que se producen con el curso de la reacción. Se analizan a continuación, algunos modelos existentes en la literatura, que se denominan genéricamente de poros distribuidos; éstos son conceptualmente similares al modelo de poro único pero consideran la distribución

de tamaños de poros y su evolución.

Los modelos desarrollados por Christman y Edgar (1980 y 1983) describen al sólido reactivo como una esfera con una distribución de poros abiertos orientados al azar. El modelo utiliza una combinación de variables independientes del tiempo y la posición y sigue la evolución de la distribución de tamaños de poros empleando un balance poblacional. Los resultados de este balance se utilizan junto con el balance de masa del gas reactivo para obtener la velocidad de reacción y la conversión. Si bien este modelo tiene en cuenta el crecimiento y la desaparición de los poros considera nulo el efecto neto, es decir que la cantidad total de poros se conserva. La velocidad promedio de la reacción en una posición r , que se obtiene integrando la ecuación para un único poro sobre toda la distribución de tamaños de poros, y la difusividad efectiva promedio se incorporan en el balance de materia, obteniéndose:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left((r^2 D_{e\text{prom}}) \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = K_{\text{prom}} C_A \quad (20)$$

donde $D_{e\text{prom}}$ y K_{prom} son los valores promedios en la posición r , definidos como:

$$D_{e\text{prom}} = \frac{1}{r^2} \int_0^{\infty} \pi r_{p1}^2 \left(\frac{1}{D_A} + \frac{1}{D_K(r_{p1})} \right)^{-1} f(r_{p1}) dr_{p1} \quad (21)$$

$$K_{\text{prom}} = 2 K_s \int_0^{\infty} \frac{\pi r_{p1} f(r_{p1}) dr_{p1}}{1 + \frac{r_{p1}}{D_{eA}} K_s \ln \frac{r_{p1}}{r_{p2}}} \quad (22)$$

siendo r_{p1} y r_{p2} los radios del sólido reactivo y producto respectivamente, $f(r_{p1})$, la función que representa a la distribución de tamaños de poro y τ , la tortuosidad. Este modelo permite predecir la evolución de la estructura porosa con el tiempo y la posición.

II.2.5.3 Modelo con distribución de poros tipo árbol.

Este modelo postula que cada poro en un pellet alcanza la superficie del mismo como si fueran las ramas del tronco de un árbol; la superficie externa del pellet se supone como un número de agujeros (o poros). El modelo se desarrolla considerando cada poro y promediando sobre la distribución de tamaños de poros de la superficie para obtener el flujo promedio de reactivo gaseoso en la superficie; este último se relaciona con la conversión promedio del sólido.

Si bien este modelo no considera la variación de la superficie de reacción con el tiempo, se ha aplicado con éxito para interpretar datos de velocidad inicial de algunas reacciones.

II.2.5.4 Modelos de poros al azar.

Este modelo desarrollado por Bhatia y Perlmutter (1980 y 1981) tiene en cuenta la intersección de los poros con el transcurso de la reacción. El mismo supone que la superficie real de reacción del sólido reactivo está formada por un conjunto de superficies cilíndricas superpuestas que tienen una distribución de tamaños de poros al azar. En la Figura II.7 se presenta un esquema del modelo que muestra la capa de producto, que rodea los poros, formada en las diferentes etapas de la reacción.

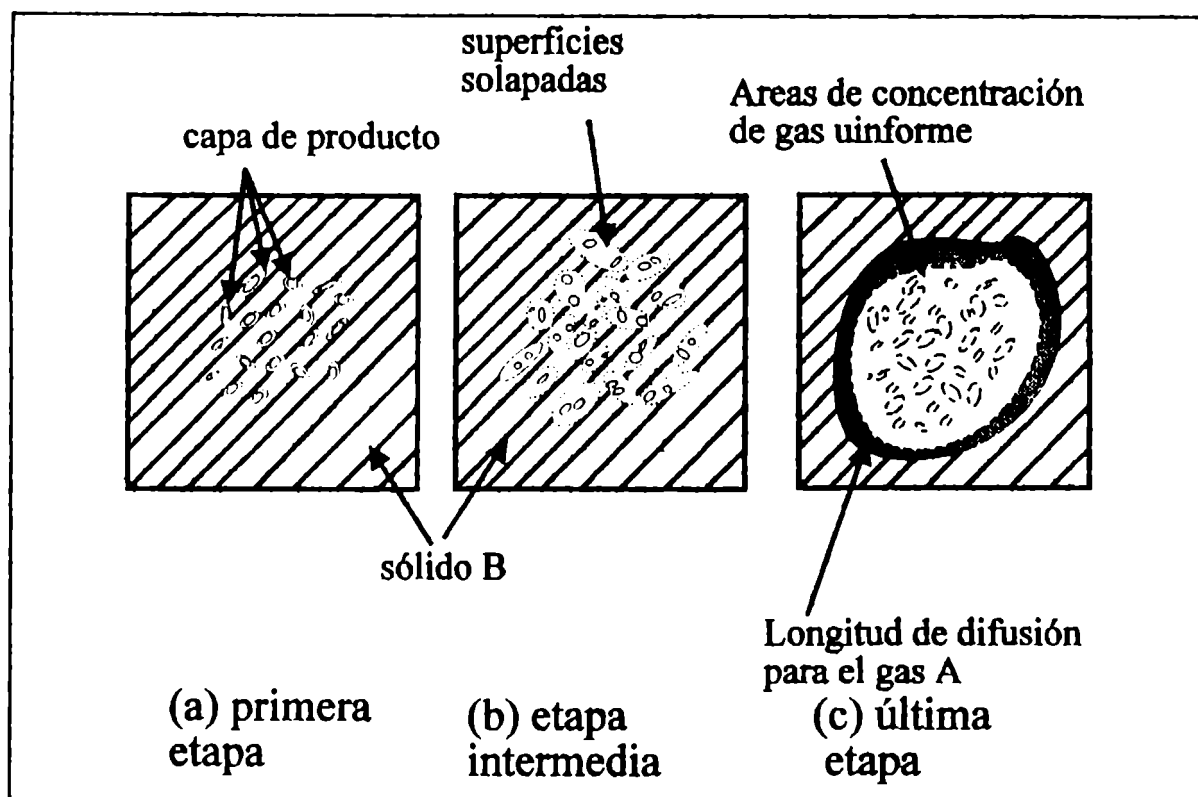


Figura II.7. Representación esquemática del modelo de poros al azar.

Este modelo calcula primero la superficie de reacción y luego la utiliza, conjuntamente con las propiedades texturales del sólido para obtener la relación conversión-tiempo. La ecuación para predecir esta relación, para control químico, es la siguiente:

$$x = 1 - \left(1 - \frac{\theta}{\sigma}\right)^3 \exp\left(-\theta\left(1 + \frac{\psi\theta}{4}\right)\right) \quad (23)$$

donde el tiempo adimensional, θ , está dado por:

$$\theta = \frac{K_o C_A^n S_o t}{1 - \epsilon_o} \quad (24)$$

ψ es un parámetro estructural definido por:

$$\psi = \frac{4 \pi L_o (1 - \epsilon_o)}{S_o^2} \quad (25)$$

el que involucra las características texturales iniciales del sólido; el parámetro σ se define según la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{r_0 S_0}{L \epsilon_0} \quad (26)$$

siendo S_0 y L_0 la superficie de reacción y la longitud total de poros por unidad de volumen a tiempo cero, respectivamente.

Este modelo también predice la conversión para la cual se alcanza la máxima superficie de reacción; para $\sigma \rightarrow \infty$, ésta se obtiene de acuerdo a:

$$x_{max} = 1 - \exp[-(2\psi) / 2\psi] \quad (27)$$

Este máximo existe para $2 \leq \psi < \infty$ y resulta en valores de $0 \leq x < 0.393$.

El parámetro estructural ψ generaliza este modelo en el sentido que para valores de $\psi = 0$, la ecuación (23) concuerda con la correspondiente al modelo volumétrico, con $n = 1$; en cambio, para $\psi = 1$, el modelo se aproxima al modelo de granos. Un resultado importante del modelo es que el orden de reacción con respecto al sólido está relacionado con la estructura porosa del mismo mediante el parámetro ψ y, en consecuencia, este modelo permite racionalizar el concepto de orden de reacción con respecto al sólido.

Se analizaron diferentes distribuciones para el parámetro ψ . En el caso más general, este parámetro se expresa como:

$$\psi = \frac{4 \pi \int_0^{\infty} g(r_p) dr_p}{2 \pi \int_0^{\infty} r_p g(r_p) dr_p} \quad (28)$$

Se analizaron varias distribuciones de tamaños de poro, bimodales, cuadradas, triangulares, lognormales y normales. Para una distribución uniforme, el parámetro ψ está dado por:

$$\psi = \frac{1}{\ln(1 - \epsilon_0)} \quad (29)$$

y se encontró que este tipo de distribución conduce a la menor reactividad, en concordancia con el modelo propuesto por Tseng y Edgar (1989). En cambio, para una distribución bimodal, la estructura es óptima y se alcanza la máxima reactividad.

Bhatia y Perlmutter (1981b) extendieron este modelo para el caso de control por difusión en la capa de cenizas; la expresión derivada para la velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{y(1-x)(1 - \psi \ln(1-x))^{1/2}}{\left(1 + \frac{\beta Z_v}{\psi} [(1 - \psi \ln(1-x))^{1/2} - 1]\right)} \quad (30)$$

El parámetro β en esta ecuación caracteriza la resistencia difusional al flujo de las especies gaseosas en la capa de producto.

Posteriormente se llevó a cabo la generalización del modelo considerando las superficies de poros y de reacción móviles (Bhatia y Perlmutter, 1983); cuando las resistencias intrapartícula y en película son despreciables, la relación conversión-tiempo se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$\theta = \int_0^{x_1} \frac{dx_1}{S(x_1)} + \frac{\beta}{2} \int_0^x \int_0^{x_1} \left(\frac{1}{S(x)^2} + \frac{Z_v - 1}{S_p(x)^2} \right) dx dx_1 \quad (31)$$

donde S y S_p son las áreas superficiales adimensionales de la reacción y de los poros, respectivamente; éstas pueden evaluarse de acuerdo a los diferentes modelos. Por ejemplo, para el modelo de granos, se tiene que:

$$S(x) = (1 - x) \quad (32)$$

$$S_p(x) = [1 + (Z_v - 1)x] \quad (33)$$

mientras que para el modelo de poros al azar, estas áreas están dadas por:

$$S(x) = (1-x) \sqrt{1 - \psi \ln(1-x)} \quad (34)$$

$$S_p(x) = (1 + (z_v - 1)x) \sqrt{1 - \psi \ln(1 + (z_v - 1)x)} \quad (35)$$

Reemplazando $S(x)$ y $S_p(x)$ en la ecuación (31) e integrando con respecto a la conversión, se obtiene la relación conversión-tiempo.

II.2.5.4.a. Aplicación de la ley de tiempos aditivos al modelo de poros al azar.

En un análisis sobre reacciones sólido reactivo-gas, Sohn y Chaubal (1986) propusieron aplicar la ley de los tiempos aditivos para condiciones isotérmicas:

tiempo requerido para alcanzar una dada conver- sión.	=	tiempo requerido para alcanzar la conversión en control químico	+	tiempo requerido para alcanzar la conversión en control difusivo.
--	---	---	---	--

La expresión anterior se refiere a control químico cuando las resistencias difusionales intraparticulares son despreciables y a control difusivo cuando éstas son significativas.

El análisis resulta en un conjunto de ecuaciones relativamente simples, que conducen a soluciones aproximadas reduciendo, en gran medida, la necesidad de obtener soluciones numéricas. Estos autores presentaron los resultados que surgen de aplicar la ley de tiempos aditivos al modelo de Bhatia y Perlmutter (1981) y los compararon con la solución obtenida para este modelo mediante la aplicación de colocaciones ortogonales (Ramachandran y Kulkarni, 1980). Para el modelo de poros al azar, las soluciones ajustan bien para valores del módulo de Thiele entre 3 y 5; el máximo error obtenido para módulo de Thiele igual a 1 es del 15%. Las soluciones aproximadas obtenidas por la técnica de colocaciones ortogonales y la ley de los tiempos aditivos se compararon con las soluciones exactas. Para control químico, las soluciones aproximadas concuerdan con las exactas. Cuando la difusión intrapartícula es la dominante, la solución obtenida

mediante la ley de los tiempos aditivos se aproxima a la solución exacta, mientras que la solución para un punto de colocación, se desvía considerablemente. Más aún, la solución para un punto de colocación es implícita en ambos, la conversión y el tiempo, y debe resolverse numéricamente.

Matemáticamente, la ley de adición de los tiempos de reacción se expresa como:

$$\theta = \theta(\lambda \rightarrow 0) + \theta(\lambda \rightarrow \infty) \quad (36)$$

donde

$$\theta(\lambda \rightarrow \infty) = \lambda^2 \left(p_v(x) \cdot \frac{2x}{Bi_m} \right) \quad (37)$$

La función $p_v(x)$ depende de la geometría; para geometrías plana, cilíndrica y esférica la misma está dada, respectivamente, por:

$$p_v(x) = x^2 \quad v = 0 \quad (38)$$

$$p_v(x) = x + (1-x) \ln(1-x) \quad v = 1 \quad (39)$$

$$p_v(x) = x^3 + (1-x)^{2/3} + 2(1-x) \quad v = 2 \quad (40)$$

El módulo de reacción se define como:

$$\lambda = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{\epsilon_o \rho_B v K_v}{2 b D_o} \left(1 + \frac{1}{K} \right)} \quad (41)$$

De acuerdo al modelo de poros al azar el tiempo correspondiente a control químico está dado por la siguiente expresión:

$$\theta(\lambda \rightarrow 0) = \left(\sqrt{\frac{\beta Z_v}{\psi} \left(\frac{1}{\psi} \ln(1-x) \right)} + \frac{1}{\sqrt{\beta Z_v}} \frac{\sqrt{\beta Z_v}}{\psi} \right)^2 \frac{1}{\beta Z_v} \quad (42)$$

mientras que en condiciones de control difusivo y para geometría

esférica, la ecuación correspondiente al tiempo es la siguiente:

$$\theta(\lambda \rightarrow \infty) = \frac{\phi^2}{6(1-\epsilon_0)} \left(\int_0^x \frac{p_2(x) dx}{\left(1 - \frac{(Z_v - 1)(1 - \epsilon_0)x}{\epsilon_0}\right)} + \frac{2}{Bi_m} \right) \quad (43)$$

El módulo de Thiele (ϕ) y el de reacción λ se relacionan según:

$$\phi^2 = 6 \lambda^2 \quad (44)$$

Para el modelo de poros al azar y un punto de colocación las ecuaciones son:

$$\ln \left(\frac{1-x}{\omega_1(1+v)} + \frac{\omega_2 \exp(\theta)}{\omega_1} \right) + \theta = \frac{\phi^2}{B_{12}} \left(1 - \frac{(1-x)}{\omega_1(1+v)} + \frac{\omega_2 \exp(\theta)}{\omega_1} \right) \quad (45)$$

La solución equivalente utilizando la ley de tiempos aditivos de reacción es:

$$\theta = g(x) + \lambda^2 p_2(x) \quad (46)$$

y

$$g(x) = \ln(1-x) \quad (47)$$

Para cada tiempo se calcula la conversión del conjunto de ecuaciones. Se pueden entonces ajustar los datos experimentales variando el módulo de reacción. Los parámetros w_1 , w_2 son los pesos y coeficientes que provienen de la aplicación del método de colocaciones y v es el factor geométrico, $v = 0, 1, 2$ para placas, cilindros o esferas, respectivamente. B_{12} es una constante de colocación.

II.2.6. Modelos específicos de gasificación.

II.2.6.1. Sólidos no porosos: modelo del núcleo sin reaccionar.

En las secciones previas, se analizaron varios modelos y sus extensiones a situaciones prácticas para un esquema general de reacciones sólido reactivo-gas, involucrando tanto productos fluidos como sólidos. Si bien estos modelos pueden utilizarse, con las modificaciones apropiadas para cualquier tipo de reacción sólido-gas, se han desarrollado algunos modelos específicos para la gasificación de sólidos.

El modelado de sistemas que involucran sólidos no porosos en este esquema de reacción es relativamente sencillo, ya que no resulta necesario considerar la resistencia debida a la capa de producto sólido formado. El sistema podrá estar, entonces, controlado por la reacción química o por la transferencia de materia en la película gaseosa. Como el radio del sólido o de la partícula varía con el tiempo también lo hará el coeficiente de transferencia de materia externo, k_g . Se puede tener en cuenta la relación entre el coeficiente de transferencia y el radio de la partícula empleando, por ejemplo, la correlación de Ranz y Marshall (1952), dada por la siguiente expresión:

$$k_g = \frac{D_b}{r} \left[0.6 \left(\frac{\mu}{\rho_b D_b} \right)^{1/3} \left(\frac{u \rho_b}{\mu} \right)^{1/2} + D_b \left(\frac{2}{r} \right)^{1/2} \right] \quad (48)$$

Esta ecuación indica que k_g es inversamente proporcional al radio, para radios y velocidades pequeñas y directamente proporcional a la raíz cuadrada del cociente entre la velocidad y el radio, para radios y velocidades grandes. Las relaciones conversión-tiempo son diferentes según que las partículas sean pequeñas o grandes; éstas se presentan en la Tabla II.8

TABLA II.8 RELACIONES CONVERSION-TIEMPO, CUANDO NO SE FORMA PRODUCTO SOLIDO.

Control en película		Control Químico	
Partículas t pequeñas	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1-x)^{2/3}$ $\theta = \frac{\rho_B r_o^2}{2b D_e C_{Ab} M_B}$	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1-x)^{1/3}$ $\theta = \frac{\rho_B r_o}{b K_a C_{Ab} M_B}$	
Partículas t grandes	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1-x)^{1/2}$ $\theta = (\text{constante}) \frac{r_o^{3/2}}{C_{Ab} M_B}$	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1-x)^{1/3}$ $\theta = \frac{\rho_B r_o}{b K_a C_{Ab} M_B}$	

II.2.6.2 Sólidos porosos.

Para sólidos porosos, la situación se hace más compleja ya que es necesario considerar los efectos del cambio en el área superficial, estructura porosa, etc, con el transcurso de la reacción.

Petersen (1957) propuso uno de los primeros modelos para la gasificación de sólidos, que tiene en cuenta cambios en la estructura del sólido por consumo del mismo, durante la reacción, considerando al sólido constituido por poros cilíndricos de tamaño uniforme con intersecciones al azar.

Petersen introdujo la noción que el área superficial y, luego, la velocidad de reacción varían con la conversión. Reconociendo la importancia de las intersecciones y el solapamiento entre poros, deriva una relación entre la porosidad y el área superficial. La superficie se consideró como la suma de las contribuciones de todos los poros cilíndricos menos la suma de las intersecciones al azar. El resultado es una función cuadrática del radio de poro que fue expresada por Szekely y col.(1976) de la siguiente forma:

$$S = 2 \pi r L - B r^2 \quad (49)$$

$$\epsilon = \int_0^{r'} S dr \quad (50)$$

La ecuación de este modelo para la gasificación de sólidos en ausencia de resistencias difusionales intraparticulares está dada por:

$$\frac{\epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \left(\frac{F^2 (G - F)}{(G - 1)} - 1 \right) = 0 \quad (51)$$

donde

$$F = 1 + K_0 C_{Ab}^n \frac{t}{r_0} \quad (52)$$

y G es la solución de la ecuación cúbica:

$$\left(\frac{4}{27} \right) \epsilon_0 G^3 - G + 1 = 0 \quad (53)$$

ϵ_0 y r_0 , en estas ecuaciones, son la porosidad y el radio de poro iniciales.

Tanto Petersen como Szekely consideraron que este modelo era válido para cualquier valor de porosidad. Sin embargo, años más tarde, Perlmutter (1985) puntualizó la existencia de dos límites para la porosidad, superior e inferior: $0.3 \leq \epsilon_0 \leq 0.67$ y $1.5 \leq G \leq 3$. La ecuación cúbica en G hallada por Petersen (53) se obtuvo considerando que la porosidad es unitaria mientras que Perlmutter señaló que en realidad depende del máximo valor de porosidad, el que está dado por:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial r} \right)_{r_{\max}} = 0 \rightarrow \epsilon_{\max} = \frac{4 \pi^3 L^3}{3 B^2} \text{ en } r = \frac{2 \pi L}{B} \quad (54)$$

Considerando que:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{\pi L r^2 + \frac{k}{3} r^3}{\pi L r_0^2 + \frac{k}{3} r_0^3} \quad (55)$$

y

$$\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)_{r_{\max}} = \left(\frac{4}{27} \right) \left(\frac{G^3}{G-1} \right); \quad G = \frac{3 \pi L}{B r_0} \quad (56)$$

$$\epsilon_{\max} = \frac{4 \pi^3 L^3}{3 B^2} = \left(\frac{4}{27} \right) \pi L r_0^2 G^2 \quad (57)$$

se tiene que:

$$\epsilon_0 = \pi L r_0^2 \frac{G-1}{G} \rightarrow \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{G-1}{G} \quad (58)$$

La última ecuación incluye un factor que corrige la porosidad inicial debido a los efectos provocados por las intersecciones de los poros. En síntesis, reemplaza la ecuación cúbica para valores determinados de G. El valor de G se calcula de la última ecuación. La longitud total de poros, sin considerar el solapamiento de los mismos, está dada por:

$$L = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{r^2} v(r) dr \quad (59)$$

Una desventaja de este modelo es la dificultad para determinar experimentalmente el parámetro L.

Otros modelos desarrollados para la gasificación completa de sólidos tienen en cuenta el aumento de tamaño de los poros, la iniciación de nuevos poros, la coalescencia de poros, cambios en la distribución de tamaños de poros y en el número de intersecciones entre poros y la longitud de los mismos.

En este sentido, Hashimoto y Silveston (1973) también desarrollaron un modelo de poros al azar, que fue aplicado a datos experimentales de gasificación, a partir de un balance poblacional que considera el crecimiento de poros, el desarrollo de nuevos poros y la coalescencia con poros adyacentes. Obtuvieron un

conjunto de tres ecuaciones que, junto con las ecuaciones de disminución del tamaño de la partícula y del cambio de la densidad global del sólido reactivo, conforman el esquema de resolución de las variaciones que sufren cinco propiedades características del sólido (S, L, V, r, r_s). Por último, consideraron la ecuación de la conversión local y global que, en el caso de control químico, son iguales ya que la concentración del reactivo gaseoso es uniforme en todo el volumen del sólido.

Este modelo predice un máximo en el área superficial con la conversión y requiere de un gran número de parámetros para caracterizar el sistema. Algunos de ellos se determinan experimentalmente y otros se suponen en base a evidencias experimentales observadas por otros autores. Los efectos debidos a la difusión intrapartícula se incorporaron a través de un módulo de Thiele definido de acuerdo a:

$$\phi_o = \left(\frac{r_o^2 K_s \rho_B S_{go} \epsilon_o}{b D_{eo}} \right)^{1/2} \quad (60)$$

Para valores del módulo de Thiele mayores que 10, puede utilizarse el modelo del núcleo sin reaccionar mientras que si éstos son menores a 0.1, pueden despreciarse los gradientes difusionales.

Por otra parte, Simons y Finson (1979) y Simons (1979) propusieron un modelo similar pero más refinado que el anterior en el que se consideran la densidad de las intersecciones de poros y la longitud de los mismos; la velocidad de gasificación se obtiene de acuerdo a lo explicado anteriormente en la sección II.2.5.3. Este modelo supone una estructura tipo árbol de poros que se asemeja a la ramificación de un sistema fluvial. Cada tronco de radio r se asoció a una superficie interna cuya área es proporcional a r^3 . El resultado más inmediato de esta ramificación del sistema poroso ocurre cuando los controles químico y difusivo, son competitivos. La reacción química es controlante en árboles de poros pequeños, mientras que los árboles de poros grandes se hallan en régimen difusivo. Este resultado es opuesto al obtenido al utilizar un módulo de Thiele

para poros aislados y poros sin interconexión entre sí (Simons y Lewis, 1977). Por lo tanto, la estructura porosa del sólido afecta significativamente el comportamiento de la reacción y el transporte de materia. Deben incluirse, además el estado termodinámico del gas reactivo y las propiedades texturales del sólido (área superficial y porosidad). El modelo también supone que las constantes de reacción se conocen, son únicas y no varían durante toda la reacción, para cualquier superficie de sólido.

Gavalas (1980) propuso un modelo de capilares al azar que describe la estructura del sólido poroso mediante una única función de densidad de probabilidad $p(r_p)$ que está relacionada con la distribución de tamaños de poros. Para bajas porosidades, esta función se define como:

$$p(r_p) = \frac{f(r_p)}{2 \pi r_p^2} \quad (61)$$

Los momentos de orden cero y uno de esta función están dados por las siguientes ecuaciones:

$$N_0 = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} p(r_o) dr_o \quad (62)$$

$$N_1 = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r_o p(r_o) dr_o \quad (63)$$

donde $p(r_{po})$ es la distribución de densidad basada en la distribución de tamaño de poros inicial. Este modelo predice la conversión en función de estos dos parámetros relacionados con la estructura del sólido, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$x = 1 - \exp(-2 \pi (N_0 \alpha^2 t^2 + 2 N_1 \alpha t)) \quad (64)$$

donde α es la velocidad de la reacción superficial, definida como la velocidad de variación del radio del poro con el tiempo. De la misma manera, diferenciando la ecuación (58) con respecto al

tiempo, se obtiene la relación entre la velocidad de reacción y la conversión del sólido:

$$\frac{dx}{dt} = 4\pi(1-x) \left[(N_1\alpha)^2 + \frac{N_0\alpha^2}{2\pi} \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \right]^{1/2} \quad (65)$$

Este modelo predice un máximo y su verificación se basa en la relación N_0^2/N_1 permanezca constante, en distintas condiciones de operación, para conversiones menores a 0.7.

El modelo de Bhatia y Perlmutter (1980 y 1981), detallado anteriormente, también puede aplicarse a procesos de gasificación. El mismo permitió ajustar satisfactoriamente datos experimentales obtenidos por Hashimoto y Silveston (1973) para la gasificación con vapor de agua de char de carbón. Fuertes y Marbán (1994) incluyeron el efecto de la percolación al modelo, siguiendo un trabajo de Reyes y Jensen (1986), para considerar la fragmentación de las partículas que se produce durante la gasificación de chars en régimen de control químico y difusivo, para altas conversiones, mayores al 70%.

Snrivas y Amundson (1980b) llevaron a cabo un detallado estudio paramétrico de la gasificación de char considerando cuatro reacciones independientes, la reacción del carbono con vapor de agua, con dióxido de carbono, la hidrogasificación y la reacción del gas de agua. Más recientemente, Bren (1990) obtuvo soluciones analíticas para el modelo matemático de los procesos de conversión de carbón, para describir el comportamiento de la gasificación en un lecho fluidizado, en el que incluye su trabajo experimental para un gran número de procesos de conversión de partículas, que son de interés para un lecho fluidizado. Por ejemplo, la combustión de char, reducción de NO_x -char y sulfonación de partículas de piedra caliza.

Un trabajo similar al de Hashimoto y Silveston (1973) fue desarrollado por Zygourakis y col. (1982); la estructura interna de una partícula de carbón devolatilizado se caracterizó por dos poblaciones de poros, grandes vesículas esféricas y microporos cilíndricos. Se desarrolló un modelo probabilístico para la evolución del área superficial y el volumen de poros durante la

gasificación de una única partícula de char. El modelo se ajustó a los datos experimentales para la reacción de chars con CO_2 y O_2 , cuando el régimen controlante es el químico.

A medida que se produce la reacción, la longitud característica de los poros aumenta, hasta que se produce el colapso de éstos con poros adyacentes. En ese momento, se supone que los nuevos poros ocupan el mismo volumen que el de los poros que desaparecieron. En consecuencia, existe una velocidad neta de generación (desaparición) de poros en el sistema. Similarmente, las colisiones entre las vesículas esféricas y los microporos cilíndricos tampoco producen cambios en el volumen vacío total (porosidad de los microporos más la de los macroporos). La restricción física que implica mantener el volumen constante en el proceso de coalescencia fue también empleada por Simons (1979) para el desarrollo de su modelo. Otra suposición importante es que la longitud de los microporos es constante y se considera un valor promedio al igual que en el modelo de Hashimoto y Silveston (1973 a,b).

Ballal y Zygourakis (1987) estudiaron la evolución de la estructura interna de un sólido poroso en un esquema de reacción sólido reactivo-gas considerando que el mismo está conformado por submicroporos, micro y macroporos de distintas geometrías, que pueden o no solaparse. Los poros se representan como entidades geométricas solapadas y dispersas entre sí, al azar, en toda la matriz sólida. Se utilizaron ecuaciones probabilísticas para correlacionar los cambios en el volumen de poros y las áreas superficiales con la conversión del sólido reactivo en condiciones de control químico.

Se analizaron modelos que contemplan distintos tipos de distribuciones, unimodal con poros paralelos de sección transversal rectangular o circular, en dos dimensiones, hasta una bimodal con poros paralelos y perpendiculares entre sí de distintas geometrías en los macro y microporos, en dos y tres dimensiones. Se encuentra que el modelo unimodal de poros de sección circular conduce a predicciones muy similares a las resultantes de aplicar el modelo de Gavalas (1980) o de Bhatia y Perlmutter (1980). Dado que este modelo permite tener en cuenta estructuras

complejas, resulta de interés para muchos sistemas de reacción.

Adschiri y col. (1987) desarrollaron un modelo de granos solapados considerando la funcionalidad entre el área superficial y la porosidad. Este modelo predice un máximo en el valor del área superficial para $\epsilon = 0.5$; los resultados del mismo se compararon con los modelos estructurales desarrollados por Bhatia y Perlmutter (1980) y Petersen (1957). También, se discute la aplicación del modelo volumétrico y de granos para los datos experimentales obtenidos por los autores .

Otro modelo, presentado por Lee y col. (1984), para la gasificación de char en condiciones isotérmicas y no isotérmicas tiene en cuenta los principales factores que afectan a la velocidad de reacción, tales como el cambio de la superficie específica, la porosidad, la energía de activación y la difusividad efectiva. Estas variaciones se consideran mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} D_e &= D \epsilon^2 : S_g = S_{g0} \epsilon : \gamma = \gamma / \frac{E_a}{R_g T} \\ \rho_b &= \rho_s (1 - \epsilon) : E_a = E_{a0} (1 + \gamma / \epsilon) \end{aligned} \quad (66)$$

Los balances de materia adimensionales para el gas y el sólido reactivo y las correspondientes condiciones de borde están dados por las siguientes ecuaciones:

$$\phi^2 \frac{\partial (\epsilon \gamma)}{\partial \theta} - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \epsilon^2 \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right) - \phi^2 (1 - \gamma \epsilon) (1 - \epsilon) \epsilon \gamma \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} &= \epsilon (1 - \epsilon_0) (1 - \gamma \epsilon) (1 - \epsilon) \epsilon \gamma \\ \xi &= \frac{r}{r_0}; \gamma = \frac{C_A}{C_{AS}}; \phi = r_0 \left(\frac{K_s \rho_s S_{g0}}{D} \right)^{1/2}; \theta = K_s \rho_s S_{g0} t \\ \epsilon &= \frac{C_{AS}}{C_{Bo}}; \frac{C_B}{C_{Bo}} = \frac{(1 - \epsilon)}{(1 - \epsilon_0)} \\ y &= 1 \text{ en } \xi = 1; \frac{\partial Y}{\partial \xi} = 0 \text{ en } \xi = 0 \end{aligned} \quad (68)$$

donde ϕ es el módulo de Thiele convencional, r_0 , el radio inicial de la partícula de char, K_s , la constante de velocidad, D_s , la

difusividad efectiva, ρ_s , es la densidad del sólido y S_{g0} , la constante en la ecuación lineal propuesta por los autores, que relaciona el área superficial del sólido con la porosidad. La concentración del gas reactivo en la superficie del sólido se indica como C_{As} y la concentración inicial del sólido reactivo como C_{s0} .

La verificación del modelo para control químico se lleva a cabo a través de la porosidad inicial ϵ_0 y del parámetro γ' que evalúa el grado de dependencia de la energía de activación con la variación de la porosidad (conversión). Las curvas de velocidad de reacción versus la conversión presentan un máximo, que dependen de los mismos parámetros. Para control químico, los autores proponen hallar el parámetro, γ , resolviendo la ecuación diferencial correspondiente al balance de materia del sólido-reactivo para un dado valor de ϵ_0 , considerando que no hay limitaciones a la transferencia de materia externa: $y=1$ en la superficie. Integrando la ecuación diferencial encuentran una expresión que permite relacionar la conversión con la relación adimensional $t/t_{0.5}$; a partir de esta ecuación se calcula el parámetro γ que mejor aproxima los resultados. El valor del parámetro hallado permitiría predecir la dependencia de la energía de activación con la conversión, ya que de este análisis depende la determinación de los verdaderos parámetros cinéticos en la gasificación de chars. Cuando el régimen controlante es el difusivo no se pueden resolver analíticamente las ecuaciones diferenciales, que ahora están acopladas. Para simplificar la resolución se introduce en el balance del sólido una expresión empírica y asintótica de la para la concentración adimensional de gas reactivo en función de la porosidad, que permite obtener buenas soluciones numéricas para valores del módulo de Thiel convencional menores a 50 y tiempos cortos.

Yortsos y Sharma (1984), Reyes y Jensen (1986 a y b) y Shah y Ottino (1987) desarrollaron modelos que tienen en cuenta el fenómeno de desintegración de las partículas de sólido durante la gasificación a altas conversiones, en base a la utilización del concepto de percolación desarrollado por Mohanty y col. (1982). Estos modelos consideran el cambio en la conectividad

entre los poros y la erosión que se produce en las partículas. Sahimi y col. (1990) revisaron detalladamente los principales conceptos involucrados en estos modelos.

II.2.7 Modelos empíricos.

Otra alternativa para describir la relación no lineal de las curvas conversión versus tiempo, consiste en representar a las reacciones sólido reactivo-gas no catalíticas como reacciones topoquímicas. Puede suponerse que al comienzo de la reacción, en la frontera de reacción superficial, la velocidad es muy baja comparada con la de la interfase en cualquier tiempo. Este comportamiento podría atribuirse a que en inicio de la reacción tiene lugar un período, de inducción durante el cual se forman los núcleos de producto sólido. Esto genera nuevas fronteras, entre la fase sólida recientemente formada y el reactivo sólido, que continúan creciendo, hasta que los núcleos se tocan o se solapan entre si. Esta etapa corresponde a un período de velocidad creciente que es proporcional a la frontera de la fase sólido-sólido. Una vez que los núcleos comienzan a solaparse, el área de la frontera de la fase sólida comienza a disminuir y la velocidad observada experimentalmente disminuye. Estos postulados permiten explicar la curva en forma de S para la conversión y el máximo encontrado en la velocidad de reacción.

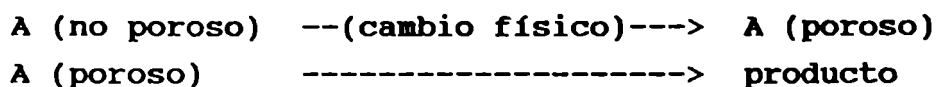
Avrami (1948) propuso un modelo empírico que relaciona la conversión con el tiempo de acuerdo a:

$$x = 1 - e^{(-c t^N)} \quad (69)$$

donde c y N son constantes que resultan del se ajuste de los datos experimentales. Otra relación entre la velocidad de reacción y la conversión fue propuesta por Erofeev (1961) en términos de tres parámetros:

$$\frac{dx}{dt} = k x^a (1 - x)^b \quad (70)$$

Para tener en cuenta el comportamiento no lineal de la conversión en función del tiempo observado en algunos sistemas de reacción sólido reactivo-gas, Park y Levenspiel (1975) presentaron el modelo del núcleo en estallido suponiendo que la reacción ocurre en dos etapas:



La primera etapa consiste en la transformación física de la estructura no porosa del sólido en una estructura porosa y la reacción de ésta en una segunda etapa. Este modelo también puede aplicarse a reacciones que tienen lugar en dos o más etapas consecutivas, como por ejemplo, la reducción de hematita.

II.3. ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA GASIFICACION DE CARBON

A nivel internacional, se han llevado a cabo un significativo número de estudios experimentales a fin de obtener información sobre la cinética de la gasificación de distintos tipos de carbón y/o chars con dióxido de carbono. Esta reacción ha sido también, frecuentemente, empleada para examinar la reactividad de chars preparados a partir de diferentes carbones vírgenes y/o en distintas condiciones de pirólisis. En general, las experiencias se han realizado mediante análisis termogravimétrico isotérmico (TGA), que permite seguir la evolución del peso del sólido, o en equipos que involucran, reactores de lecho fijo (FBR) o de lecho fluidizado (FLBR) y el análisis de la composición de la corriente gaseosa de salida del reactor, usualmente por cromatografía en fase gaseosa.

En la Tabla II.9, se enumeran cronológicamente los principales trabajos experimentales realizados para el estudio de la cinética de la gasificación de carbón /chars y se indican, para cada uno de ellos, el dispositivo experimental empleado, el rango de condiciones de operación estudiadas y el sólido reactivo. Con respecto a este último, se han señalado, con el superíndice 1, aquellos cuyo rango coincide con los carbones empleados en el presente trabajo.

TABLA II.9 . TRABAJOS EXPERIMENTALES SOBRE GASIFICACION DE MATERIALES CARBONOSOS

PRIMER AUTOR	SISTEMA EXPERIMENTAL	RANGOS DE P(CO ₂)(ATM)	RANGOS DE TEMPERATURA(K)	REACTIVOS SOLIDO Y GASEOSO
MAYERS (1939)	FBR	≈1	1123-1573	GRAFITO-CO ₂
GRAHAM (1947)	FBR	≈1	973-1173	CHAR-CO ₂
GADSBY (1948)	FBR	<1	973-1003	CHAR-CO ₂
WALKER (1953)	TGA	≈1	1173-1473	GRAFITO-CO ₂
PETERSEN (1955)	TGA	≈1	1173-1573	GRAFITO-CO ₂
ERGUN (1962)	TGA	≈1	1173-1473	SPHERON6 [*] -CO ₂
BLACKWOOD (1962)	TGA	≈1	923-1043	GRAFITO-CO ₂
WALKER (1963)	TGA	<1	1173-1523	GRAFITO-CO ₂
BLAKLEY (1965)	TGA	≈1	1023-1298	GRAFITO [*] -CO ₂ -CO
GULBRANSEN (1965)	TGA	<1	1273-1573	GRAFITO-CO ₂
HEDDEN (1967)	FBR	≤1	1053-1393	GRAFITO-CO ₂ -CO
TAYLOR (1968)	TGA	<1	873-1063	CHAR-CO ₂
TURKDOGAN (1968)	TGA	1-40	1173-1373	GRAFITO-CO ₂
YOSHIDA (1969)	TGA	≈1	1073-1473	GRAFITO-CO ₂
TURKDOGAN (1968)	TGA	1-40	973-1573	GRAFITO-CO ₂
LONG (1950)	FBR	≈1	973-1173	CHAR-CO ₂
ROSSBERG (1970)	FBR	≈1	973-1173	CHAR-CO ₂
TURKDOGAN (1970)	TGA	1-40	973-1673	CHAR ¹ -CO ₂
RELLICK (1975)	TGA	<1	1323-1373	CHAR-CO ₂
STRANGE (1976)	TGA	<1	1173-1230	GRAFITO [*] -CO ₂ -CO
AUSTIN (1976)	TGA	≈1	1173-1573	GRAFITO [*] -CO ₂ -CO
TYLER (1976)	FBR	≈1	923-1023	GRAFITO-CO ₂
DUTTA (1977)	TGA	<1	1113-1373	CHAR ¹ -CO ₂ -CO
EAPEN (1977)	TGA	≈1	998-1198	GRAFITO-CO ₂
LAURENDAU (1978)	FBR	≈1	1173-1373	CHAR-CO ₂
SEARS (1980)	TGA	≈1	1023-1373	CHAR ¹ -CO ₂
KATTA (1981)	TGA	≈1	1193-1313	CHAR ¹ -CO ₂
SANDMANN (1982)	TGA	≈1	1163-1213	CHAR ¹ -CO ₂
MEHROTRA (1983)	FBR	≈1	1023-1273	CHAR-CO ₂
ADANES (1984)	FLBR	2.5	1073-1373	CHAR [*] -CO ₂ -CO
LEE (1984)	TGA	3-27	1083-1193	CHAR ¹ -CO ₂
FERNANDEZ M.(1985)	TGA	≈1	1073-1173	CHAR DEM-CO ₂
FERNANDEZ M.(1985)	TGA	≈1	1073-1173	CHAR-CO ₂
YANG (1985)	TGA	<1	873-1173	GRAFITO-CO ₂ -CO
FREUND (1986)	TGA	≈1	ND	CHAR ¹ -CO ₂
KOENING (1986)	FBR	≈1	1131-1229	CHAR [*] -CO ₂ -CO
ADSCHIRI (1986)	FBR	≈1	1073-1273	CHAR ¹ -CO ₂
FURUSAWA (1987)	TGA	<1	1158-1253	CHAR [*] -CO ₂ -CO
OSAFUNE (1988)	TGA	≈1	1143-1559	CHAR ¹ -CO ₂
LIZZIO (1988)	TGA	≈1	ND	CHAR ¹ -CO ₂
WU (1988)	TGA	≈1	1141-1331	GRAFITO-CO ₂
ZHU (1989)	TGA	≈1	ND	CHAR ¹ -CO ₂
HÜTTINGER (1990)	TGA	≈1	ND	CHAR ¹ -CO ₂
CALEMMA (1991)	FBR	≈1	1123-1423	CHAR ¹ -CO ₂
RADOVIC (1991)	RCT	≈1	1093-1150	CHAR ¹ -CO ₂
KYOTANI (1993)	FBR	≈1	1273-1773	CHAR DEM ¹ -CO ₂
HAMPARTSOUM. (1993)	TGA	≈1	1000-1360	CHAR ¹ -CO ₂

^{*} Indica que es un char de carbón subbituminoso o bituminoso.
TGA: Balanza termogravimétrica; FBR: reactor de lecho fijo;

FLBR: reactor de lecho fluidizado; RCT: reactor de respuesta transiente.

* Expresión del tip Langmuir-Hinshelwood. ND: no está disponible.

En algunos de estos trabajos, se han propuesto diferentes mecanismos de reacción y expresiones cinéticas tipo Langmuir-Hinshelwood. La expresión cinética mayoritariamente utilizada es la de la ley de la potencia con orden unitario respecto al sólido y fraccional, entre cero y uno, respecto al reactivo gaseoso. Los valores de este último dependen de las condiciones experimentales empleadas. Ambos tipos de expresiones cinéticas predicen el mismo orden respecto al gas a bajas y altas presiones parciales de dióxido de carbono, uno y cero respectivamente. Similarmente, los valores de energía de activación son bastante dispersos y están comprendidos entre 40 - 100 Kcal/mol para la gasificación de grafito mientras que los obtenidos empleando chars son algo menores y varían entre 30 y 85 Kcal/mol (Johnson, 1979; Wen y Lee, 1980; Kasaoka y col., 1985; Hampartsoumian y col., 1993). Por otra parte, se han realizado otros trabajos experimentales en los que se aplican modelos sólido reactivo-gas como los detallados en la sección II.2 (Hashimoto y col., 1973; Kasaoka y col., 1985; Adschiri y col., 1986 ; Sandmann y col., 1987; Ballal y col., 1987; Gutiérrez y col., 1987).

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 MATERIALES

Las experiencias se llevaron a cabo a partir de muestras de dos carbones nacionales vírgenes. Uno de ellos corresponde a la mina de Río Turbio ubicada en la localidad del mismo nombre, en la provincia de Santa Cruz; es un carbón subbituminoso tipo B de acuerdo a la clasificación ASTM y representa el 80% de las reservas del país. El otro carbón proviene de la mina de Pico Quemado, situada en el departamento Ñorquinco, a unos 70 km al sur de la estación Ñirihuau del Ferrocarril General Roca en la provincia de Río Negro. También suele llamarse mina del Arroyo Montoso y es la única que fue sometida a explotación en esta provincia. Este carbón es del tipo bituminoso de alto contenido de volátiles A (clasificación ASTM); representa el 1% del total de las reservas nacionales y sigue en importancia al yacimiento de Río Turbio. El poder calorífico superior de ambos carbones es de 4727 y 6531 kcal kg⁻¹ para Río Turbio y Río Negro, respectivamente.

III.1.1 PREPARACION DE LOS CARBONES DEVOLATILIZADOS (CHARS) Y DEVOLATILIZADOS-DEMINERALIZADOS (CHARS DEMINERALIZADOS)

Para la preparación de los chars, se realizó la molienda y el tamizado de los dos tipos de carbón. Las muestras de chars se prepararon por devolatilización de los sólidos originales en atmósfera de nitrógeno a 1123 K. Para ello se ubicaba la muestra en un horno eléctrico, por el que circulaba nitrógeno a temperatura ambiente a fin de eliminar el oxígeno presente. Posteriormente, se calefaccionaba el sistema hasta la temperatura de pirólisis, a una velocidad de calentamiento de 5 K/min manteniéndose ésta a 1123 K durante una hora. Se procedía luego a enfriar la muestra hasta temperatura ambiente, manteniendo la circulación de nitrógeno; se reservaron las fracciones de chars de diámetro de partícula $\leq 250 \mu\text{m}$.

En forma paralela, se llevó a cabo la preparación de chars demineralizados, previamente pirolizados. La técnica de demineralización consistió en: 5 gr. de cada char de diámetro de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$ se trataron con 50 ml de ácido clorhídrico (HCl)

concentrado durante 1 hora a 323 K, filtrados y lavados; luego, se trataron con 50 ml de ácido fluorhídrico (HF) en las mismas condiciones. Finalmente, se repitió el tratamiento con HCl y se lavaba la muestra con agua destilada hasta que no se formara más cloruro de plata (ClAg) por el agregado de gotas de nitrato de plata (NO₃Ag) a la solución filtrada. Esta técnica fue empleada por Bale y col.(1986) al estudiar la estructura porosa de un lignito.

III.2 CARACTERIZACION QUIMICA Y TEXTURAL-MORFOLOGICA DE LAS MUESTRAS DE CARBON, CHARS Y CHARS DEMINERALIZADOS

III.2.1 ANALISIS PROXIMO

El análisis próximo permite caracterizar a un combustible sólido en términos de su contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo. Los resultados de este análisis varían según las condiciones del procedimiento utilizado, temperatura y velocidad de calentamiento, atmósfera bajo la cual se realiza el ensayo (Howard, 1976).

El contenido de humedad de la muestra se determina en condiciones de aire seco. Se denominan cenizas al residuo obtenido luego del quemado del sólido e involucra a todo el material mineral, generalmente formado por óxidos de calcio, de magnesio, de hierro y algunos álcalis. El material volátil o volátiles se refiere a la pérdida de peso del carbón libre de humedad, cuando éste se calienta en ausencia de aire, durante un período determinado. El residuo remanente luego de descontar el contenido de humedad, volátiles y cenizas se denomina carbono fijo y se lo considera como un residuo de hidrocarburos aromáticos polinucleados que resulta de la condensación producida durante la degradación térmica (Szekely, y col., 1976). Se detalla a continuación el procedimiento seguido en cada caso.

III.2.1.1 Determinación de humedad: Se somete la muestra a 378 K durante dos horas. Se repite el procedimiento hasta peso constante y los resultados obtenidos se informan en base húmeda.

III.2.1.2 Determinación de volátiles: Se calienta el horno hasta 363 K. La muestra se precalienta como sigue: en el borde exterior, con la puerta del horno abierta durante dos minutos

(aproximadamente a 573 K) y luego tres minutos en la orilla del horno (a 773 K). La muestra se desplaza al interior del horno y se deja seis minutos a 1123 K con la puerta cerrada. Los resultados obtenidos se informan en base seca.

III.2.1.3 Determinación de cenizas: Se somete la muestra a 1023 K durante seis horas. Los resultados se informan en base seca.

III.2.1.4 Determinación de carbono fijo: El carbono fijo se calcula por diferencia a partir de los resultados en base seca.

III.2.2 ANALISIS ULTIMO O ELEMENTAL

Por medio de este análisis se obtiene la composición elemental del material combustible informándose el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno del mismo; este último se calcula por diferencia. Estos porcentajes se presentan habitualmente en base seca y libres de cenizas con fines comparativos.

Se llevó a cabo el análisis elemental para las siguientes muestras:

- * los carbones de Río Turbio y Río Negro
- * los chars de Río Turbio y de Río Negro
- * los chars demineralizados.

Se utilizó un analizador Carlo Erba. Este consiste básicamente en una cámara de combustión, donde se quema la muestra orgánica, y un sistema cromatográfico que permite el análisis de los gases de salida del proceso de combustión.

III.2.2.1 Procedimiento:

La muestra a analizar debe estar perfectamente seca, ya que en caso contrario el contenido de hidrógeno que se determina resulta erróneo (Graboski y Bain, 1979). Esta se ubica en una cápsula de 4 mm de diámetro y 6 mm de altura, pesándose aproximadamente 0.6 a 1 mg. en una microbalanza cuya precisión es de 0.1 μg . La cápsula se cierra y se pliega formando una pastilla, teniendo sumo cuidado para que la misma no se parta. Una vez finalizado el encapsulado, se introduce ésta en la cámara de combustión, que consta de un horno y un tubo de com-

bustión. La muestra se quema en el horno a 1323 K en una atmósfera de helio enriquecido con oxígeno y la combustión de los productos liberados se completa en el tubo de combustión.

El carbono se convierte cuantitativamente en dióxido de carbono, el hidrógeno en agua y el nitrógeno en óxidos de nitrógeno. Si la muestra contiene halógenos o sulfuros, éstos son absorbidos sobre plata. En un tubo secundario, se remueve el exceso de oxígeno y se reducen los óxidos de nitrógeno a nitrógeno antes de entrar a la columna del sistema cromatográfico. La misma está rellena con Porapak QS y, en ella, se produce la separación de nitrógeno, hidrógeno y dióxido de carbono.

Los resultados obtenidos para cada muestra se comparan con diferentes sustancias patrón; la cantidad de estándares es alta, a fin de asegurar una buena precisión en la determinación y verificar si existen variaciones durante la corrida. Los porcentajes de C, H, N se calculan comparando el área del pico cromatográfico de cada elemento de la muestra incógnita con el estándar:

$$\%_{elem} = \frac{K_{elem}}{m_o} (A_{(m) elem} - A_{(est) elem}) \quad (1)$$

siendo m_o la masa inicial, K_{elem} , el factor de respuesta y $A_{(m) elem}$, $A_{(est) elem}$, las áreas de los picos cromatográficos de la muestra y la referencia, respectivamente. El factor de respuesta se determina con estándares a partir de la siguiente ecuación :

$$K_{elem} = \left(\frac{\left(\frac{\% P}{P_{est}} \right) elem \times m_o (est)}{A_{(m) elem} - A_{(est) elem}} \right) \quad (2)$$

donde $\%p/p_{(est)}$ es el porcentaje teórico del elemento en el estándar, $m_o(est)$ es la masa inicial de la sustancia de referencia. Una vez determinado el porcentaje de C, H, S y N se calcula el porcentaje de oxígeno por diferencia (Howarth, 1977).

III.2.3 ABSORCION ATOMICA.

Se realizaron determinaciones a fin de evaluar el contenido de metales en las muestras de carbón, char, char demineralizado, y analizar de acuerdo a algunas evidencias informadas en la literatura, si los mismos ejercen un efecto catalítico sobre la velocidad de reacción.

Los espectros de absorción son una serie de líneas bien definidas, que provienen de transiciones electrónicas de los electrones exteriores de un átomo. Los metales presentan estas transiciones en el rango de energía ultravioleta (UV). Pueden ser cambios continuos, de bandas o de líneas, éstas últimas pueden expresarse en función del número de onda. En la absorción, se excita a un electrón de un átomo en su estado de menor energía dejando que absorba un cuanto de energía y como resultado se obtiene un átomo con un electrón excitado. Luego de la transición vuelve a su estado original, emitiendo un cuanto de energía, que es característico de cada sustancia (Varma, 1982).

La fracción de átomos excitados a un nivel de energía particular está dada por la expresión:

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{\Pi_j}{\Pi_o} e^{-\frac{E_j}{R_g T}} \quad (3)$$

donde Π es la probabilidad de que exista un electrón en el nivel j , con energía igual a E_j . El número de electrones que se encuentran en el nivel j es N_j , poseen el valor de energía E_j .

Los equipos comunmente utilizados poseen una fuente, un monocromador, un recipiente para muestra (llama), un detector y un amplificador-indicador.

Es un método de alta sensibilidad y precisión y permite analizar hasta 70 elementos. La sensibilidad varía entre $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ y $0.005 \mu\text{g ml}^{-1}$ y la precisión es mayor del 1%.

Para los análisis se utilizó un equipo Buck Scientific 200, que posee un horno eléctrico. Se determinó el porcentaje en peso, relativo y en base seca, de los principales metales que, de acuerdo a la bibliografía (Fernández Morales y col., 1982;

Radovic y col., 1991), pueden catalizar la reacción. El gas utilizado para producir la llama es una mezcla aire-acetileno lográndose una temperatura de aproximadamente 2300 K, con un flujo de acetileno de 4 lt min⁻¹. Las muestras se prepararon de acuerdo a la técnica recomendada por ASTM (1950).

El acondicionamiento de las mismas involucra las siguientes etapas:

1. Concentración del elemento de interés a un nivel conveniente para su determinación.

2. Remoción del elemento de interés del seno de la matriz hacia la solución, para que el atomizador pueda pulverizar la solución.

3. Eliminación de los materiales que pueden causar interferencias en la detección del elemento deseado.

En muestras que contienen mucha materia orgánica primero debe destruirse ésta. El método general de eliminar la materia orgánica se lleva a cabo por dos técnicas diferentes: secado de las cenizas o mojado de las mismas, aunque se ha puntualizado (Slavin, 1978) que ninguno es enteramente satisfactorio.

El procedimiento general para preparar un volumen de solución es provocar un ataque ácido de la muestra y una posterior dilución en agua deionizada. Se utilizaron ácidos nítrico (HNO₃) y/o clorhídrico (HCl) en los distintos ataques -cada metal tiene una concentración y un ataque ácido diferente- para todos los elementos investigados.

Las concentraciones se determinan a través de la ley de Beer-Lambert, que es la utilizada en otros métodos que presentan como principio básico la absorción de la luz. Las ecuaciones y la forma de calcular las concentraciones han sido descriptos detalladamente en la literatura (Slavin, 1978; Varma, 1982).

III.2.4 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

Se realizó un estudio de difracción de rayos X para completar la caracterización de las muestras de carbón, chars y chars demineralizados. Se utilizó un difractómetro Philips Pw 1390-1394, a 50 KV y 30 mA con radiación de Cu y filtro de Ni, con un portamuestras y un estándar adecuado.

III.2.5 POROSIMETRIA DE MERCURIO

Se realizaron corridas para determinar la porosidad y distribución de tamaños de poros de las muestras de carbones, chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro en un porosímetro de barrido continuo Quantachrome modelo AUTOSCAN-60, que permite operar hasta 60000 psia de presión. El equipo cuenta, por separado, con un dispositivo a fin de evacuar el portamuestras, desgasar la muestra, llenar el penetrómetro con mercurio y realizar las corridas de intrusión/extrusión a bajas presiones (0.5 psia hasta 24 psia). Para operar a altas presiones, los ensayos se llevan a cabo en una cavidad cilíndrica que dispone el equipo, en la que se realiza la presurización hasta 60000 psia por medio de un aceite de baja compresibilidad.

III.2.5.1 PROCEDIMIENTO

Se ubica la muestra en el portamuestra; éste consiste en una copa de vidrio que termina en un fino vástago también de vidrio. Se sella el sistema y se hace vacío hasta alcanzar una presión de 50-75 μm de Hg; se procede, luego, al llenado del mismo con mercurio.

Posteriormente, se transfiere el penetrómetro a la cavidad. Se sella la cavidad, se llena la misma con aceite hidráulico y se procede a la presurización. A medida que tiene lugar la intrusión del mercurio en los poros y espacios interparticulares de la muestra, el mercurio del vástago es comprimido por el aceite y el nivel de mercurio disminuye. Esta disminución del nivel de mercurio provoca un cambio de capacitancia, entre el mercurio y la vaina metálica que actúan como placas de un capacitor, que se detecta mediante electrodos ubicados convenientemente, en el portamuestra y en la cavidad cilíndrica, y un puente de capacitancia analógico de alta sensibilidad; la señal asociada es enviada a un registrador XY, con escalas lineal y logarítmica, como la señal de volumen intrudado. Las señales de presión son generadas mediante transductores de presión de alta precisión que producen una señal de voltaje proporcional a la presión, que es también adquirida en el registrador.

Previamente a la realización de los ensayos con las mues-

tras, se lleva a cabo una corrida en blanco como calibración del equipo. Los ensayos correspondientes a las diferentes muestras se realizaron, en todos los casos, hasta 60000 psia de presión, obteniéndose en forma continua gráficos de volumen de poros intrudado versus presión.

III.2.6 SORTOMETRIA: DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION

Se determinaron las isotermas de adsorción de los carbones, chars y chars demineralizados de Río Turbio y de Río Negro, empleando fracciones de diámetro de partícula entre 149-250 μm para las muestras de carbón y de 37-45 μm para los chars y chars demineralizados. Para la determinación de las isotermas de adsorción, se utilizó dióxido de carbono como adsorbato a 298 K; la misma se llevó a cabo en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100E que consta, básicamente, de un sistema de tubos de distribución de gas (adsorbato), un receptáculo que contiene la muestra del sólido previamente pesada y un sistema de conexión entre ambos.

III.2.6.1 PROCEDIMIENTO

El procedimiento seguido para hallar un punto de la isoterma se detalla a continuación: se introduce una muestra en un recipiente limpio y seco. Se procede al desgasado de la misma bajo vacío (presión menor a 2 mmHg) y por calentamiento a una temperatura superior a 373 K durante 8 horas a fin de eliminar los gases y vapores adsorbidos. Se completa el volumen con helio y se determina el volumen muerto. Se procede a evacuar el helio, se introduce el gas (adsorbato) y se espera hasta alcanzar el equilibrio, registrándose la presión de equilibrio.

III.2.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

A fin de visualizar la estructura porosa de las distintas muestras, se llevó a cabo el análisis de las mismas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La preparación de las muestras involucró el montaje de las mismas sobre una resina epoxi y su recubrimiento con una fina capa de oro.

Se eligió un voltaje de aceleración de los electrones de 18.1 kV y el ancho del haz de electrones de 10 nm. Se tomaron

fotografías a 300 y 1200 aumentos.

III.3 MEDICIONES CINÉTICAS

III.3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó una balanza termogravimétrica Netzsch STA-409 que opera con un sistema de alimentación y regulación de flujos acoplado a la misma, mediante análisis isotérmico.

El sistema de alimentación consiste en tubos de nitrógeno y dióxido de carbono de 99.999% de pureza con sus correspondientes manoreductores. A la salida de cada tubo, se conectaron filtros de sílica gel para asegurar que los gases utilizados estuvieran perfectamente secos. Los flujos de los gases se regulaban mediante válvulas aguja y se medían con caudalímetros capilares de ftalato de dioctilo, los que permitían, además, verificar la constancia del caudal durante el transcurso de cada experiencia. Los caudales de dióxido de carbono y nitrógeno se variaban de modo tal de obtener diferentes concentraciones de dióxido de carbono. En la Figura III.1 se presenta un esquema del equipo utilizado.

La muestra pesada se colocaba en un portamuestra dentro del horno. Se fijaba el caudal de nitrógeno y la velocidad de calentamiento en 5 K/min; se calefaccionaba la misma en atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura requerida. Una vez alcanzada esta temperatura, se fijaba el caudal de dióxido de carbono y mediante una válvula se lo conectaba al sistema, obteniéndose la mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono deseada. Se registraba en forma continua la pérdida de peso de la muestra en función del tiempo.

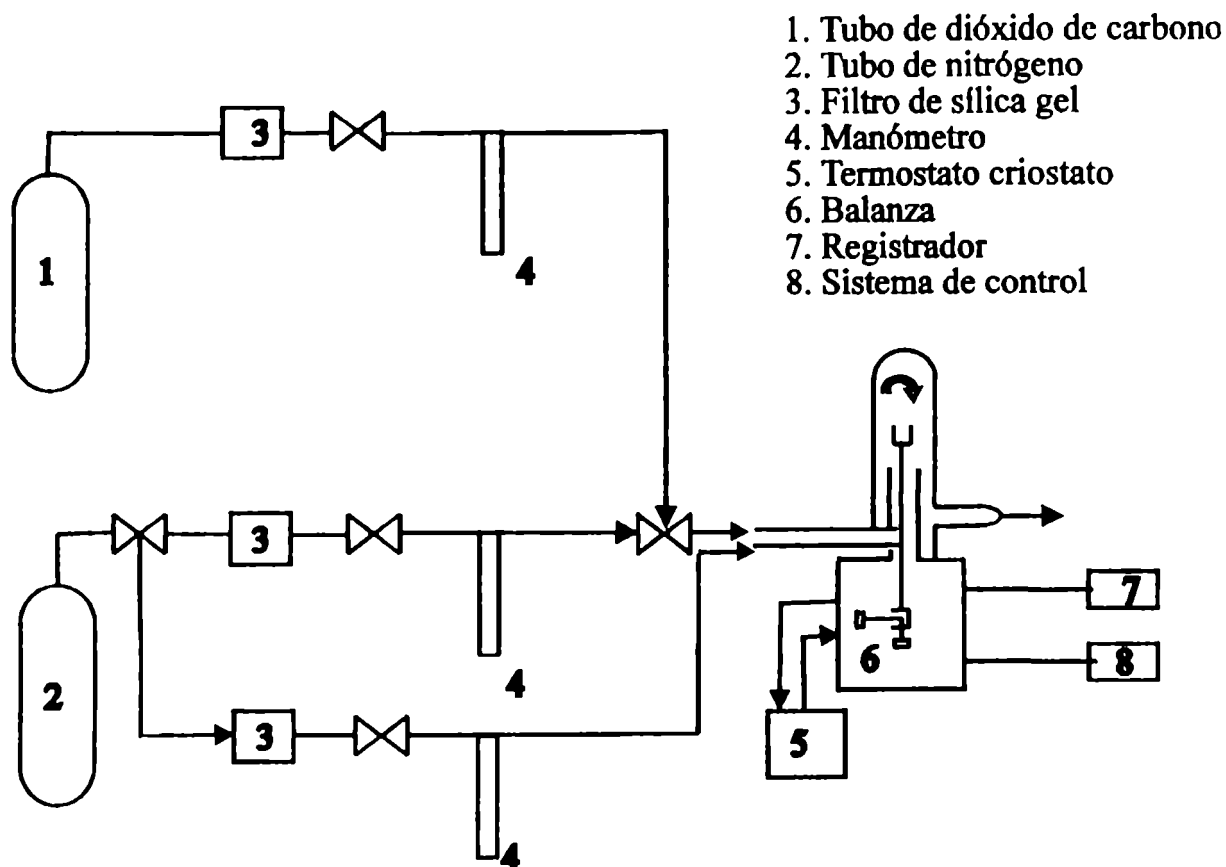


Figura III.1 Equipo utilizado para las determinaciones cinéticas

III.3.2 CONDICIONES DE OPERACION

A fin de evitar efectos difusionales y de acuerdo a las indicaciones detalladas en la literatura (Dutta y Wen, 1977; Gutiérrez y col., 1987), se emplearon pequeñas masas de muestra y se tuvo especial cuidado en esparcir las mismas uniformemente sobre el portamuestra, de modo que las partículas formasen una monocapa.

En primer término, se estableció el rango de concentraciones de gas reactivo y de temperaturas de trabajo para llevar a cabo las mediciones cinéticas. Se determinó, en concordancia con otros resultados obtenidos de la literatura (Dutta y Wen, 1977), que la reacción de gasificación es sumamente lenta para concentraciones inferiores al 50% v/v de dióxido de carbono. El análisis termogravimétrico conduce a resultados satisfactorios

cuando se producen cambios bruscos en tiempos relativamente cortos; en caso que los tiempos de reacción sean excesivamente prolongados, las fluctuaciones en la línea de base pueden conducir a errores durante el registro de la pérdida de peso del sólido reactivo. Se estableció, entonces, como límite inferior para el rango de concentraciones 50% v/v de CO₂.

Por otra parte, en el rango de temperaturas en el que se lleva frecuentemente a cabo la gasificación de carbones/chars, resulta difícil que la etapa controlante de la velocidad sea la reacción química empleando concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) del 100%, particularmente a altas temperaturas. En consecuencia, y a fin de llevar a cabo el estudio cinético en condiciones de control químico en un rango razonable de temperaturas, se llevaron a cabo mediciones operando con una concentración de dióxido de carbono (CO₂) del 70% como límite superior, de modo de lograr una situación de compromiso entre concentración y temperatura.

En base a las consideraciones señaladas precedentemente y teniendo, además, en cuenta las condiciones de operación empleadas en estudios cinéticos de gasificación de otros carbones devolatilizados en atmósfera de dióxido de carbono (Wen y col. (1977), Kasaoka y col. (1985), Calemma y Radovic (1991), Hampartsoumian y col. (1993)), se realizaron corridas para un rango de temperaturas comprendidas entre 1173 y 1433 K, diámetro de partículas (37-250 μm), masa de muestra (3-20 mg.), caudal (200-600 ml/min) y concentración de dióxido de carbono (50-70 % v/v). A fin de determinar los regímenes de control imperantes para la gasificación de cada char, se variaron las condiciones de operación, dentro de los rangos establecidos.

III.4 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico diferencial ha sido convencionalmente utilizado, para encontrar diferencias entre los rangos de los carbones. Se han reconocido cinco curvas térmicas diferentes, basadas en cambios físicos, químicos y estructurales que presentan los carbones de los diferentes rangos (Hollings y Cobbs, 1923). La clasificación se realiza principalmente en base al número de picos endotérmicos y a la temperatura a la que ocurren.

Los fundamentos y la metodología del análisis térmico diferencial han sido descritos detalladamente en la literatura (Grim y Rowland, 1942). El método consiste en el calentamiento simultáneo de la muestra que se va a analizar y de un material inerte utilizado como referencia y en la comparación de los cambios térmicos producidos en la muestra respecto a la referencia. Como material de referencia se selecciona alguno que no cambie de fase o reaccione en el rango de temperaturas estudiado y, además, cuyas propiedades termoquímicas sean similares a las de la muestra a analizar. La temperatura se incrementa desde la ambiente, a una velocidad uniforme, registrándose las diferencias de temperatura entre los dos materiales. Cuando la temperatura de la muestra es mayor que la del material inerte, la curva presenta una concavidad hacia arriba, indicando exotermicidad. En caso contrario, la concavidad es hacia abajo y se asocia con una transformación endotérmica.

La aparición de picos exotérmicos y/o endotérmicos, al estudiar procesos de conversión de carbón, permite asociar a los mismos con cambios que sufre la muestra, tales como: pérdida de agua, evolución de volátiles u oxidación. El ancho y la altura de los picos obtenidos depende de las condiciones de operación, del material inerte utilizado como referencia, de la ubicación del portamuestras y de las termocuplas en el horno, como así también de la forma de ubicación de la muestra en el portamuestra.

Las experiencias se llevaron a cabo en la balanza termogravimétrica descrita en III.3.1. Se empleó una vaina abierta a la atmósfera a fin de facilitar la evolución de volátiles por

la parte superior del equipo y para una mayor protección del sistema de pesada.

Las mediciones de análisis térmico diferencial (DTA) se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Se analizaron, previamente, las condiciones de operación que permiten identificar los saltos térmicos durante la pirólisis: este análisis se presenta en el capítulo siguiente. Las experiencias fueron llevadas a cabo en el rango de temperaturas comprendidas entre 298 y 1293 K, velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} , caudal de operación de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y masa de muestra de 20 mg.

IV. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Considerando que el presente estudio de gasificación se lleva a cabo empleando muestras de char, preparadas por tratamiento térmico de los carbones vírgenes en atmósfera inerte y que éste provoca significativas modificaciones tanto en la composición como en la textura de los carbones vírgenes, se presentan en primer término los resultados obtenidos mediante análisis térmico diferencial (DTA), para una mejor comprensión de las características químicas y texturales determinadas para los chars resultantes. Se examinan, luego, los resultados que permiten determinar la composición, las características estructurales y texturales-morfológicas de las muestras de carbón vírgenes y tratadas y, por último, aquellos obtenidos en el estudio cinético.

IV.1. CARACTERIZACION DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS CARBONES VIRGENES EN ATMOSFERA INERTE

El conjunto de experiencias preliminares realizadas, mediante análisis térmico diferencial, en diferentes condiciones, permitieron establecer aquellas que resultan más convenientes para una mejor identificación de los saltos térmicos asociados a la pirólisis del carbón. En la Tabla IV.1, se resumen las condiciones estudiadas.

TABLA IV.1. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL: CONDICIONES PRELIMINARES ESTUDIADAS

Carbón	Velocidad de calentamiento (K/min)	Fracción Dp (μm).	masa (mg.)	Caudal (cm^3/min)
RT	10	37-45	20,6	200
RT	10	149-250	25,0	200
RT	10	< 53	10,4	200
RT	10	37-45	10,0	200
RT	10	37-45	10,9	530
RT	5	37-45	10,9	200
RT	5	37-45	11,9	530
RT	5	37-45	11,7	530
RT	20	37-45	10,0	200
RN	10	< 53	20,9	200
RN	10	< 53	19,0	200

RT: Río Turbio; RN: Río Negro.

Se encontró que para la velocidad de calentamiento más alta, 20 K min^{-1} , se producía un corrimiento del pico principal que se superponía con otras zonas, impidiendo apreciarlas con claridad, en concordancia con otros resultados de la literatura (Vasandani y Shah, 1994). Al disminuir el caudal de nitrógeno, desde $530 \text{ cm}^3/\text{min}$ hasta $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, mejoraba la resolución de los picos exotérmicos. En cambio, variar el diámetro de partícula de la muestra no afectaba los resultados obtenidos.

En base a este análisis, las condiciones aplicadas para el análisis térmico diferencial del carbón de Río Turbio y Río Negro

fueron: rango de temperatura desde 298 K hasta 1373 K, velocidad de calentamiento 10 K/min, caudal de operación 200 cm³/min, y masa de muestra 20 mg.

En la Figura IV.1. se presentan los resultados obtenidos, diferencias de temperaturas entre la muestra estudiada y la inerte, para el carbón de Río Turbio y Río Negro, en las condiciones detalladas precedentemente, en función de la temperatura absoluta.

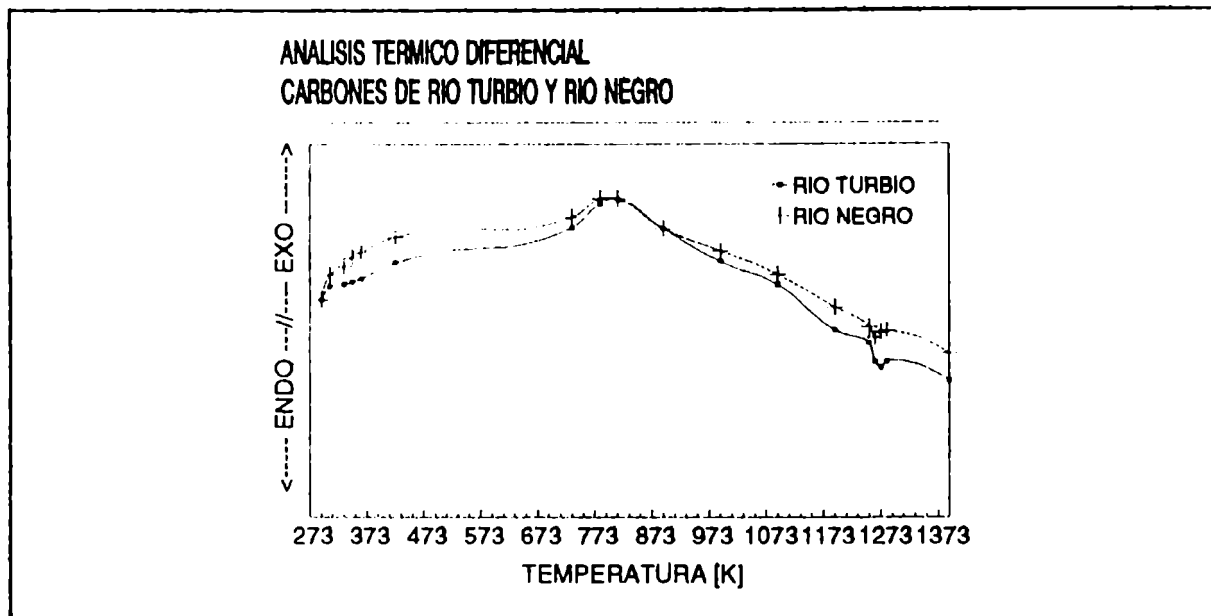


Figura IV.1. Análisis térmico diferencial para las muestras de carbón de Río Turbio y Río Negro.

Los mismos indican que ambas muestras presentan un comportamiento similar al ser tratadas térmicamente en atmósfera inerte; se pueden distinguir las siguientes regiones o zonas: una zona endotérmica alrededor de 373 K y dos zonas exotérmicas, una de ellas entre 633 K y 893 K con un máximo alrededor de 800 K, y una segunda zona, más suave, entre aproximadamente 973 K y 1173 K, algo más pronunciada para el carbón de Río Turbio. Las dos muestras de carbón presentan también un pequeño pico endotérmico alrededor de 1273 K.

La zona endotérmica se debe a la deshidratación de las muestras mientras que las zonas exotérmicas pueden atribuirse a la devolatilización de las mismas. En este sentido, se ha puntualizado (Anthony y Howard, 1976) que la pirólisis del carbón

es una reacción de descomposición térmica que comienza a 623 K - 673 K, procede hasta temperaturas del orden de 1273 K y su extensión depende fuertemente de la temperatura. Durante la misma, la estructura del carbón se descompone, rompiéndose las uniones más débiles a las temperaturas más bajas y las más fuertes, a las temperaturas superiores. Los fragmentos volátiles se escapan de las partículas de carbón; algunos de éstos son radicales libres sumamente reactivos y están sujetos a reacciones secundarias, tales como craqueo y repolimerización.

En base a este cuadro descriptivo, se han propuesto distintos modelos para representar el complejo conjunto de reacciones que tienen lugar en la pirólisis del carbón (Gavalas, 1982); éstos abarcan desde modelos de reacción simple en los que se supone una única reacción de descomposición de primer orden que ocurre uniformemente en toda la partícula hasta aquellos que consideran esquemas de reacción complejos, e involucran una serie de reacciones consecutivas o competitivas, que dependen marcadamente de la temperatura de pirólisis. Uno de los modelos más aceptados (Van Krevelen, 1981), considera una devolatilización primaria y otra secundaria. En la primaria, que ocurre a las temperaturas más bajas, se liberan compuestos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, tars o alquitranes y gases, CO_2 , CO , H_2O , mientras que en la secundaria, se eliminan fundamentalmente metano y, a las temperaturas más altas, hidrógeno.

Considerando este modelo, sustentado en evidencias experimentales de la literatura y obtenidas a partir del análisis de los productos de pirólisis a distintas temperaturas, la primera zona exotérmica observada en el DTA se correspondería con la devolatilización primaria mientras que la segunda, podría atribuirse a la secundaria. El pequeño pico endotérmico a 1273 K se debería a la evolución de hidrógeno. Otros estudios de DTA realizados para carbones de diferente rango, desde lignitos a antracitas, también reflejan el carácter predominantemente exotérmico de la pirólisis; a medida que el rango del carbón aumenta, se produce un desplazamiento progresivo de las zonas exotérmicas hacia temperaturas más altas y éstas se tornan menos pronunciadas (Van Krevelen, 1981; Vasandani y Shah, 1994).

IV.2. CARACTERIZACION QUIMICA Y ESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS

IV.2.1. ANALISIS ULTIMO Y ELEMENTAL

En las Tablas IV.2 y IV.3, se presentan los resultados correspondientes a los análisis próximo y elemental para las muestras de carbón, chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro.

TABLA IV.2 ANALISIS PROXIMO DE LAS MUESTRAS DE CARBON, CHARS Y CHARS DEMINERALIZADOS DE RIO TURBIO Y RIO NEGRO (en base seca).

Muestra	Materia volátil (%wt)	Cenizas (%wt)	Carbono fijo (%wt)
Carbón Río Turbio	37.7	17.1	45.2
Char Río Turbio	6.2	28.2	65.6
Demineralizado RT	12.8	3.1	84.1
Carbón Río Negro	31.8	19.9	48.3
Char Río Negro	3.5	29.9	66.6
Demineralizado RN	21.0	1.4	77.6

TABLA IV.3 ANALISIS ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS DE CARBON, CHARS Y CHARS DEMINERALIZADOS DE RIO TURBIO Y RIO NEGRO (libre de humedad y de cenizas).

Muestra	C (%wt)	H (%wt)	N (%wt)	S (%wt)	O* (%wt)
Carbón Río Turbio	68.52	5.44	1.54	1.00	22.50
Char Río Turbio	83.67	0.95	1.31	-	14.07
Demineralizado RT	94.84	0.55	1.54	-	3.07
Carbón Río Negro	74.52	5.63	2.01	0.67	17.17
Char Río Negro	97.02	0.95	1.89	-	0.14
Demineralizado RN	84.10	0.91	1.54	-	13.45

* el oxígeno se calculó por diferencia.

El carbón de Río Turbio presenta un mayor contenido de volátiles, similar de cenizas y un porcentaje de carbono fijo ligeramente menor que el carbón de Río Negro (Tabla IV.2). Como es de esperarse, el tratamiento térmico disminuye significativamente el contenido de volátiles presente en las muestras originales, evidenciado a partir de los resultados obtenidos para

los chars, mientras que la demineralización reduce considerablemente el porcentaje de cenizas de los chars.

A partir de la Tabla IV.3 se puede apreciar que la pirólisis afecta de igual forma al %C de los carbones de Río Turbio y de Río Negro conduciendo al incremento del mismo; en cambio, la demineralización lo hace en forma diferente. Este cambio de tendencia en el porcentaje de carbono puede afectar la reactividad del char respecto del demineralizado tal como lo puntualizaron Ng y col. (1988). Por otra parte, se encuentran relaciones inversamente proporcionales entre el porcentaje de oxígeno y el porcentaje de carbono para todas las muestras y entre el contenido de volátiles y el porcentaje de carbono para los carbones vírgenes y devolatilizados (chars). Estas tendencias concuerdan con las predichas por Neavel y col. (1986), quienes desarrollaron correlaciones válidas para carbones minerales de distintos rangos.

IV.2.2. ANALISIS DE LAS CENIZAS

En la Tabla IV.4. se presentan los resultados obtenidos, por absorción atómica, en el análisis de las cenizas correspondientes a las muestras de carbón, chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro, que permiten obtener información sobre el contenido de metales presentes en las mismas. Estos se analizan complementariamente con los resultantes del análisis de difracción de rayos X, que se detallan en la sección siguiente (IV.2.3).

TABLA IV.4 ANALISIS DE CENIZAS DE LAS MUESTRAS DE CARBON VIRGENES Y TRATADAS (% wt).

Muestra	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	OCa	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
RT	10.42	2.33	0.91	0.11	0.14	1.81	0.22	0.02
CHAR RT	17.96	6.14	0.43	0.16	0.09	3.54	0.11	0.06
DEM RT	0.79	0.43	--	0.09	0.04	0.29	0.06	0.02
RN	16.47	3.96	0.21	0.11	0.06	1.69	0.07	0.05
CHAR RN	16.58	2.47	0.57	0.04	0.06	1.31	0.08	0.06
DEM RN	0.48	0.29	0.07	0.05	0.02	0.31	0.01	0.01

Las dos muestras de carbón virgen presentan, mayoritariamente, silicio, hierro y aluminio y, en menor proporción, calcio, sodio, potasio, magnesio y manganeso. De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, éstos están presentes en ambas, principalmente, como SiO_2 , cuarzo, y arcillas. En el carbón de Río Turbio, se encuentran también formando alumino-silicatos de hierro y magnesio; en cambio, el carbón de Río Negro tiene $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, caolinita, CuS , covelita, si bien no se detectó Cu por absorción atómica. En este sentido, se ha señalado (Iribarne y col., 1994) que la complejidad inherente a estas muestras requiere del análisis de datos resultantes de la aplicación de varias técnicas complementarias a fin de alcanzar una descripción completa de los metales presentes.

En general, los resultados obtenidos (Tabla IV.4) indican que la pirólisis y la demineralización afectan la proporción de metales en las muestras resultantes de estos tratamientos. La pirólisis incrementa el contenido de metales mayoritarios del carbón de Río Turbio; en cambio, no conduce a variaciones significativas de éste para el carbón de Río Negro. La comparación entre ambos chars indica que el char de Río Turbio tiene mayor contenido de hierro, sodio y aluminio, y porcentajes similares de silicio, calcio, potasio, magnesio y manganeso que el char de Río Negro. Para los chars demineralizados, los porcentajes, en general, disminuyen en forma considerable y, particularmente, el correspondiente al silicio.

Respecto a los datos existentes en la literatura, los resultados obtenidos para el carbón de Río Turbio son similares a los hallados por García y Radovic (1986) para carbones chilenos subbituminosos y bituminosos, y por Calemma y Radovic (1991) para un carbón subbituminoso italiano. Los porcentajes de metales para el char de Río Turbio concuerdan con los obtenidos para otro char subbituminoso analizado por Ng y col. (1988). El carbón de Río Negro presenta, aproximadamente, los mismos porcentajes que los hallados por López-Peinado y col. (1985), para un carbón bituminoso. Los porcentajes de metales para el char de Río Negro son similares a los publicados por Huang y col. (1991) para chars preparados a partir de carbones bituminosos.

IV.2.3. DIFRACTOGRAMAS

Los difractogramas obtenidos para los carbones de Río Turbio y Río Negro como así también los correspondientes a los chars y chars demineralizados se presentan en las Figuras IV.2-IV.7. Los resultados obtenidos son característicos de materiales carbonosos, tanto de carbones minerales como vegetales, e indican que los mismos se encuentran en un estado intermedio entre amorfo y cristalino (cristalito) y su disposición tridimensional no es regular (Van Krevelen, 1981). Los difractogramas presentan picos en posiciones angulares próximas a las correspondientes al grafito verificándose dos tipos de reflexiones: bidimensionales del tipo (hk) y cristalinas del tipo (ool) con l par. No se observan reflexiones tridimensionales del tipo (hkl) con h, k, l, diferentes de cero (Souza, 1991).

El difractograma obtenido para el carbón de Río Turbio (Figura IV.2) presenta picos característicos de arcillas, smectita (aluminio-silicato de hierro y magnesio), cuarzo (SiO_2) y grafito. El tratamiento térmico elimina la smectita (Figura IV.4); en el difractograma correspondiente al char demineralizado (Figura IV.6), puede observarse que han desaparecido los picos característicos del cuarzo, debido a la solubilización del mismo por el HF empleado en la demineralización.

En el carbón de Río Negro (Figura IV.3) no está presente la smectita pero aparecen, además de los picos ya detallados para el carbón de Río Turbio, la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$) y la covelita (CuS). En la Figura IV.5 se aprecia que la pirólisis conduce a la desaparición de la caolinita y la covelita y que el segundo pico correspondiente al grafito resulta más agudo. El char demineralizado (Figura IV.7) presenta los picos característicos del grafito.

Los difractogramas de los carbones y los chars presentan, en general, picos agudos característicos de cristales grandes. De la comparación de las Figuras IV.2 y IV.3, se encuentra que las líneas de difracción correspondientes al carbón de Río Negro resultan más agudas que para Río Turbio, indicando que el primero presenta una estructura más ordenada. Esto concuerda con los resultados obtenidos en la literatura en el sentido que las

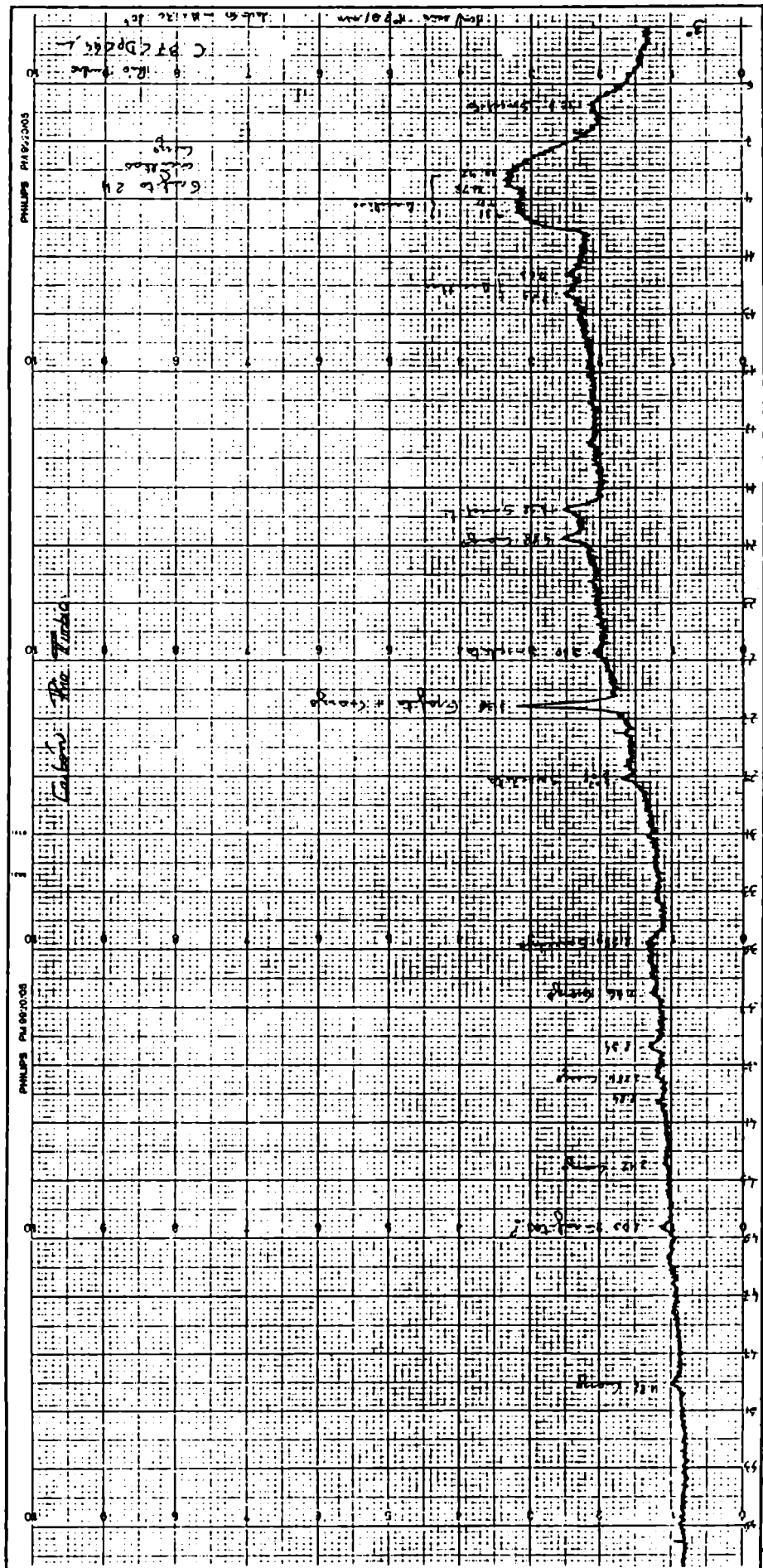


Figura IV.2 Difractograma para el carbón de Río Turbio.

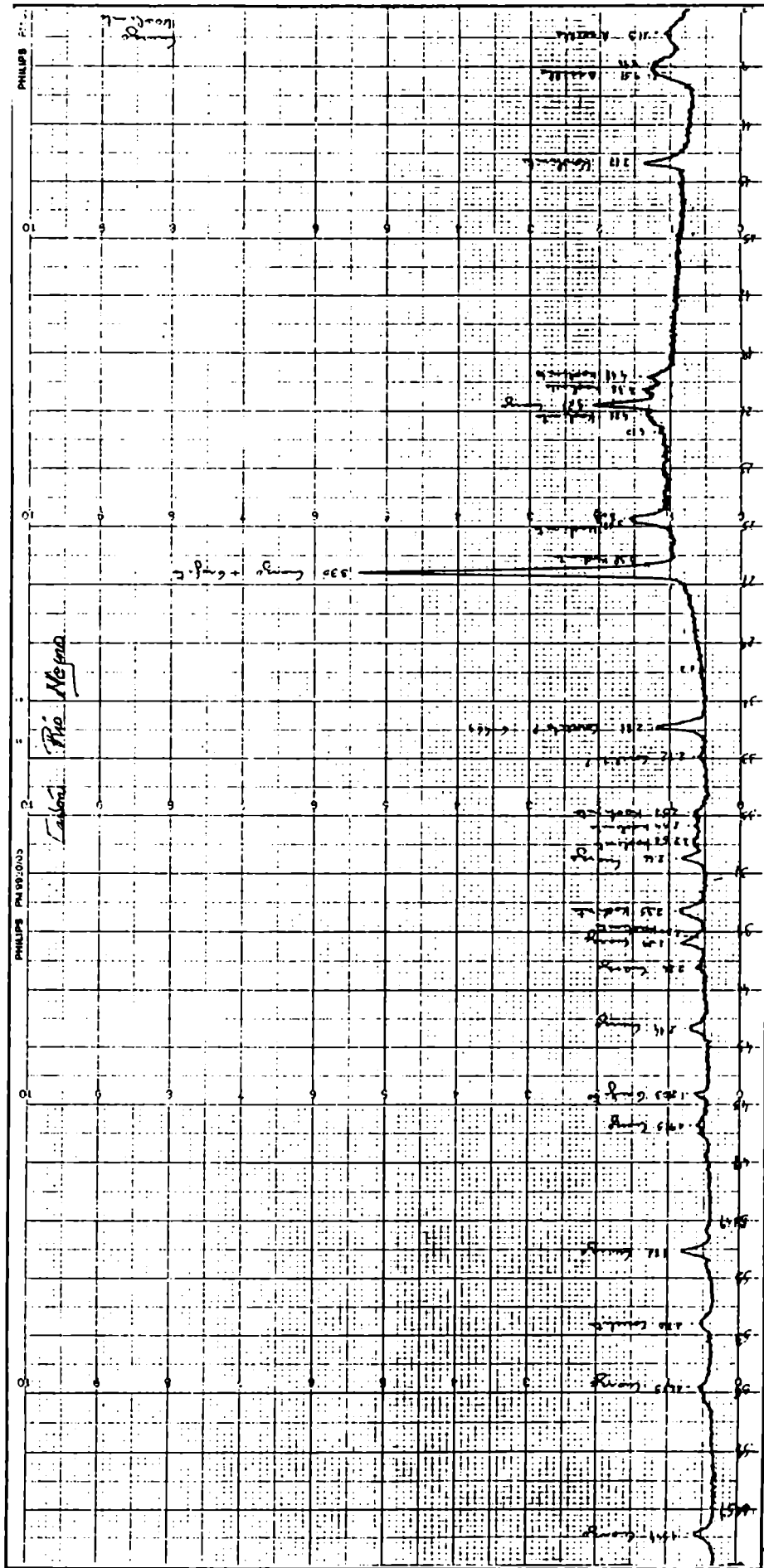


Figura IV.3 Difractograma para el carbón de Río Negro.

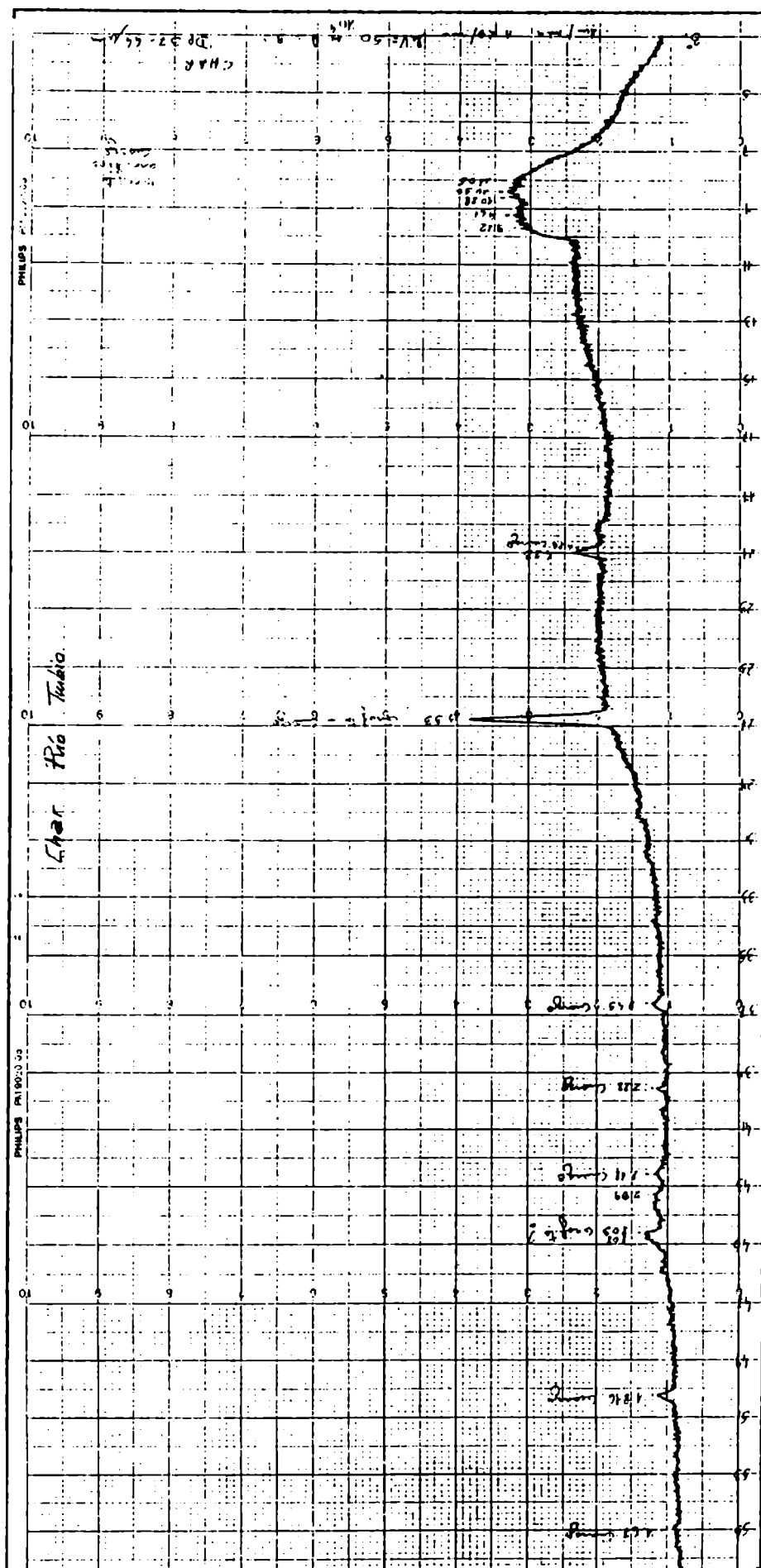


Figura IV.4 Difractograma para el char de Río Turbio.

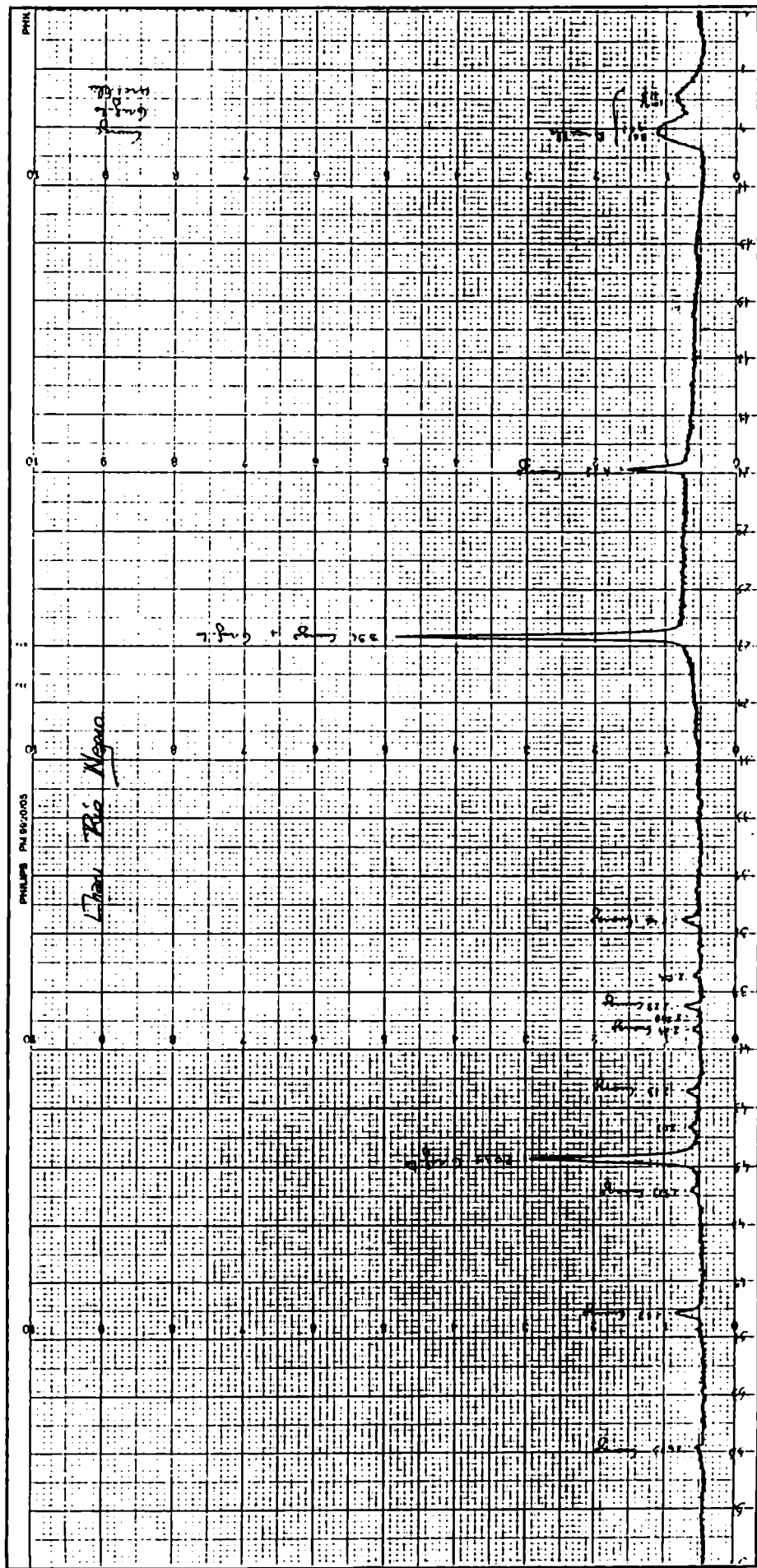


Figura IV.5 Difractograma para el char de Río Negro.

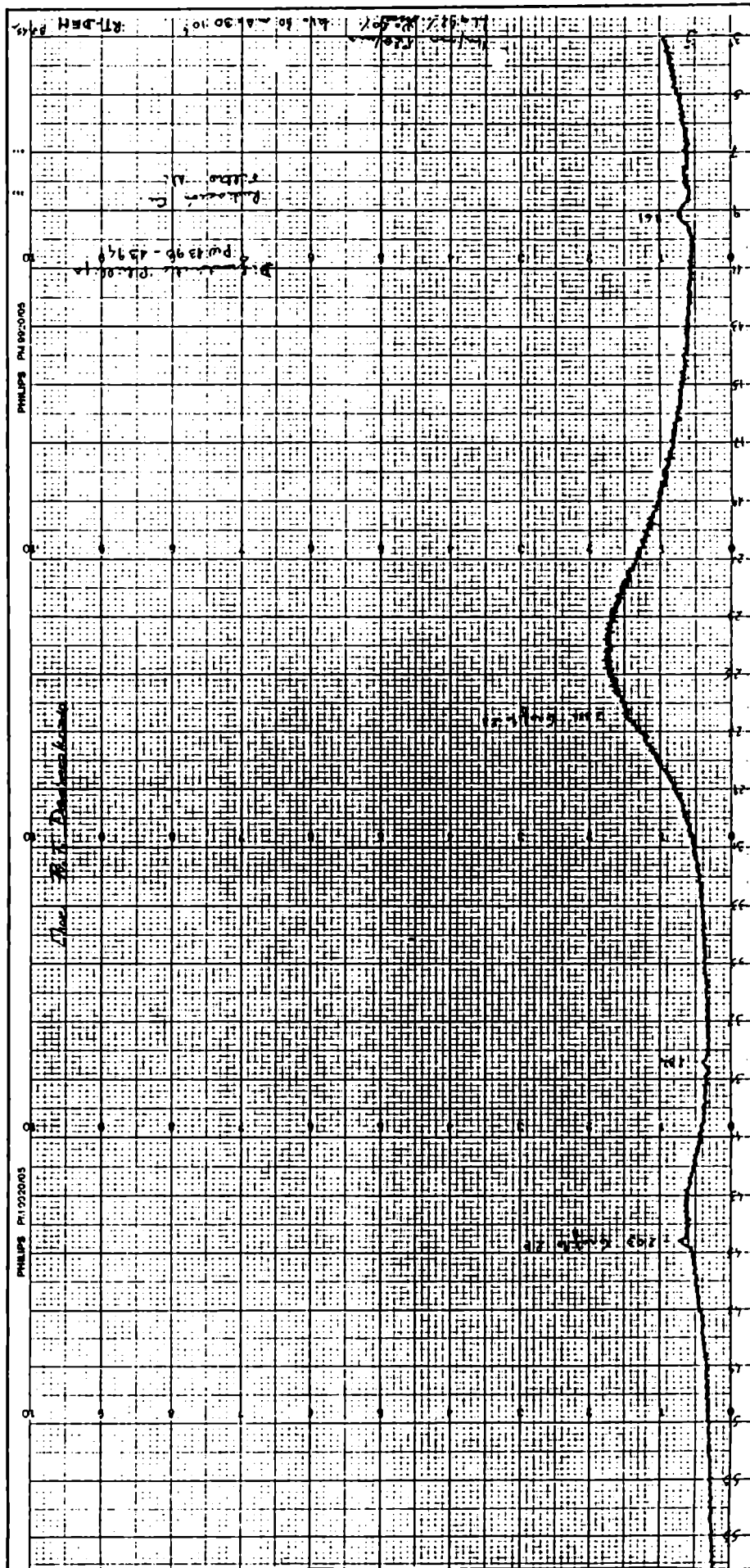


Figura IV.6 Difractograma para el char de Rio Turbio demineralizado.

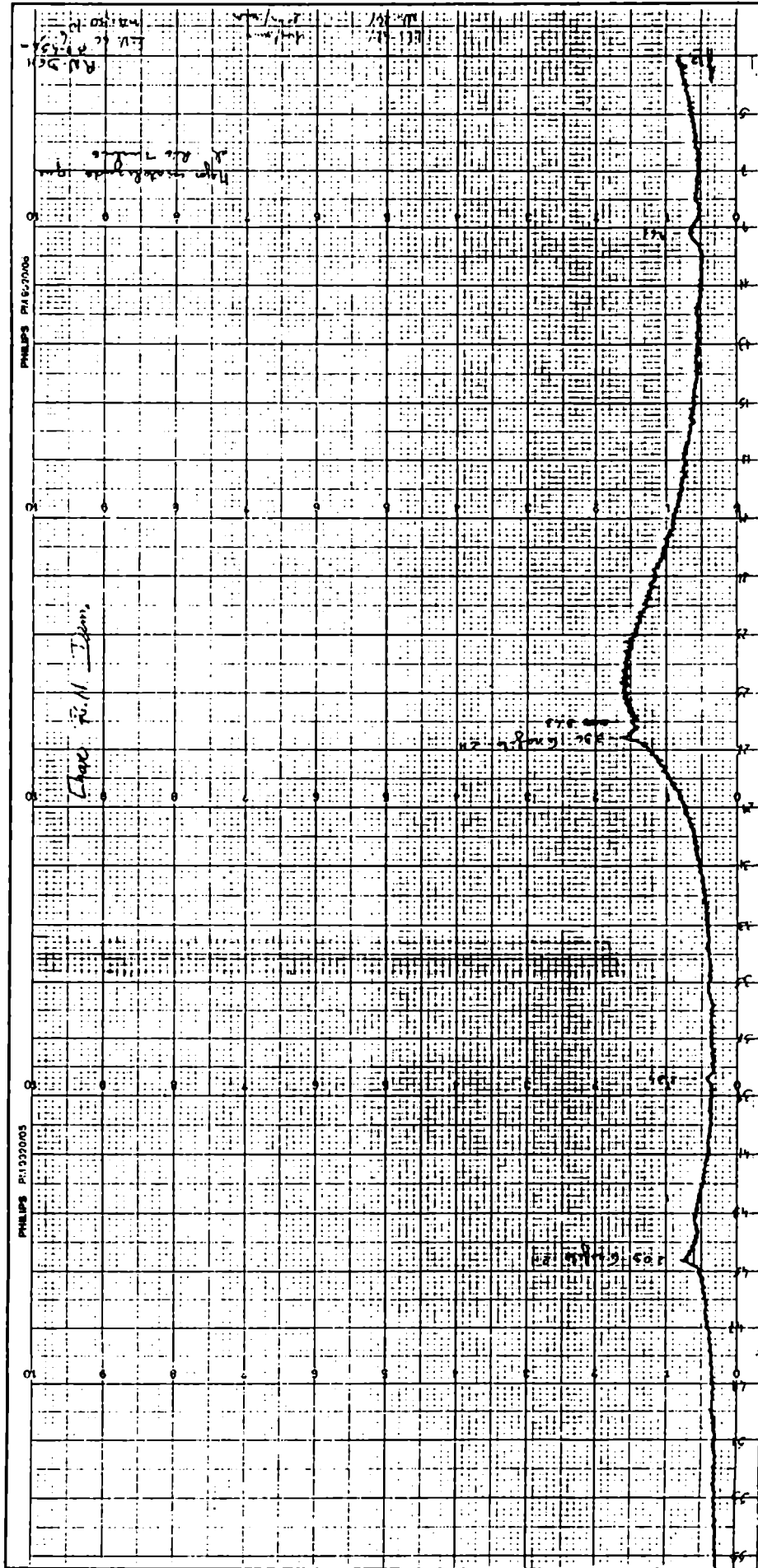


Figura IV.7 Difractograma para el char de Río Negro demineralizado.

mismas se tornan más agudas a medida que el rango del carbón aumenta hasta asemejarse a las correspondientes al grafito, señalando un ordenamiento progresivo de la estructura (Van Krevelen, 1981). En los difractogramas correspondientes a los chars demineralizados (Figuras IV.6 y IV.7), las líneas de difracción se ensanchan sugiriendo la presencia de cristalitas pequeños y dispersos y estructuras significativamente más desordenadas que las de los chars sin demineralizar.

En los difractogramas se puede apreciar, para cada muestra, el ancho de los picos de grafito que, en el caso de los materiales carbonosos, se encuentran entre los 26-27 grados y entre los 44-45 grados (2θ) y corresponden a las reflexiones (002) y (10), respectivamente. A partir de los mismos y aplicando la ecuación de Scherrer, se pueden estimar las dimensiones del cristalito; la altura del cristalito, l_a , y el diámetro, l_w , se evalúan a partir de los picos a 26-27 grados y 44-45 grados, respectivamente. La ecuación de Scherrer establece que:

$$l = \frac{\kappa \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54181 Å para $\text{CuK}\alpha$); θ es el ángulo de Bragg en radianes; B es el ancho del pico correspondiente a la mitad de la intensidad máxima. Se consideraron $\kappa = 0.91$ y 1.84 para la evaluación de l_a y l_w , respectivamente.

La cuantificación del tamaño del cristal para las muestras resulta difícil, ya que los picos de grafito puros tienen un ancho muy pequeño y resultan prácticamente indistinguibles para los chars demineralizados. En base a la ecuación (1) los valores obtenidos para los chars son: $l_a \approx 7-15$ Å y $l_w \approx 15-30$ Å. El valor de l_a obtenido para el char de Río Negro indica un mayor tamaño respecto del char de Río Turbio.

Los valores encontrados de l_a son similares a los informados por Ying-Hua y col. (1991) y Kyotani y col. (1993) para un char bituminoso ($l_a = 11-15$ Å).

IV.3. DETERMINACION DE PARAMETROS TEXTURALES Y CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS DE LAS MUESTRAS

Los distintos tipos de carbón y/o las muestras derivadas de los mismos se caracterizan por presentar texturas complejas con gran variedad de poros de diferentes tamaños, desde pequeñas aberturas hasta grandes cavidades o rajaduras, que varían con el rango de carbón (López Peinado y col., 1985). La textura inherentemente compleja de este tipo de sólidos, debida a la intrincada red de microporos, mesoporos y macroporos, hace difícil su caracterización la que se lleva a cabo mediante diferentes técnicas (Cukierman y col., 1996).

La clasificación de poros según su ancho promedio adoptada por la IUPAC (Gregg y Sing, 1982) es la siguiente:

Microporos: diámetro menor que 20 Å

Mesoporos: diámetro entre 20 y 500 Å

Macroporos: diámetro mayor que 500 Å

Se ha puntualizado en la literatura (Amarasekera y col., 1995), que el empleo de dióxido de carbono como adsorbato resulta particularmente apto para estudiar la textura de sólidos microporosos debido a su fácil accesibilidad a poros sumamente pequeños y/o aislados. Por esta razón y considerando que la mayor parte de la superficie específica de los carbones minerales vírgenes y tratados (chars) se debe a la contribución de microporos, este adsorbato a temperatura ambiente permite determinar la misma en forma adecuada y la información obtenida esta asociada, fundamentalmente, al carácter microporoso de las muestras. En cambio, la evaluación de áreas específicas de carbón y/o chars a partir de isotermas de adsorción empleando nitrógeno a 77 K no resulta conveniente ya que éste difícilmente accede a los microporos debido a un proceso de difusión activada y cierta disminución en el tamaño de las entradas de los microporos por contracción térmica de las muestras a las bajas temperaturas involucradas (Lecloux, 1983; Gutiérrez y col., 1988, Carrasco Marín y col., 1993).

La información resultante a partir de la porosimetría de mercurio está asociada a la presencia de macroporos y mesoporos de las muestras.

Se presentan en esta sección los resultados obtenidos a partir de las experiencias mediante porosimetría de mercurio, sortometría y microscopía electrónica de barrido.

IV.3.1. DETERMINACION DE LA POROSIDAD Y DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE POROS

En la Tabla IV.5 se presentan los valores de porosidad obtenidos para las muestras de ambos carbones, chars y chars demineralizados.

TABLA IV.5 VALORES DE POROSIDAD PARA LAS MUESTRAS DE RIO TURBIO Y DE RIO NEGRO

Muestra	Río Turbio	Río Negro
Carbón	0.25	0.34
Char	0.18	0.27
Char dem.	0.16	0.24

Como puede apreciarse estos resultados no reflejan un efecto considerable del tratamiento térmico sobre los carbones vírgenes y de la posterior demineralización de éstos, una vez pirolizados.

La metodología aplicada para evaluar la porosidad y la distribución de tamaños de poros se detallan en el Apéndice A.

En las Figuras IV.8 y IV.9 se presentan las distribuciones de tamaños de poros para los carbones, chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro, respectivamente. Esta presentación se realiza en forma conjunta a fin de facilitar el análisis de la influencia del tratamiento térmico y la demineralización sobre la evolución de la distribución de los tamaños de poros.

POROSIMETRIA DE Hg PARA RIO TURBIO

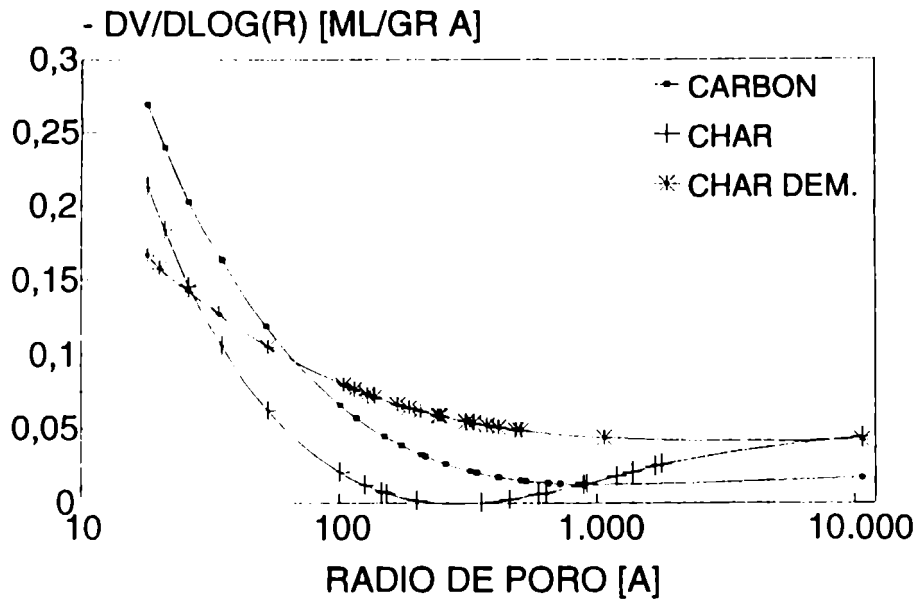


Figura IV.8 Curvas de distribución de tamaños de poros para el carbón, char y char demineralizado de Río Turbio.

En la Figura IV.8 se puede apreciar que el carbón de Río Turbio presenta una distribución unimodal de poros. En cambio, el char presenta dos poblaciones de poros, una de radios comprendidos entre 20 Å y 200 Å y otra para poros de radios mayores a 700-800 Å, indicando que el tratamiento térmico ocasiona la desaparición de los mesoporos de mayor tamaño y de algunos macroporos. Estas modificaciones en la matriz del carbón virgen por efecto de la pirólisis pueden atribuirse a que durante la misma los volátiles liberados conducen a un ensanchamiento significativo de los poros de esta región, provocando su transformación a los macroporos de la región entre 1000 y 10.000 Å; los mesoporos de radio menor a 100 Å parecerían haber sufrido una cierta contracción. La demineralización del char conduce a una distribución, nuevamente, unimodal con poros de radio entre 20 - 10.000 Å y una mayor proporción de poros de radio mayor a 30 Å indicando que ésta provoca el ensanchamiento de los poros.

POROSIMETRIA DE Hg PARA RIO NEGRO

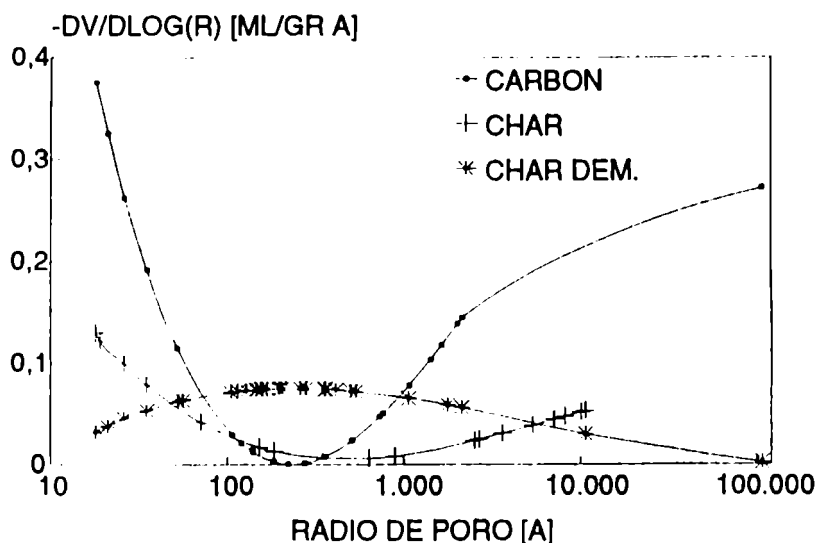


Figura IV.9 Curvas de distribución de tamaños de poros para el carbón, char y char demineralizado de Río Negro.

Para las muestras de Río Negro, los resultados indican que tanto el carbón virgen como el char presentan distribuciones bimodales a diferencia del carbón y char de Río Turbio. Al respecto, Walker (1980) ha encontrado que cuando los carbones de tipo bituminoso se pirolizan y transforman en chars, éstos retienen la distribución polimodal. También ha señalado que la extensión del cambio en el tamaño medio de poros de la distribución depende de un balance entre el aumento del tamaño de poros por la liberación de volátiles y la disminución de éste por encogimiento de las partículas. Los resultados correspondientes al char demineralizado indican una población unimodal de tamaños de poros.

Para los dos tipos de carbón estudiados, la demineralización de los chars afecta de igual modo la distribución de tamaños de poros, conduciendo a distribuciones unimodales.

Los resultados obtenidos por porosimetría de mercurio permiten inferir que a nivel de macro y mesoporos tanto el tratamiento térmico como la demineralización ocasionan modificaciones en la distribución de tamaños de poros de las muestras,

aunque éstas no se reflejen apreciablemente en los valores de porosidad determinados.

IV.3.2. DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA

En las Figuras IV.10-12 se presentan las isotermas de adsorción obtenidas para los carbones de Río Turbio y Río Negro, chars y chars demineralizados. Las mismas se representan como volumen de dióxido de carbono adsorbido en CNPT por unidad de masa de muestra, V_a/W_s , en función de la presión relativa P_1/P_2 , siendo P_1 la presión de equilibrio y P_2 , la de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo ($P_2 = 49805.97$ mmHg).

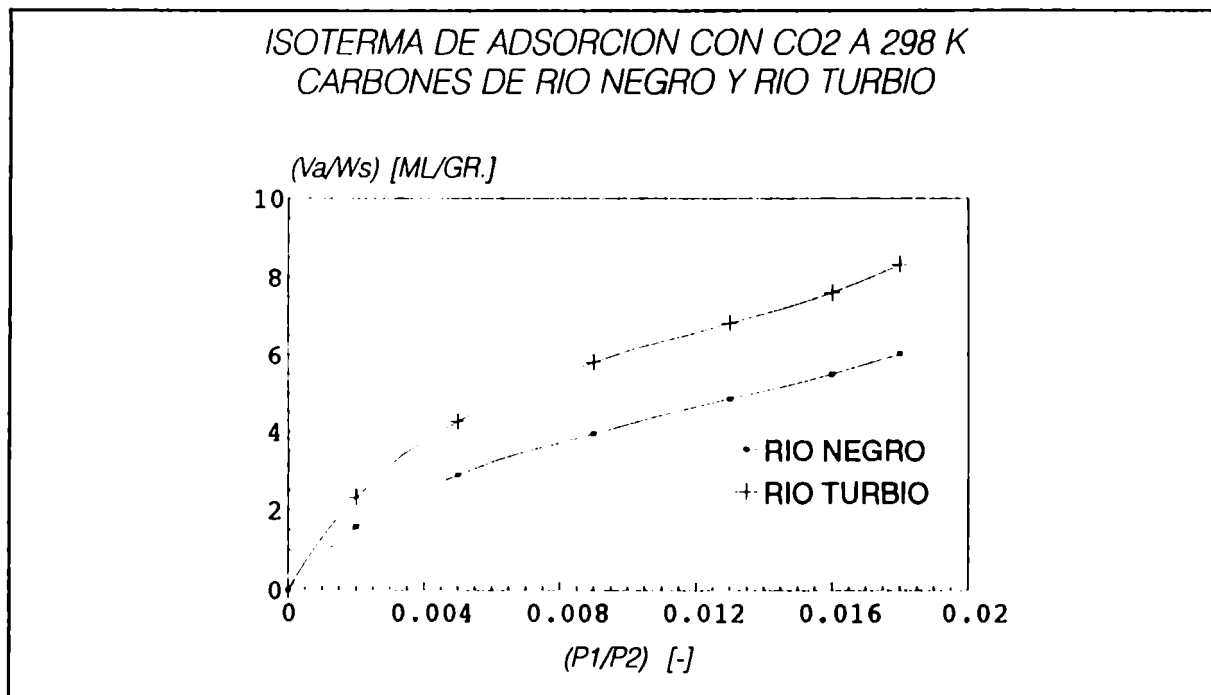


Figura IV.10. Isotermas de adsorción de los carbones de Río Turbio y Río Negro.

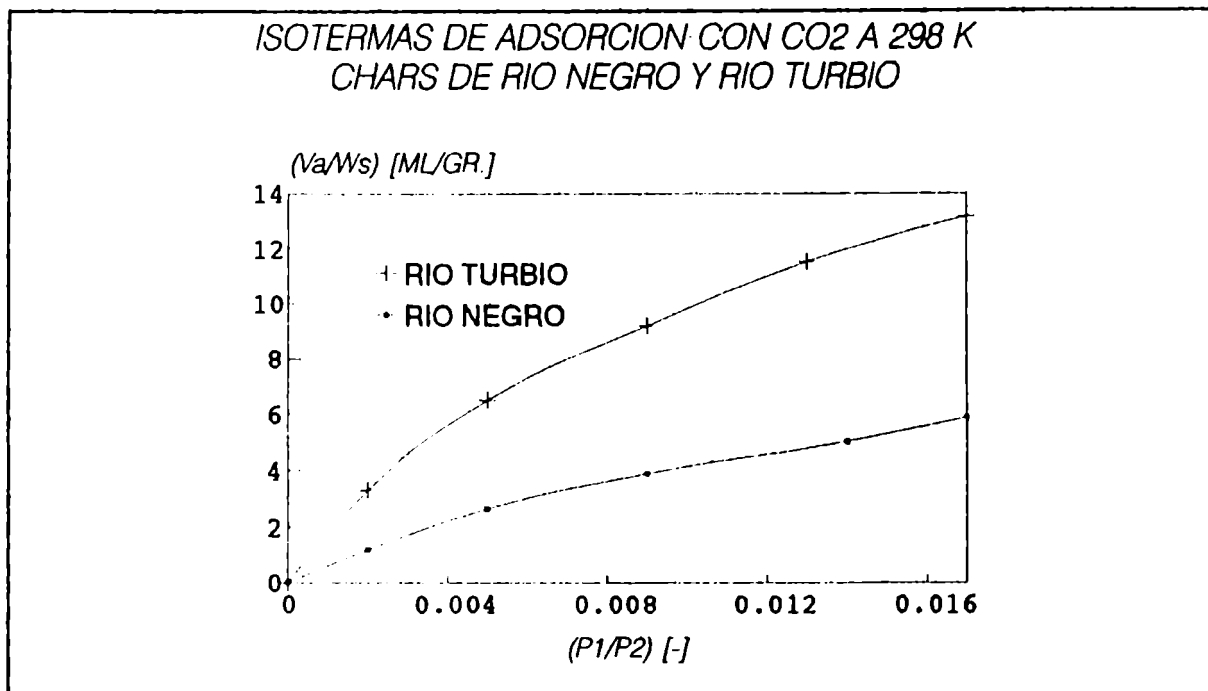


Figura IV.11. Isotermas de adsorción de los chars de Río Turbio y Río Negro.

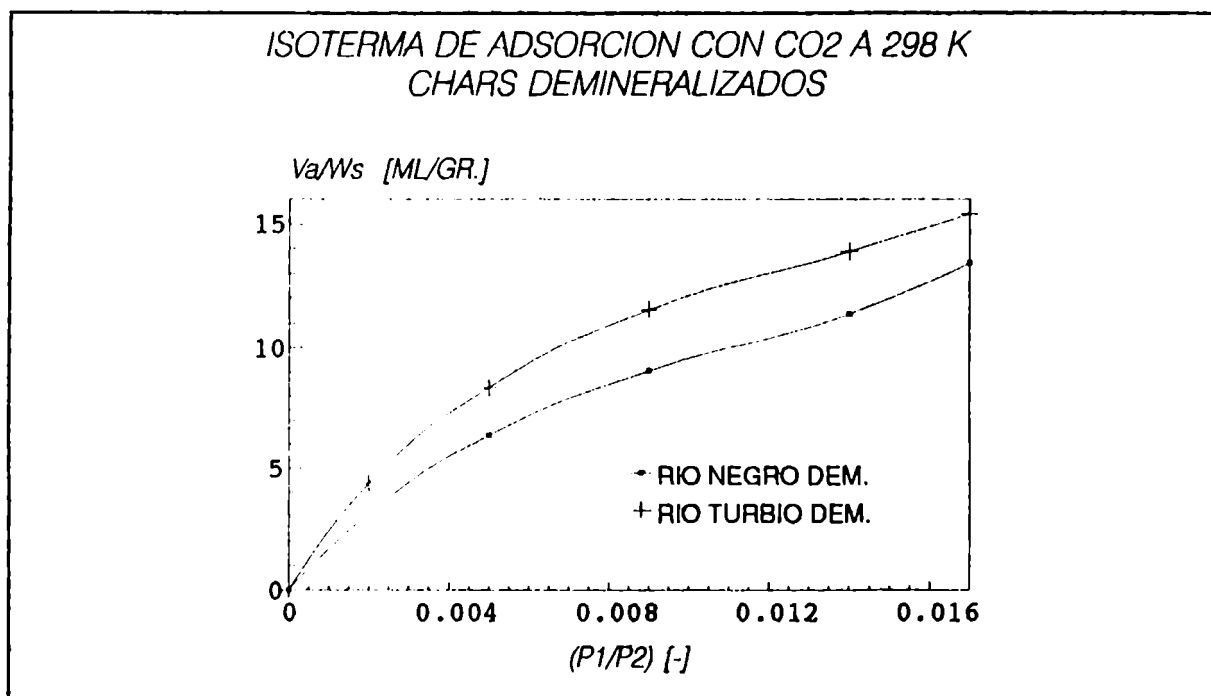


Figura IV.12. Isotermas de adsorción de los chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro.

Puede apreciarse que el volumen de dióxido de carbono adsorbido por unidad de masa de muestra, en todo el rango de presiones relativas, es mayor para las muestras correspondientes al carbón de Río Turbio vírgenes y tratadas. En consecuencia, estos resultados permiten inferir que tanto el carbón de Río Turbio virgen como los chars preparados a partir del mismo presentan una microporosidad ligeramente mayor que el carbón de Río Negro y sus respectivos chars.

A fin de evaluar el área específica para cada muestra, se aplicó la ecuación de Dubinin-Radushkevich, válida para sólidos microporosos, a las isotermas de adsorción obtenidas; esta ecuación está dada por la siguiente expresión (Gregg y Sing, 1982):

$$\log_{10} W - \log_{10} W_0 = DR \log^2_{10} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2)$$

donde W es la cantidad de gas adsorbida por la muestra expresada como volumen de líquido, W_0 , la ordenada al origen que representa el volumen total de microporos, DR , el coeficiente de Dubinin y P_1 y P_2 las presiones de trabajo y de saturación del gas, respectivamente. La pendiente, DR , que se obtiene al representar $\log_{10} W$ versus $\log_{10}^2 (P_2/P_1)$ es característica de cada muestra. Las expresiones correspondientes a W y DR son las siguientes:

$$DR = 2.303 \frac{\left(\frac{R_g T}{B} \right)^2}{k} \quad (3)$$

$$W = \frac{V_a}{W_s} \frac{PM}{22400} \frac{1}{1.04} \left[\frac{gr.liq}{cm^3} \right]$$

con PM , el peso molecular del gas, V_a , el volumen de gas adsorbido en CNPT, W_s , la masa de muestra, B y k , coeficientes característicos del adsorbato y del adsorbente, respectivamente.

El ajuste de los datos obtenidos mediante la ecuación (2) se presenta en las Figuras IV.13-15.

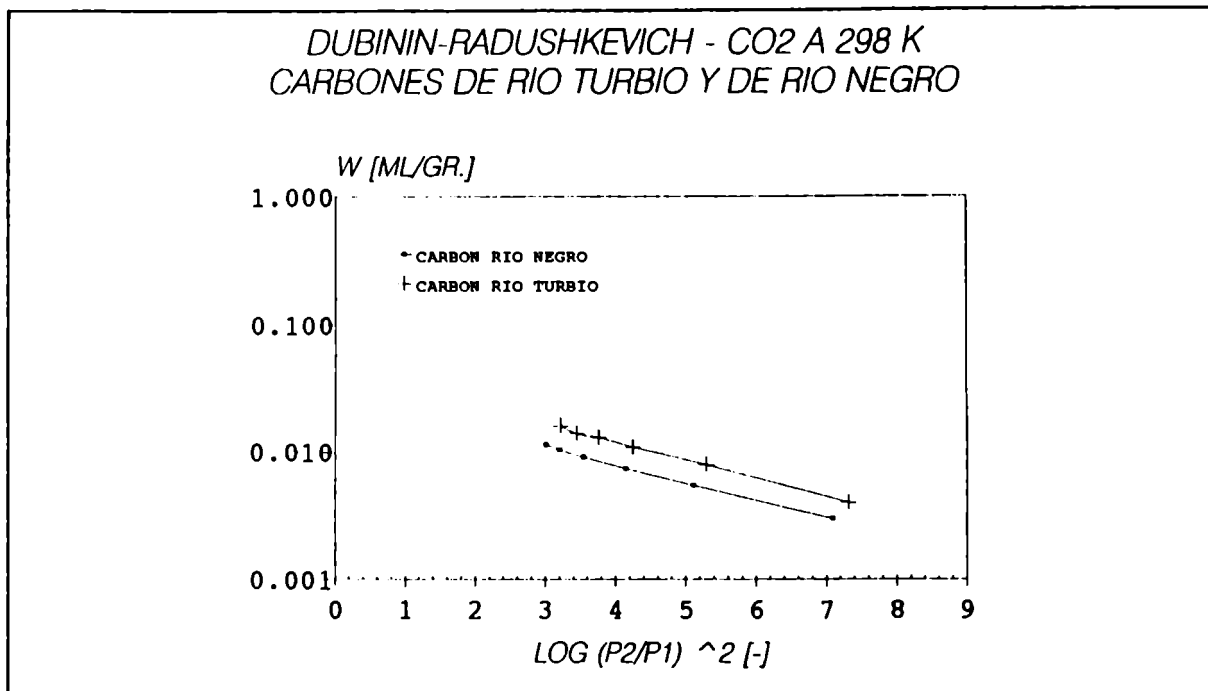


Figura IV.13. Ajuste de la ecuación de Dubinin-Radushkevich para los datos de las isotermas de los carbones de Río Turbio y de Río Negro.

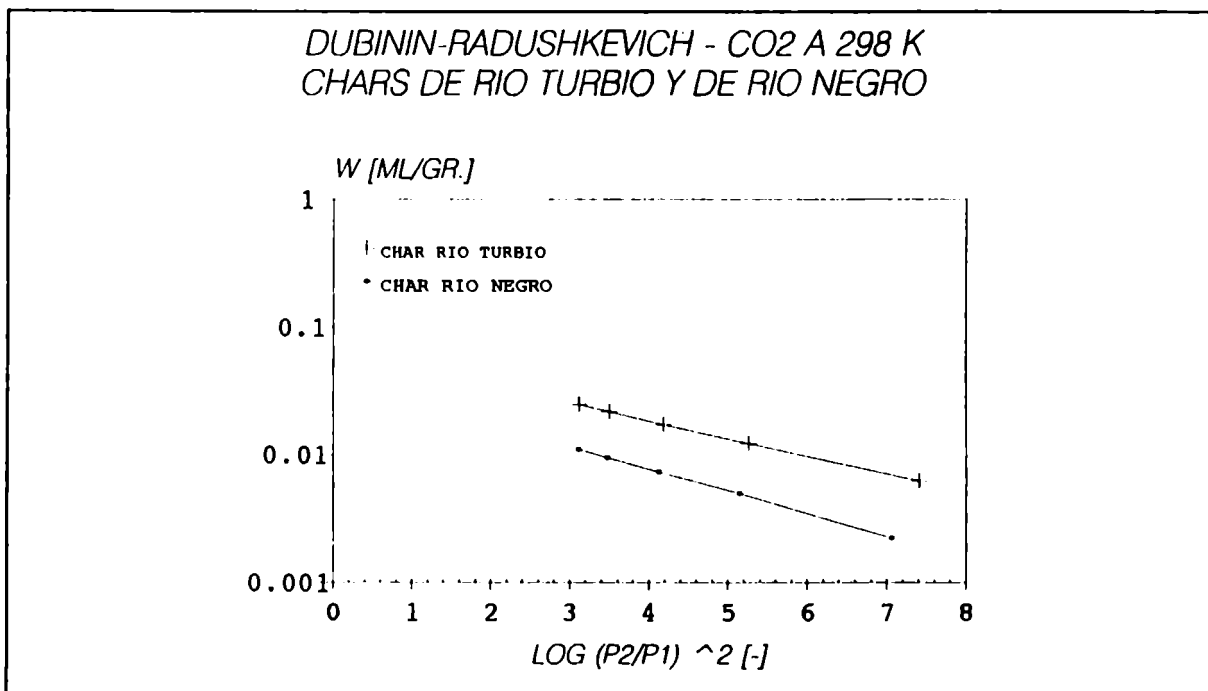


Figura IV.14. Ajuste de la ecuación de Dubinin-Radushkevich para los datos de las isotermas de los chars de Río Turbio y Río Negro.

DUBININ-RADUSHKEVICH - CO₂ A 298 K
DEMINERALIZADOS RIO TURBIO Y RIO NEGRO

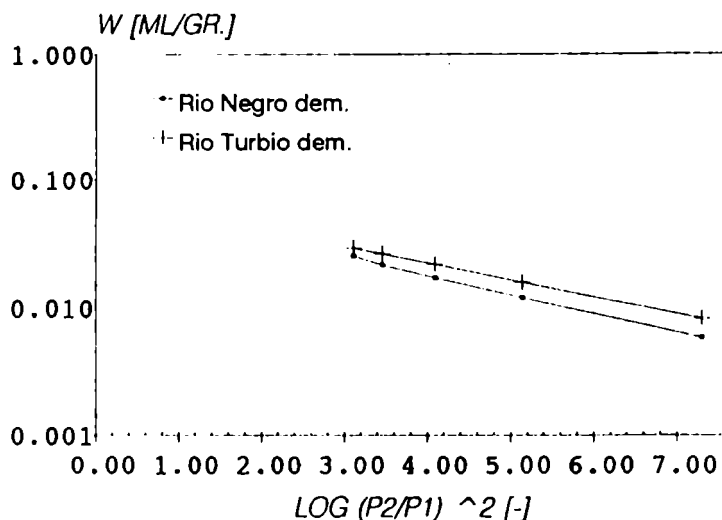


Figura IV.15. Ajuste de la ecuación de Dubinin-Radushkevich para los datos de las isotermas de los chars demineralizados de Río Turbio y de Río Negro.

A partir de la regresión de los datos para todas las muestras, se encuentra que la ecuación de Dubinin Radushkevich ajusta satisfactoriamente los resultados obtenidos en todo el rango de presiones relativas.

Se determina, entonces, para cada muestra el valor de W_0 que se utiliza para calcular las correspondientes áreas específicas aparentes, S_g , de acuerdo a:

$$S_g = \frac{W_0 N_{av} s}{V_m} \quad (4)$$

$$s = 1.09 \left(\frac{1}{N_{av} V_m} \right)^{2/3} \quad (5)$$

donde V_m es el volumen molar de líquido, s , el área proyectada de la molécula de CO₂ a la temperatura de trabajo - 22 Å² - y N_{av} , el número de Avogadro.

En la Tabla IV.6 se detallan los valores de volumen total

de microporos y de área específica promedio -entre 5 valores- para cada muestra, evaluados según el procedimiento descrito precedentemente.

TABLA IV.6 AREA ESPECIFICA APARENTE Y VOLUMEN DE MICROPOROS DE LAS MUESTRAS DE CARBON VIRGENES Y TRATADAS

Muestra	$S_g(\text{CO}_2)$ Río Turbio (m^2/gr)	W_o ($\text{cm}^3 \text{ gr}^{-1}$)	$S_g(\text{CO}_2)$ Río Negro (m^2/gr)	W_o ($\text{cm}^3 \text{ gr}^{-1}$)
Carbón	122	0.039	90	0.029
Char	245	0.078	200	0.064
Demineralizado	226	0.072	218	0.070

Los mismos resultan ayores para las muestras correspondientes al carbón de Río Turbio con respecto a las de Río Negro. El tratamiento térmico de los carbones vírgenes conduce, en ambos casos, a valores de área específica mayores, en concordancia con otros resultados encontrados en la literatura. El incremento del área específica puede atribuirse, fundamentalmente, a la formación de nuevos poros y/o a la apertura de poros inicialmente inaccesibles al gas, como consecuencia de la remoción de volátiles que tiene lugar durante la pirólisis. Asimismo, se ha señalado que durante la misma puede producirse cierta reestructuración de los agrupamientos o clusters aromáticos que constituyen el carbón virgen, que también contribuye a la apertura de microporos aumentando adicionalmente la microporosidad en la matriz del char resultante (Gale y col., 1995).

La demineralización también afecta la microporosidad de los chars, aunque menos significativamente que el tratamiento térmico de las muestras de carbón virgen, en concordancia con algunos resultados de la literatura (Fernández-González y col., 1986). El área específica para el char demineralizado de Río Turbio disminuye mientras que la correspondiente a Río Negro aumenta. Autores como Mahajan y Walker (1979) predicen cambios al azar en los valores de área específica de nitrógeno o dióxido de carbono al estudiar el efecto de la demineralización para un amplio rango de carbones, desde lignito a antracita. No obstante, cabe señalar que en la mayoría de los trabajos existentes en la literatura,

se ha llevado a cabo el estudio de la influencia de la demineralización sobre el área específica, removiendo en primer término el material mineral de los carbones vírgenes y realizando luego el tratamiento térmico.

Las modificaciones texturales que se producen por la demineralización podrían atribuirse al desplazamiento, en la matriz del char, de material inorgánico insoluble y/o a la "reorganización" del material orgánico remanente (Valenzuela Calahorro y col., 1988). El tratamiento químico involucrado en la demineralización afectaría la textura de los chars a nivel de microporos aunque menos significativamente que la pirólisis.

Los valores de área específica obtenidos para las muestras vírgenes como así también los correspondientes a los chars son consistentes con los encontrados en la literatura para carbones de rango similar y chars obtenidos a partir de éstos en condiciones similares de preparación (López-Peinado y col., 1985; Walker y col., 1979; Reyes y Jensen, 1985; Su y Perlmutter, 1985; Ballal y col., 1987; Sandmann y col. 1988; Valenzuela Calahorro y col., 1988; Amarasekera y col., 1995; Gale y col., 1995). El valor de volumen microporoso (W_0) obtenido para el char de Río Turbio concuerda con otros presentados en la literatura (Ng y col., 1988), mientras que el correspondiente al char de Río Negro es del mismo orden de magnitud que los informados por López Peinado y col. (1985), Su y Perlmutter (1985), Ballal y col. (1987) y Sandmann y col. (1988), para chars bituminosos.

IV.3.3. CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LAS MUESTRAS.

Las microfotografías SEM obtenidas para las muestras de carbón de Río Turbio virgen, devolatilizado y devolatilizado-demineralizado se presentan en las Figuras IV.16-20. El carbón de Río Turbio presenta partículas con bordes agudos algunas de ellas oblatas, achatadas en los polos (Figura IV.16), típicas de los carbones de bajo rango, del tipo subbituminoso y en las que es posible distinguir características que se asemejan a sus principales constituyentes macerales, vitrinita y fusinita.

En el char de Río Turbio (Figuras IV.17 y IV.18), los bordes son más suaves presentando una apariencia exterior rugosa y

fenestrada, debido a la existencia de poros pequeños, como resultado de la vesiculación in situ o de la formación de canales permeables que tienen lugar durante la pirólisis por liberación de volátiles. Estos resultados concuerdan con otros existentes en la bibliografía para chars preparados a partir de carbones subbituminosos (Bend y col., 1992). Además, los mismos sugieren la existencia de microporosidad sustentada por el valor de área específica evaluada a partir de las isothermas de adsorción empleando CO₂ a 298 K.

La demineralización del char de Río Turbio parecería provocar una desintegración o fragmentación de las partículas presentando el char demineralizado una apariencia más uniforme, homogénea (Figuras IV.19 y IV.20).

Las microfotografías correspondientes al carbón de Río Negro (Figura IV.21 y IV.22) evidencian partículas de características similares a las del carbón de Río Turbio, distinguiéndose, además, algunas de apariencia redondeadas o subredondeadas; esta observación concuerda con características detalladas en la bibliografía en el sentido que la proporción de partículas redondeadas se incrementa con el rango del carbón (Bend y col., 1992). El efecto de la devolatilización sobre el carbón de Río Negro es similar al encontrado para el carbón de Río Turbio y sugiere un incremento de la microporosidad (Figura IV.23), refrendada en el aumento del área específica aparente de CO₂.

La demineralización del char de Río Negro parece conducir a modificaciones morfológicas diferentes respecto del char de Río Turbio, resultando partículas de apariencia más porosa, tipo esponja (Figuras IV.24 y IV.25). Esto concuerda con el incremento del área específica.

Asimismo, considerando los principales constituyentes macerales de los carbones minerales (Van Krevelen, 1981), exinita, vitrinita y fusinita, conjuntamente con microfotografías de literatura obtenidas para chars preparados a partir de cada uno de ellos (Czechowski y Kidawa, 1991), las partículas más rugosas del tipo de las que se pueden observar en las Figuras IV.24 y IV.25, se asemejan a las estructuras celulares que caracterizan a la fusinita pirolizada mientras que aquellas de apariencia

externa más lisa u homogénea presentan semejanza con los chars de vitrinita.

Se ha encontrado, en estudios que relacionan la morfología de los chars con el rango del carbón, que los carbones de bajo rango generan chars que se caracterizan por presentar redes o entramados de poros muy finos, con cámaras múltiples huecas, altamente vesiculados y fenestrados caracterizados por altas áreas específicas de CO_2 , del orden de los $200 \text{ m}^2/\text{gr}$, y ópticamente isotrópicos. A medida que el rango del carbón aumenta, por encima de carbones con contenido medio de volátiles, los entramados o redes finas son reemplazados por estructuras huecas de una única cámara y ópticamente anisotrópicos, denominadas cenoesferas, con la consiguiente disminución de las áreas específicas. Las cenoesferas han sido identificadas por SEM como partículas típicamente redondeadas o subredondeadas; en contraste con los entramados, las cenoesferas tienen menor número de poros debido a la devolatilización aunque los mismos son de mayor tamaño.

Bend y col. (1992) desarrollaron correlaciones que permiten predecir la proporción de entramados y cenoesferas presentes en los chars en términos del oxígeno elemental, libre de humedad y cenizas, del carbón virgen o de la relación atómica oxígeno / carbono (O/C) encontrando mejores coeficientes de correlación en este último caso. Si la relación O/C es mayor a 0.20-0.25, la estructura predominante resulta la que caracteriza a los entramados; en cambio, si esta relación está comprendida entre 0.01 y 0.2, la estructura de cenoesferas predominará.

Considerando el contenido de oxígeno y carbono de los carbones empleados en el presente estudio para la preparación de los chars, detallados en la Tabla IV.1, resulta que el char de Río Turbio, cuya relación de O/C es 0.33, presenta una mayor proporción de entramados que el de Río Negro, relación O/C=0.24. Empleando las correlaciones desarrolladas por Bend y col. (1992) en términos del porcentaje elemental de oxígeno, la proporción de estructuras del tipo entramado del char de Río Turbio son significativamente predominantes, cuatro veces más que las correspondientes a las cenoesferas; en cambio, aplicando esta correlación para el char de Río Negro, la proporción de entrama-

dos y cenoesferas resulta similar.

Los resultados obtenidos mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) permiten visualizar las características morfológicas de los carbones de Río Turbio y Río Negro, la heterogeneidad de las mismas como así también las modificaciones que se producen como consecuencia de la pirólisis y la demineralización.



Figura IV.16 Carbón de Río Turbio (x 300).



Figura IV.17 Char de Río Turbio (x 1200)



Figura IV.18 Char de Río Turbio (x 1200).

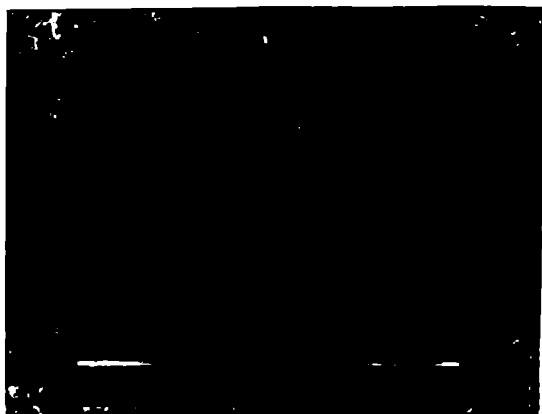


Figura IV.19 Char de Río Turbio demineralizado (x 300).



Figura IV.20 Char de Río Turbio demineralizado (x 1200).

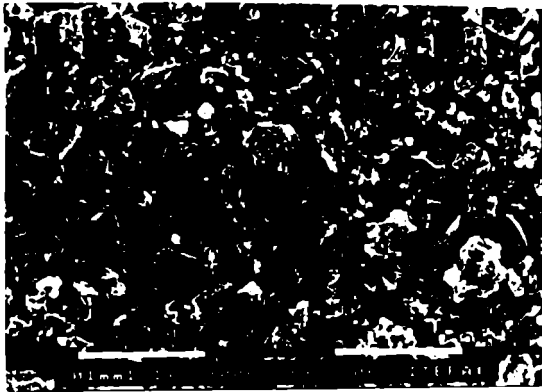


Figura IV.21 Carbón de Río Negro (x 300).



Figura IV.22 Carbón de Río Negro (x 1200).



Figura IV.23. Char de Río Negro (x 1200).



Figura IV.24 Char de Río Negro demineralizado (x 300).

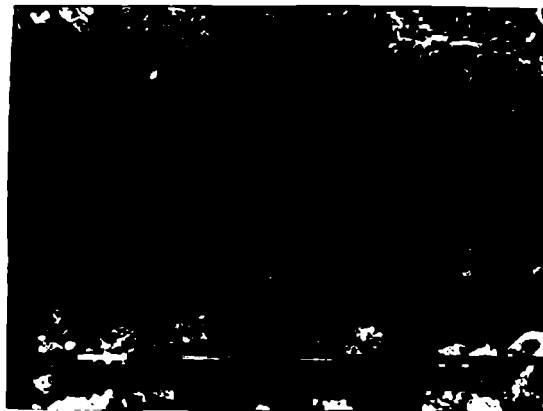


Figura IV.25 Char de Río Negro demineralizado (x 1200).

IV.4. MEDICIONES CINETICAS

IV.4.1. CURVAS CONVERSION-TIEMPO

Los resultados obtenidos de las experiencias son los termogramas. En la Figura IV.26, se ejemplifica la pérdida de peso del sólido, que es proporcional a la variación de altura, en función del tiempo para los chars estudiados, en diferentes condiciones de operación, temperatura de reacción y concentración de gas reactivo. Para cada corrida se debía procesar la información a fin de obtener las curvas conversión (x) versus tiempo (t). La manera de evaluar la conversión es considerar que, cuando la curva del termograma no presenta más variación en el tiempo, el residuo que permanece sin convertir en el platillo de la termobalanza son las cenizas (m_c). En el instante inicial, se conoce el peso del sólido (m_o) y se puede calcular entonces cuanto se ha convertido en un tiempo dado de la siguiente manera:

$$x = \frac{(m_o - m_t)}{(m_o - m_c)} \quad (6)$$

donde m_t es la masa de sólido reactivo que queda en el platillo para el tiempo t.

De esta manera se analizaron todos los termogramas y se procesó la información experimental obteniéndose las curvas conversión-tiempo.

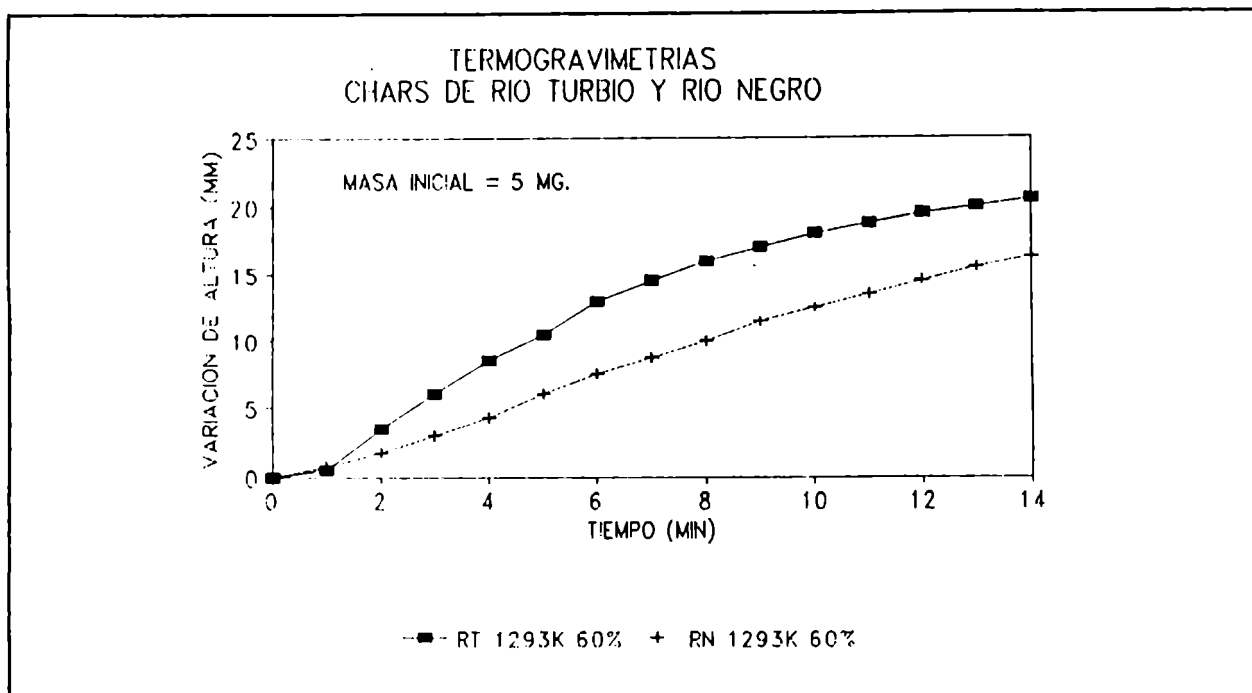


Figura IV.26. Termogramas para los chars de Río Turbio y Río Negro.

IV.4.2.DETERMINACION DE LA ETAPA CONTROLANTE DE LA VELOCIDAD DE REACCION

Las experiencias llevadas a cabo para cada uno de los chars, en las condiciones de operación detalladas en la sección III.3.2, permitieron establecer los rangos de temperatura, diámetro de partícula y caudal de gas para los cuales la velocidad de reacción está controlada por la etapa química o difusiva.

La velocidad global de la reacción entre un sólido y un gas puede estar limitada por: la transferencia de materia de los reactivos y/o productos desde o hacia el seno de la fase gaseosa, la difusión en la matriz del sólido y la cinética química. En estudios básicos, como el presente, se desea excluir deliberadamente los efectos de la transferencia de materia a fin de determinar la etapa de reacción química con precisión. Estos pueden minimizarse operando a velocidades de gas suficientemente altas de modo que un incremento adicional de la velocidad del gas no provoque un incremento de la velocidad global de reacción. Además, los efectos de transferencia de materia pueden también minimizarse operando a menores temperaturas. Los efectos difusionales internos, en el sólido pueden disminuirse empleando partículas de pequeño diámetro, en el caso de polvos, y/o

disminuyendo el camino de difusión en sólidos compactos (Szekely, 1972).

A partir de estas experiencias se determinó la máxima temperatura por debajo de la cual son despreciables las resistencias a la transferencia de materia, para la menor masa de muestra y fracción de diámetro de partícula, utilizando el caudal y la concentración de gas reactivo más altos. Luego, se estudió el efecto de la masa y la fracción de diámetro de partícula para este valor máximo de temperatura y con la máxima concentración de gas reactivo, a fin de determinar los valores para los cuales los efectos difusionales se tornan significativos.

En las Figuras IV.27-IV.33 se presentan, para la concentración de dióxido de carbono más alta del rango (70% v/v), algunos de los resultados obtenidos en la determinación de los distintos tipos de control, para la gasificación de los chars de Río Turbio y Río Negro.

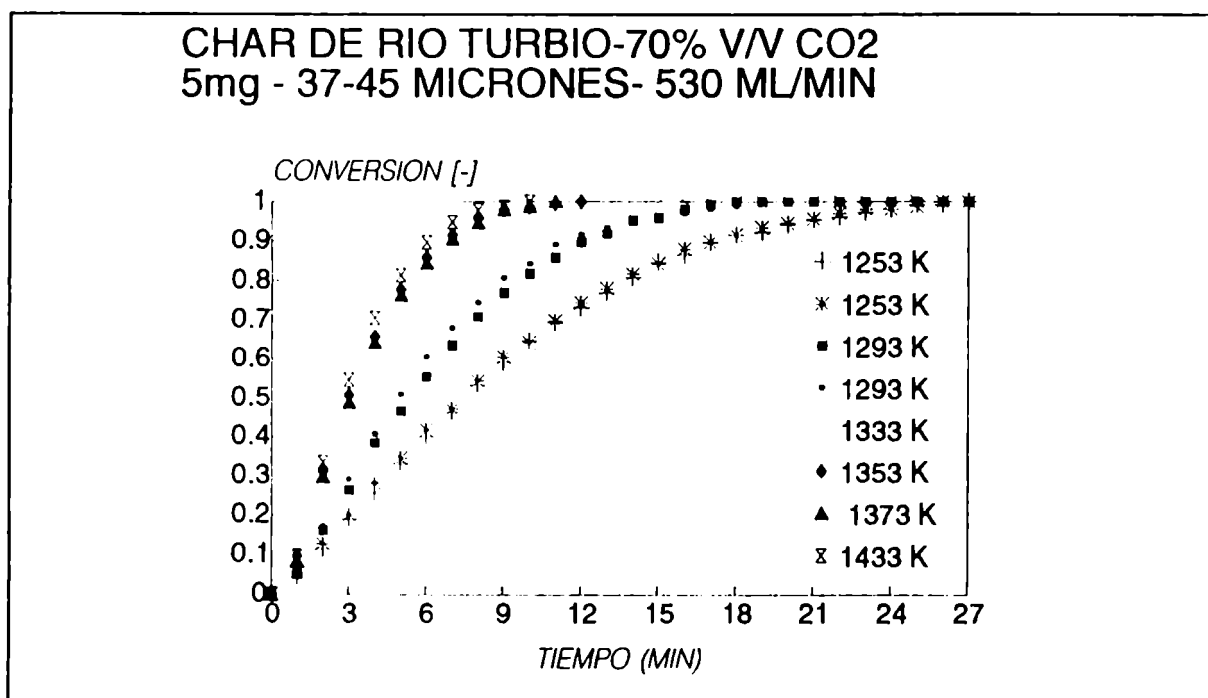


Figura IV.27. Efecto de la temperatura para el char de Río Turbio.

En la Figura IV.27 se puede apreciar que para temperaturas superiores a 1353 K y las mismas condiciones de operación, la temperatura de reacción prácticamente no afecta las curvas

conversión-tiempo, sugiriendo que los efectos difusionales se tornan significativos. Un comportamiento similar se encontró para el char de Río Negro. Considerando entonces la temperatura de 1333 K y 70% v/v de CO₂, se llevaron a cabo experiencias para examinar los efectos de la masa inicial, el diámetro de partícula y el caudal de gas reactivo sobre la velocidad de reacción.

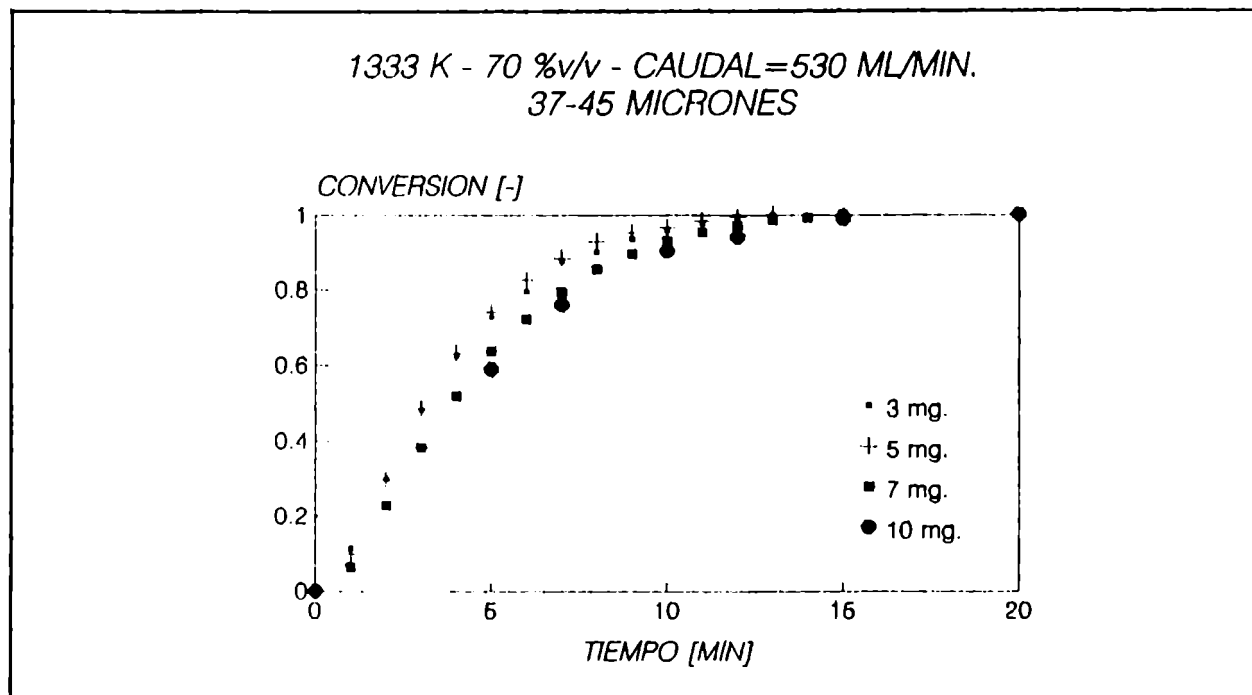


Figura IV.28. Efecto de la masa en el char de Río Turbio.

En la Figura IV.28 se analiza la influencia de la masa de muestra sobre las curvas conversión-tiempo obtenidas para el char de Río Turbio. A partir de ésta se puede apreciar que para una masa de muestra menor o igual a 5 mg., los efectos difusionales no afectan la velocidad de reacción. Similarmente, para el char de Río Negro, se encuentra que para una masa de muestra menor o igual a 10 mg, los efectos difusionales son despreciables (Fig. IV.29).

CHAR DE RIO NEGRO - 1333 K - 70 %v/v
CAUDAL = 530 ML/MIN - dp=37-45 MICRONES.

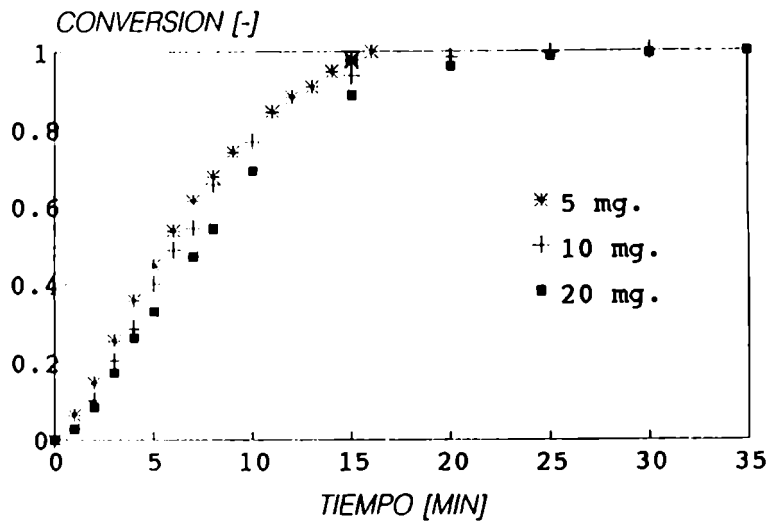


Figura IV.29. Efecto de la masa para el char de Río Negro.

A partir de la Figura IV.30, se encuentra para el char de Río Turbio, que la resistencia a la transferencia externa de materia no tiene influencia si se emplean caudales de gas reactivo mayores o iguales a 500 ml/min.

CHAR DE RIO TURBIO - 1333 K - 70 %V/V
dp=37-45 MICRONES - 5 MG.

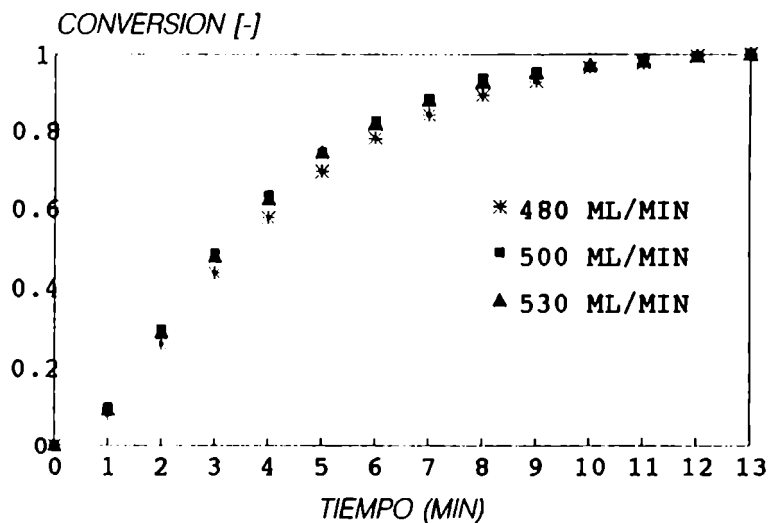


Figura IV.30. Efecto del caudal para el char de Río Turbio.

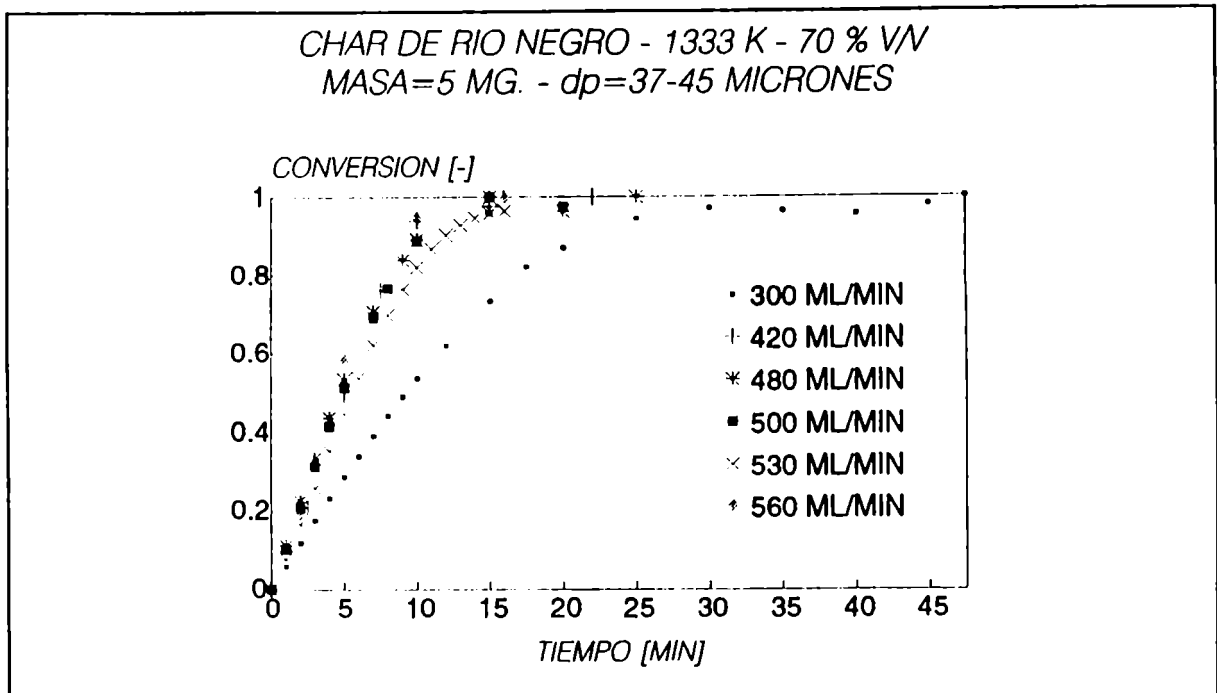


Figura IV.31. Efecto del caudal para el char de Río Negro.

Para el char de Río Negro, la Figura IV.31 indica que empleando caudales mayores o iguales a 420 ml/min, la resistencia a la transferencia de materia externa es despreciable.

La influencia del diámetro de partícula sobre las curvas conversión-tiempo puede apreciarse en las Figuras IV.32 y IV.33.

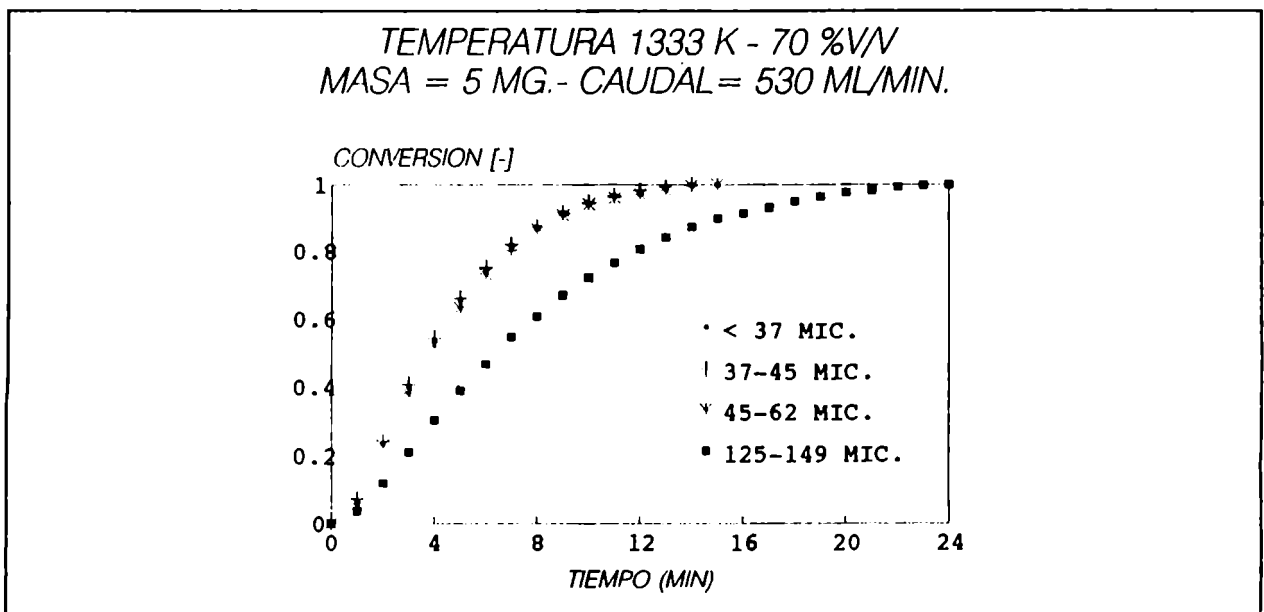


Figura IV.32 Efecto del diámetro de partícula para el char de Río Turbio.

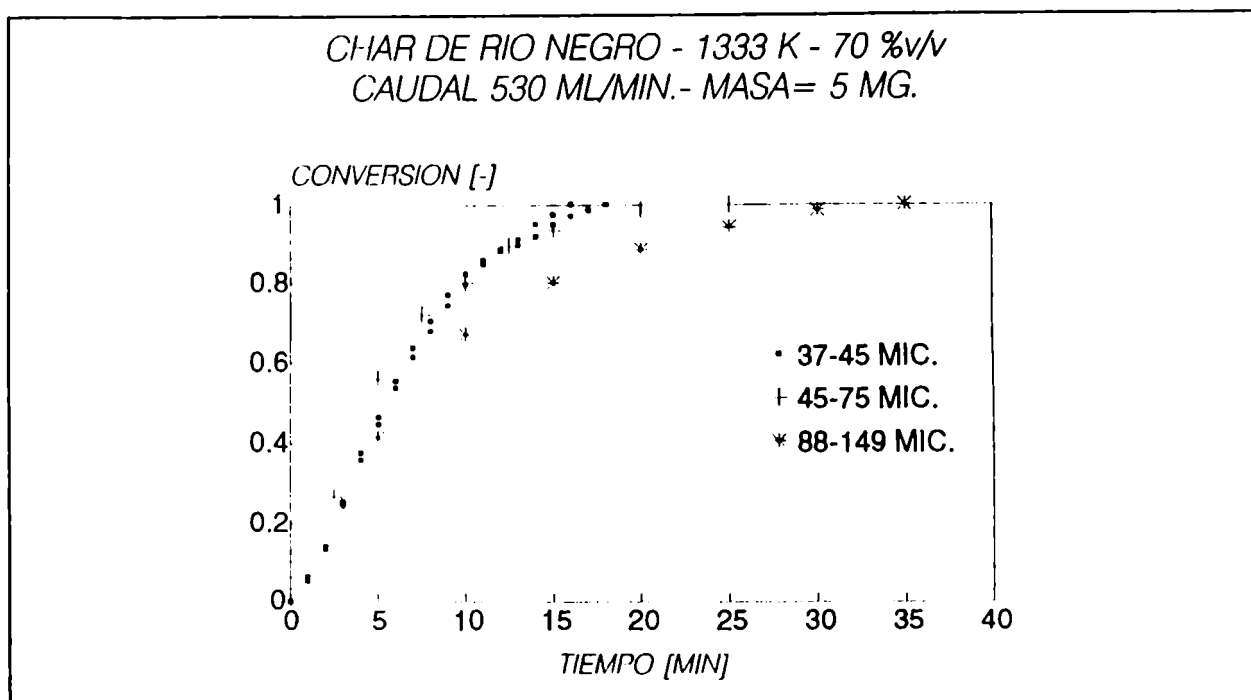


Figura IV.33. Efecto del diámetro de partícula para el char de Río Negro.

A partir de la Figura IV.32, se encuentra que para diámetros de partícula menores o iguales a $62 \mu\text{m}$, el control es el químico, para el char de Río Turbio. De la Figura IV.33 se concluye que para diámetros de partícula menores a $75 \mu\text{m}$ la etapa controlante de la velocidad es la reacción química, para el char de Río Negro.

Cabe consignar que para concentraciones de gas reactivo menores al 70% v/v, el límite de temperatura para el cambio de control puede extenderse hacia valores superiores a 1333 K.

IV.4.3. PROCESAMIENTO DE LA INFORMACION EXPERIMENTAL: CURVAS CONVERSION-TIEMPO

Con el fin de analizar los datos experimentales, curvas conversión-tiempo obtenidas en las diferentes condiciones de operación, se ajustó la función que conduce al menor residuo en todo el rango de trabajo, en el marco de las expresiones más sencillas propuestas en la literatura.

El objetivo de la presente sección consiste en el análisis de los residuos de una regresión lineal múltiple para los datos

de la gasificación de los carbones de Río Turbio y Río Negro devolatilizados y devolatilizados-demineralizados, considerando dos alternativas diferentes.

Para cada muestra y cada una de las condiciones de operación empleadas, se llevaron a cabo corridas en forma repetitiva, por triplicado como mínimo. A fin de llevar a cabo el ajuste de las curvas conversión-tiempo obtenidas en cada caso, se buscó una expresión que permita la descripción de las mismas para cada condición operativa y que abarque todo el rango de trabajo. Como puede apreciarse en las Figuras IV.34-IV.37, el comportamiento de los datos es no lineal en la variable independiente. En base a las características de las curvas conversión-tiempo obtenidas y a partir de trabajos previos existentes en la literatura para la gasificación de chars preparados a partir de otros carbones minerales (Mahajan, 1978; Gavalas, 1980), se propusieron dos alternativas de ajuste, un polinomio de orden tres y un polinomio de cuarto orden, las que se detallan a continuación:

a) Polinomio de orden tres:

$$x_{reg} = c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 \quad (7)$$

b) Polinomio de orden cuatro:

$$x_{reg} = c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 + c_4 t^4 \quad (8)$$

Los coeficientes c_i se obtienen de aplicar la regresión lineal múltiple a los datos de las experiencias que se denominan x_i .

A fin de establecer cual de estas expresiones conduce al mejor ajuste, se llevó a cabo un análisis de residuos. La evaluación de los mismos se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$R = \sum_i (x_i - x_{reg}) \quad (9)$$

En las Tablas B.1 y B.2 del Apéndice B se presentan los residuos resultantes del ajuste de las curvas conversión-tiempo

para la gasificación de cada char obtenidas en cada una de las condiciones de operación y para todo el rango de trabajo, mediante las regresiones lineales de tercer y cuarto orden. Comparando los resultados obtenidos, se encuentra que la regresión lineal de cuarto orden presenta los menores residuos para cada condición de operación y en todo el rango de trabajo.

En las Tablas B.3 a B.6 del mismo Apéndice, se presentan los coeficientes de los polinomios que ajustan las curvas conversión-tiempo para los cuatro casos estudiados y las diferentes condiciones.

En las Figuras IV.34 a IV.37 se pueden apreciar algunos resultados de los ajustes.

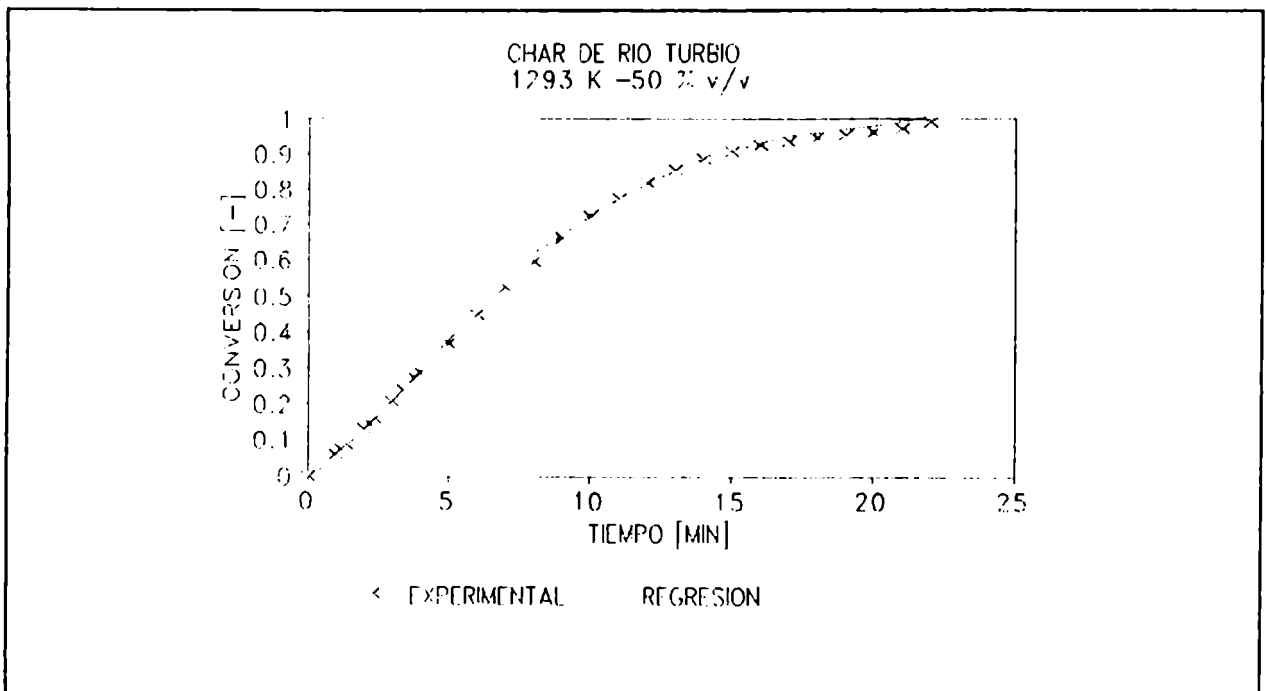


Figura IV.34. Ajuste de los datos experimentales del char de Río Turbio mediante una regresión polinomial múltiple.

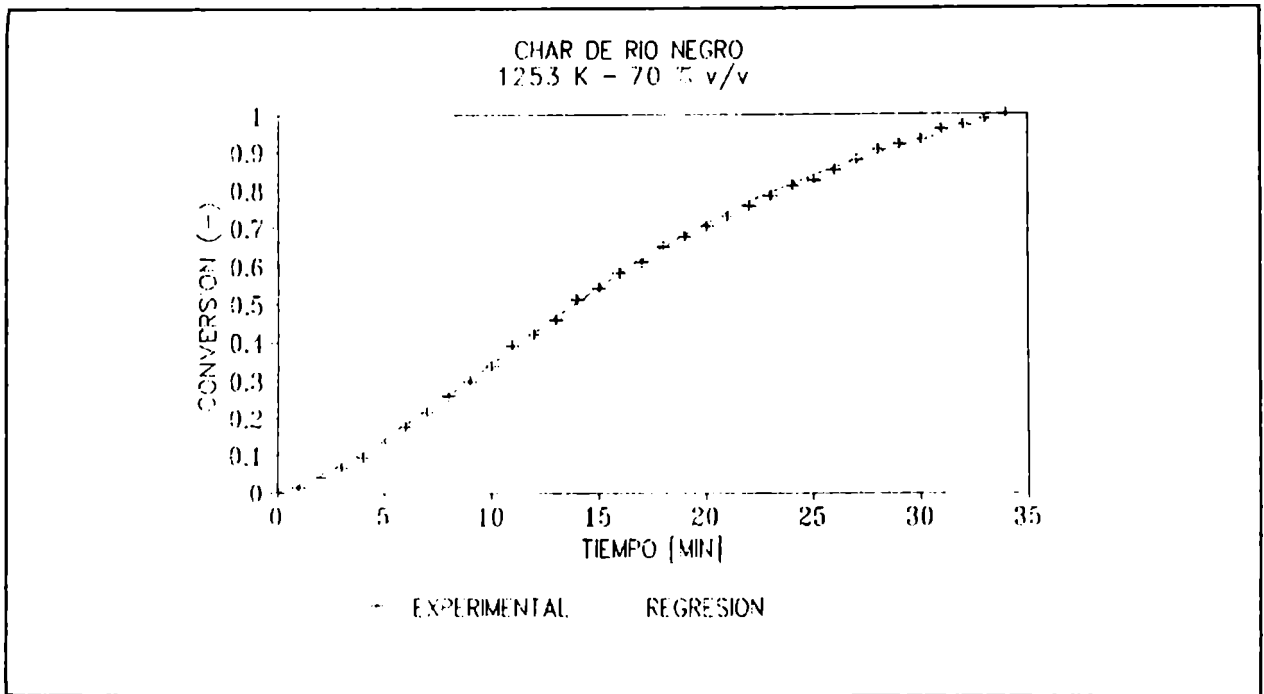


Figura IV.35. Ajuste de los datos experimentales del char de Río Negro.

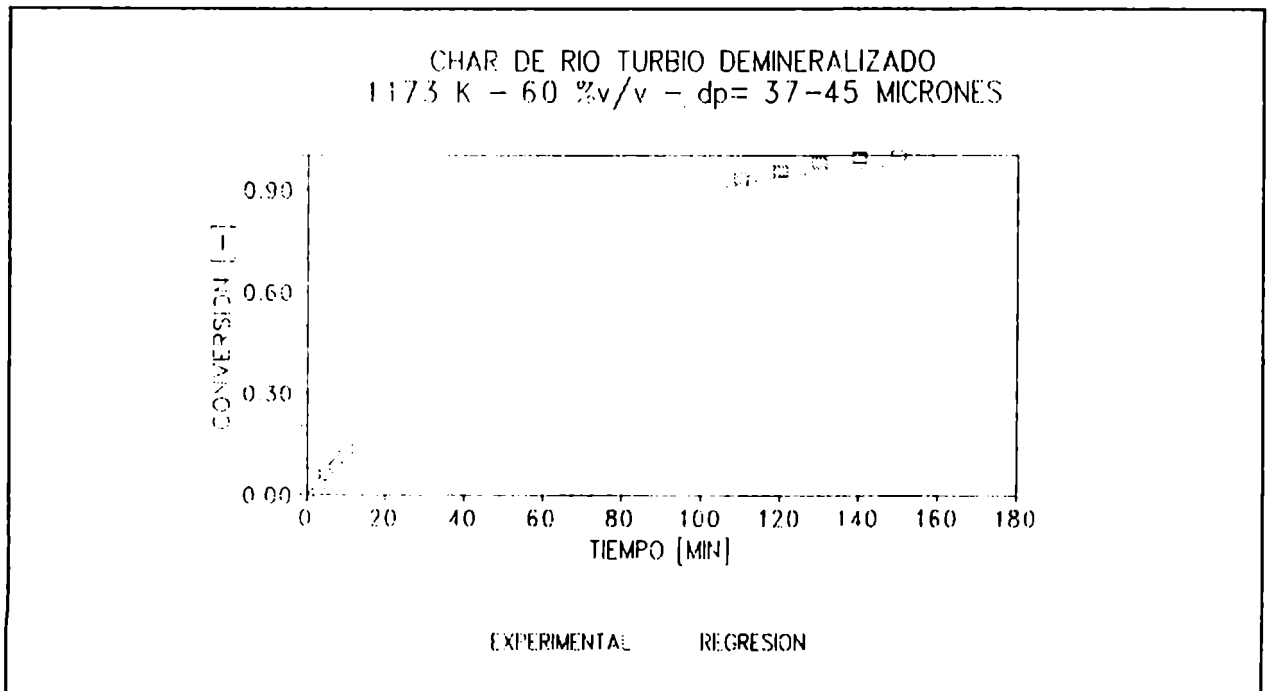


Figura IV.36. Ajuste de los datos experimentales mediante una regresión múltiple, para el char demineralizado de Río Turbio.

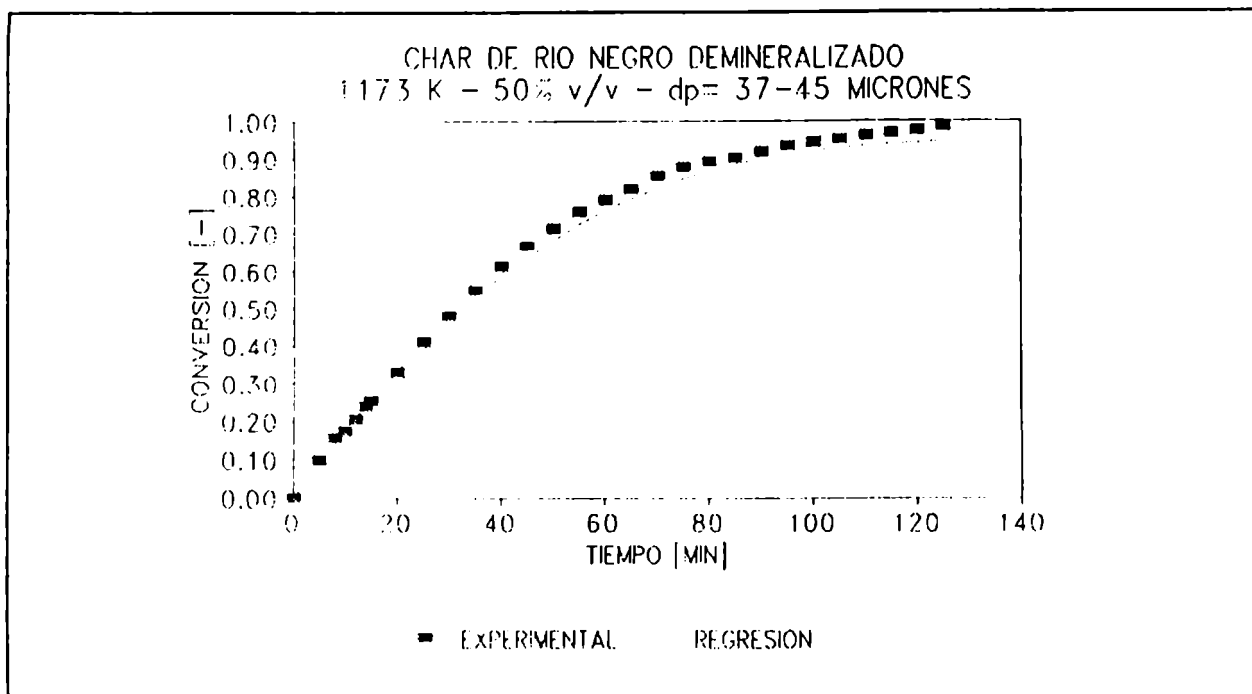


Figura IV.37. Ajuste de los datos experimentales para el char demineralizado de Río Negro.

Algunos autores como Sandmann (1985) utilizaron para el ajuste de los datos experimentales una técnica basada en splines cúbicas; la curva conversión-tiempo, para una única condición de operación, se aproximaba con siete puntos del termograma. En el presente trabajo se tomaron datos de experiencias repetidas a una dada temperatura y concentración, de 10 a 45 puntos por termograma, según la condición de operación y se aplicó el procedimiento detallado precedentemente. Se encontró que esta técnica permite describir más adecuadamente las características de las curvas conversión-tiempo.

IV.4.4. CURVAS VELOCIDAD DE REACCION VERSUS CONVERSION: CARACTERISTICAS

Los valores de la velocidad de reacción se obtuvieron derivando las curvas conversión-tiempo. Las Figuras IV.38-IV.41 ejemplifican algunas de las curvas de velocidad de reacción en función de la conversión, obtenidas a una dada temperatura de reacción y distintas concentraciones de dióxido de carbono.

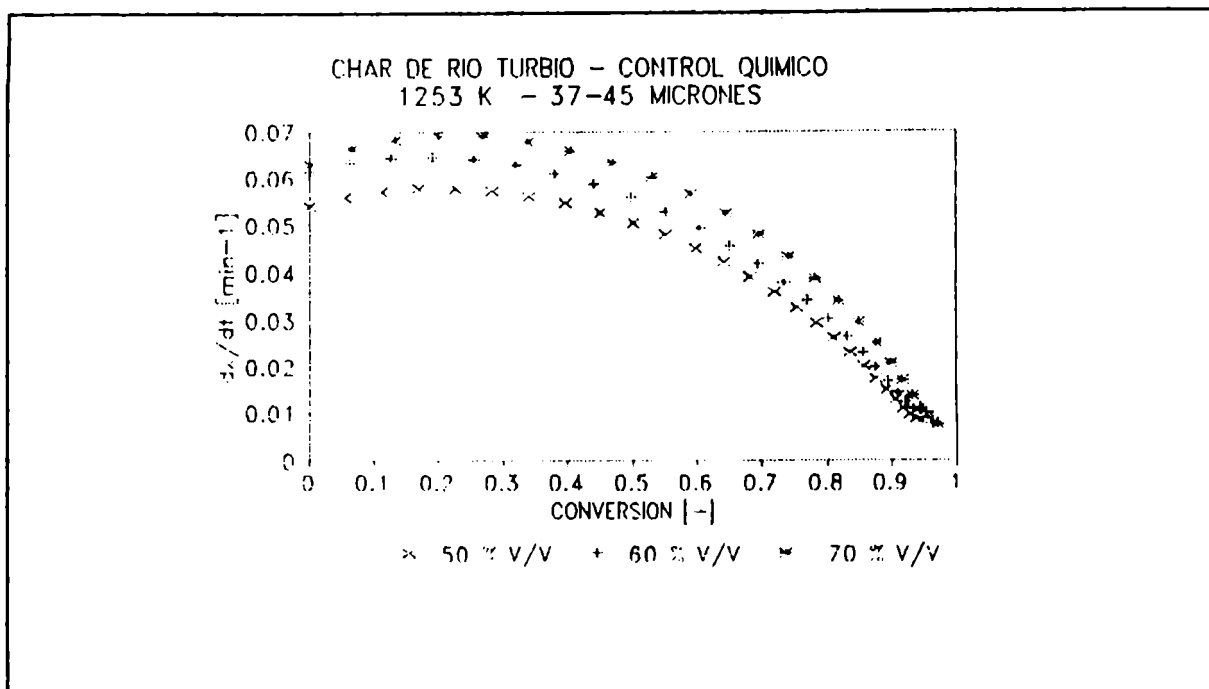


Figura IV.38. Velocidad de reacción versus conversión para distintas concentraciones de gas reactivo. Char de Río Turbio.

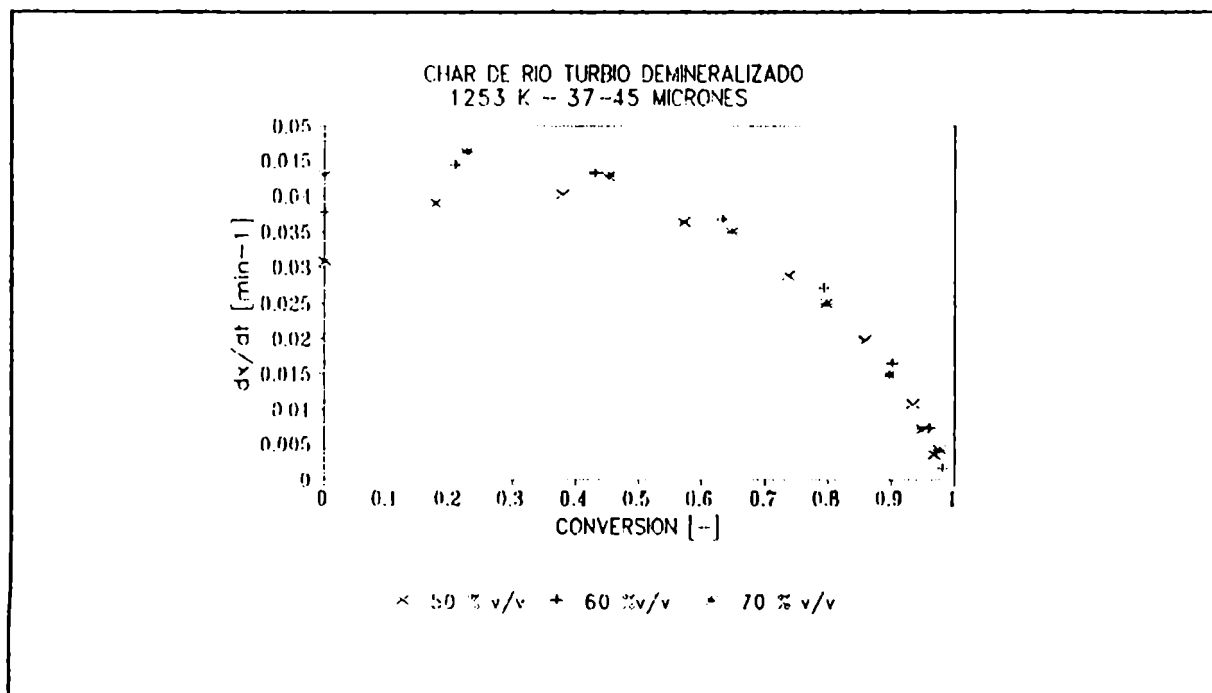


Figura IV.39. Velocidad de reacción versus conversión para distintas concentraciones de gas reactivo. Char de Río Turbio demineralizado.

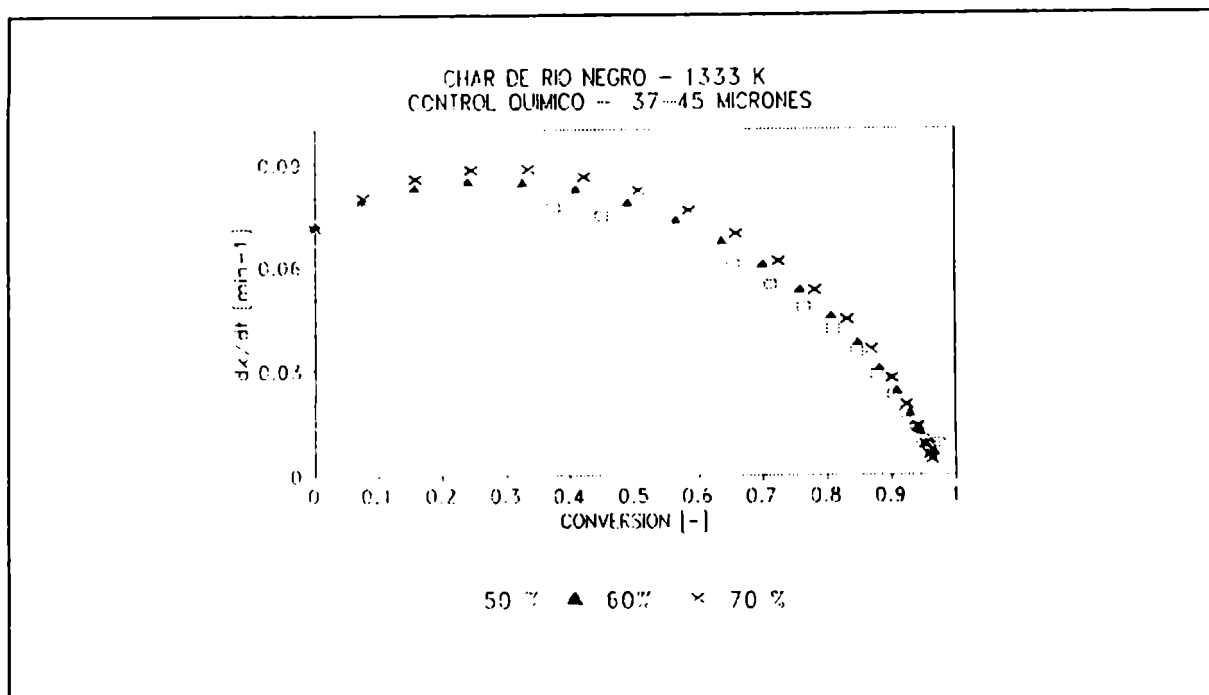


Figura IV.40. Velocidad de reacción versus conversión para distintas concentraciones de gas reactivo. Char de Río Negro.

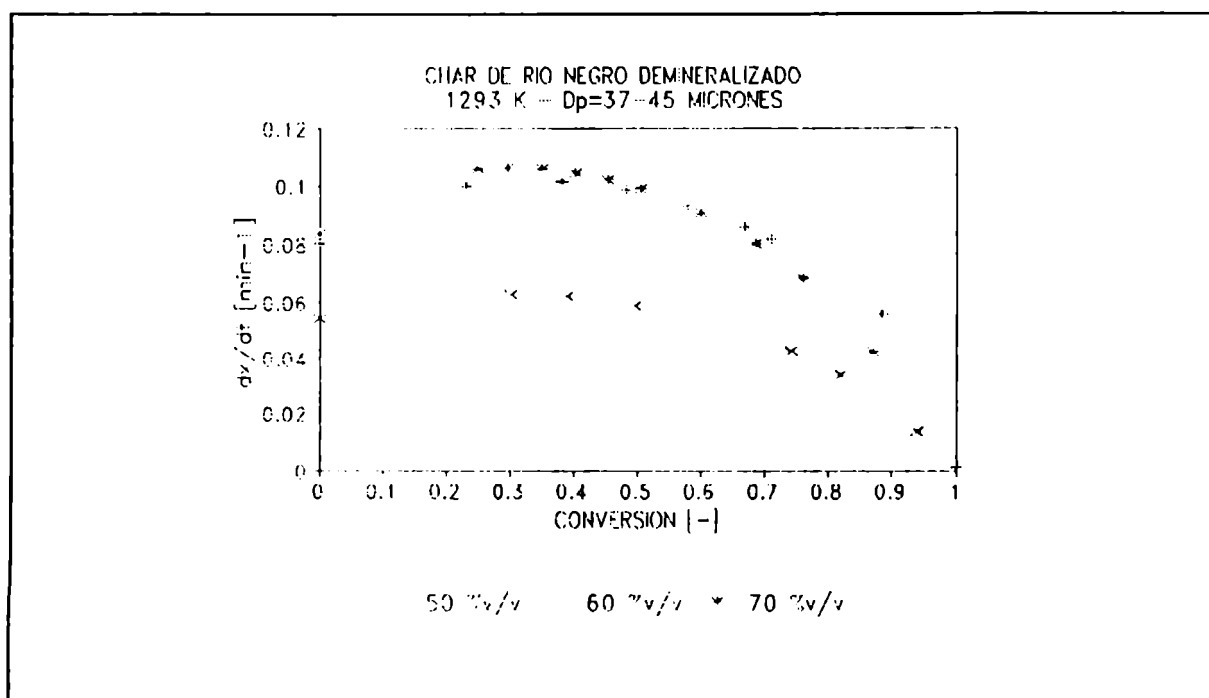


Figura IV.41. Velocidad de reacción versus conversión para distintas concentraciones de gas reactivo. Char de Río Negro demineralizado.

Las curvas de velocidad de reacción-conversión se caracterizan por presentar un máximo que, en la mayoría de ellas, corresponde a valores de conversión entre 0.2 y 0.3. Este ha sido atribuido a dos efectos opuestos concernientes a la evolución de las características texturales del sólido con el curso de la reacción: el crecimiento de las superficies de reacción asociada con los poros y la pérdida o desaparición de estas superficies a medida que colapsan (Gavalas y col., 1980; Bhatia y Perlmutter, 1980; Gutiérrez y col., 1987, Ballal y col., 1987).

IV.5. EVALUACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS

Se presenta, a continuación, la evaluación de los parámetros cinéticos a partir de las mediciones realizadas en condiciones de control químico; el análisis de los resultados correspondientes a control difusivo se lleva a cabo en el Capítulo V.

Para ello se utilizaron dos técnicas distintas. Una de éstas, la más aplicada frecuentemente en la literatura, consiste en suponer una expresión cinética del tipo ley de la potencia, evaluar la velocidad de reacción a un nivel de conversión fijo, generalmente para el cual la velocidad de reacción es máxima, y hallar los valores de energía de activación y orden de la reacción mediante una regresión lineal múltiple o por una regresión no lineal.

La otra técnica aplicada se basa en evaluar los parámetros cinéticos a partir del ajuste de los resultados experimentales mediante modelos sólido reactivo-gas. En base al análisis de los principales modelos sólido reactivo-gas desarrollados, descritos en la sección II.2, y considerando las características de las curvas velocidad de reacción-conversión, se aplicaron dos modelos que tienen en cuenta la textura del sólido y su evolución con el transcurso de la reacción; éstos son el modelo de capilaridad al azar y el modelo de poros al azar desarrollados por Gavalas (1980) y Bhatia y Perlmutter (1980), respectivamente.

IV.5.1. EVALUACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS CONSIDERANDO LA VELOCIDAD DE REACCION A UN NIVEL FIJO DE CONVERSION.

El enfoque más simple, totalmente empírico, consiste en emplear una expresión de tipo potencial para representar la velocidad de reacción, ley de la potencia, frecuentemente usada para reacciones homogéneas, y determinar los parámetros cinéticos evaluando la velocidad de reacción a un nivel fijo de conversión. Este método no tiene en cuenta los problemas relacionados con la adsorción y las superficies de reacción (Smith, 1986).

Se supone, entonces, que la velocidad de reacción sigue una cinética tipo ley de la potencia de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{dt} = K_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) C_A^n \quad (10)$$

donde K_{∞} es el factor preexponencial y C_A , la concentración de gas reactivo. Esta ecuación se linealiza aplicando logaritmos a ambos miembros. Puesto que la velocidad de reacción para las distintas condiciones de operación presenta un máximo que corresponde a niveles de conversión entre el 20 y el 30 %, la velocidad de reacción se evaluó a un nivel de conversión del 25%.

En las Tablas IV.8 y IV.9, se presentan los valores de dx/dt obtenidos para distintas temperaturas de reacción (1173 K - 1333 K) y concentraciones de dióxido de carbono (50-70 % v/v) para los chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro, respectivamente.

TABLA IV.8 EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION A UN NIVEL FIJO DE CONVERSION ($x=0.25$) PARA LA GASIFICACION DE LOS CHARS.

Temperatura [K]	Conc. % v/v	dx/dt [min-1] Río Turbio	dx/dt [min-1] Río Negro
1173	50	0.017	0.008
	60	0.021	0.011
	70	0.020	0.011
1253	50	0.057	0.035
	60	0.064	0.039
	70	0.069	0.040
1293	50	0.080	0.053
	60	0.092	0.060
	70	0.099	0.065
1333	50	0.111	0.073
	60	0.121	0.085
	70	0.134	0.088

TABLA IV.9. EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION A UN NIVEL FIJO DE CONVERSION ($x=0.25$) PARA LA GASIFICACION DE LOS CHARS DEMINERALIZADOS

Temp. [K]	Conc. % v/v	dx/dt [min ⁻¹] Río Turbio dem.	dx/dt [min ⁻¹] Río Negro dem.
1173	50	0.013	0.016
	60	0.013	0.018
	70	0.014	0.020
1253	50	0.040	0.044
	60	0.044	0.063
	70	0.046	0.063
1293	50	0.069	0.063
	60	0.079	0.090
	70	0.073	0.101
1333	50	0.093	0.081
	60	0.085	0.112
	70	0.093	0.109

En la Tabla IV.10 se presentan los valores de los parámetros cinéticos obtenidos por medio de la regresión lineal múltiple de los datos experimentales, presentados en las Tablas IV.8 y IV.9, para los chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro cuando la etapa controlante de la reacción es la química, considerando el modelo de la ley de la potencia.

TABLA IV.10 PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS CALCULADOS CON UNA REGRESION LINEAL MULTIPLE.

Char	n (-)	K_a (m ³ /mol) ⁿ min ⁻¹	Ea(Kcal/mol)
Río Turbio	0.57 ± 0.22	8.24 10 ⁴ ± 10	37.9 ± 1.3
Río Turbio dem.	0.22 ± 0.24	16.0 10 ⁴ ± 11	38.8 ± 1.9
Río Negro	0.63 ± 0.24	39.4 10 ⁴ ± 9	43.3 ± 1.8
Río Negro dem.	1.05 ± 0.34	2.61 10 ⁴ ± 10	37.4 ± 2.6

Los resultados obtenidos por medio de esta técnica son satisfactorios respecto a la constante o factor preexponencial (K_c) y la energía de activación (E_a). Se puede apreciar que el orden con respecto a la concentración del reactivo gaseoso hallado presenta una mayor dispersión; ésta aumenta en el caso de la gasificación de los chars demineralizados. Se encontraron resultados similares utilizando datos de velocidad de reacción evaluados a otro nivel de conversión fija alrededor del máximo, $x=0.3$.

La alta dispersión obtenida en los valores del orden de reacción puede atribuirse al estrecho rango de concentraciones de dióxido de carbono empleado en las mediciones cinéticas (50-70%). Como se ha explicado en el ítem III.3.2, si se ampliara este rango operando con concentraciones menores, la reacción ocurriría más lentamente. El tiempo en alcanzar conversión completa para la gasificación con dióxido de carbono de los chars y chars demineralizados cuando la etapa controlante de la reacción es la química, supera las dos horas a bajas temperaturas y concentraciones. La lentitud de las corridas produce errores en el registro de la pérdida de peso en los termogramas por fluctuaciones de la línea de base, incrementándose el error en la conversión calculada. El método termogravimétrico, que permite registrar con precisión cambios bruscos en tiempos cortos, deja de ser ventajoso para obtener este tipo de información.

Si se trabaja con concentraciones de dióxido de carbono superiores al 70% resulta difícil minimizar los efectos difusionales, en el rango de temperaturas de trabajo presentado anteriormente.

Se realizó entonces el ajuste para evaluar el orden de reacción con la técnica de regresión no lineal para los datos de velocidad de reacción de los chars y chars demineralizados, utilizando un proceso de búsqueda de la mejor solución por medio de un barrido en todo el rango de posibles valores, los que están comprendidos entre 0 y 1.

La regresión se lleva a cabo en forma repetida utilizando un vector de parámetros iniciales comenzando por un valor inicial hasta otro final, aumentando en cada nueva corrida el parámetro

inicial con un paso determinado. Siempre que se encuentra una solución, se comparan los residuos de la suma de cuadrados con la mejor estimación anterior y se almacena si es menor. Cuando finaliza el proceso de barrido, el programa realiza la regresión con el vector de parámetros iniciales para los cuales la suma de cuadrados residuales es la menor, se realiza el análisis estadístico y el informe final del programa.

En la Tabla IV.11 se presentan los valores obtenidos para el orden de reacción mediante la técnica de regresión no lineal; se incluyen también en la misma tabla los valores del factor preexponencial y la energía de activación determinados mediante la técnica de regresión lineal múltiple.

TABLA IV.11 PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS: ORDENES CALCULADOS MEDIANTE UNA REGRESION NO LINEAL.

Char	n (-)	K_c (m^3/mol) ⁿ min ⁻¹	Ea(Kcal/mol)
Río Turbio	0.56 ± 0.01	8.24 10 ⁴ ± 10	37.9 ± 1.3
Río Turbio dem.	0.26 ± 0.02	16.0 10 ⁴ ± 11	38.8 ± 1.9
Río Negro	0.61 ± 0.01	39.4 10 ⁴ ± 9	43.3 ± 1.8
Río Negro dem.	1.03 ± 0.03	2.61 10 ⁴ ± 10	37.4 ± 2.6

Se puede apreciar que si bien los valores de orden de reacción no varían considerablemente respecto de los obtenidos mediante la regresión lineal múltiple, la dispersión disminuye en forma significativa.

IV.5.2 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS MEDIANTE LA APLICACION DE MODELOS SOLIDO-GAS ESTRUCTURALES

Se llevó a cabo la evaluación de los parámetros cinéticos intrínsecos mediante el ajuste de los resultados experimentales con modelos sólido-gas.

IV.5.2.1. APLICACION DEL MODELO DE CAPILARIDAD AL AZAR. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Se aplicó el modelo de capilaridad al azar desarrollado por Gavalas (1980). Las ecuaciones de este modelo se presentaron en la sección II.2.6.2. Reordenando la ecuación (64) de dicha sección, como $\ln(1/(1-x))$ versus t se obtiene una ecuación cuadrática:

$$\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) = 2 \pi (N_o \alpha^2 t^2 + 2 N_1 \alpha t) \quad (11)$$

Por otra parte, diferenciando la ecuación x vs t se llega a la siguiente expresión:

$$\left(\frac{dx}{4 \pi (1-x) dt} \right)^2 = \frac{N_o \alpha^2}{2 \pi} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) + N_1 \alpha \quad (12)$$

Ambas expresiones pueden aplicarse para llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales; se eligió la primera forma para este trabajo. Para comprobar que los valores experimentales siguen la tendencia cuadrática en el tiempo, se realiza un gráfico $\ln(1/(1-x))$ versus t , llevando a cabo el ajuste en la zona que siga la forma de una parábola. Esto es, generalmente, posible hasta conversiones inferiores al 80%.

En las Figuras IV.42-45, se presentan los ajustes de algunos resultados experimentales aplicando el modelo de capilaridad al azar para los resultados conversión-tiempo obtenidos para los chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro.

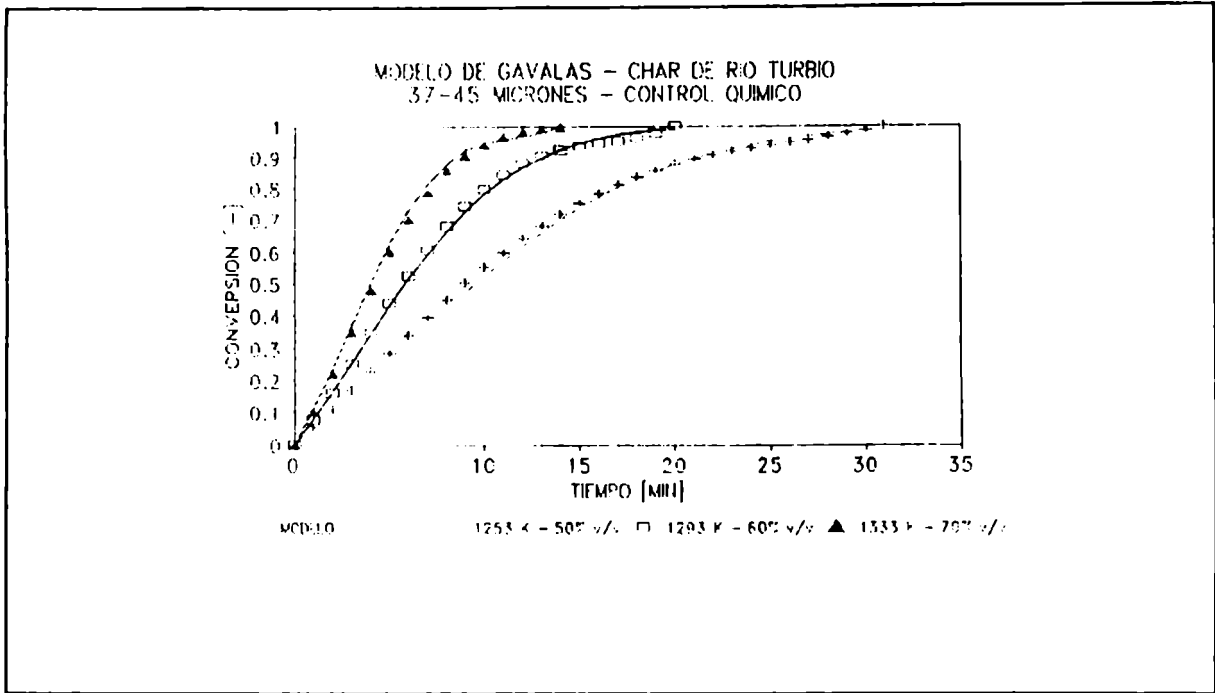


Figura IV.42. Ajuste del modelo de capilaridad al azar para el char de Río Turbio.

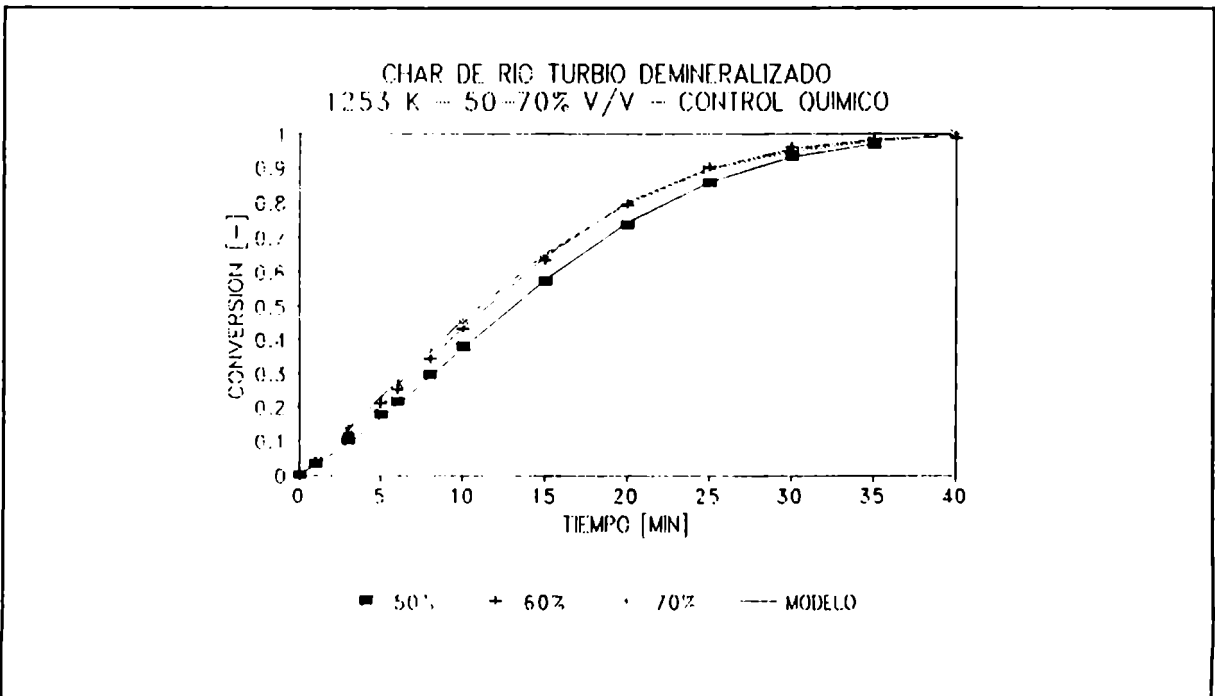


Figura IV.43. Ajuste del modelo de capilaridad al azar para el char de Río Turbio demineralizado.

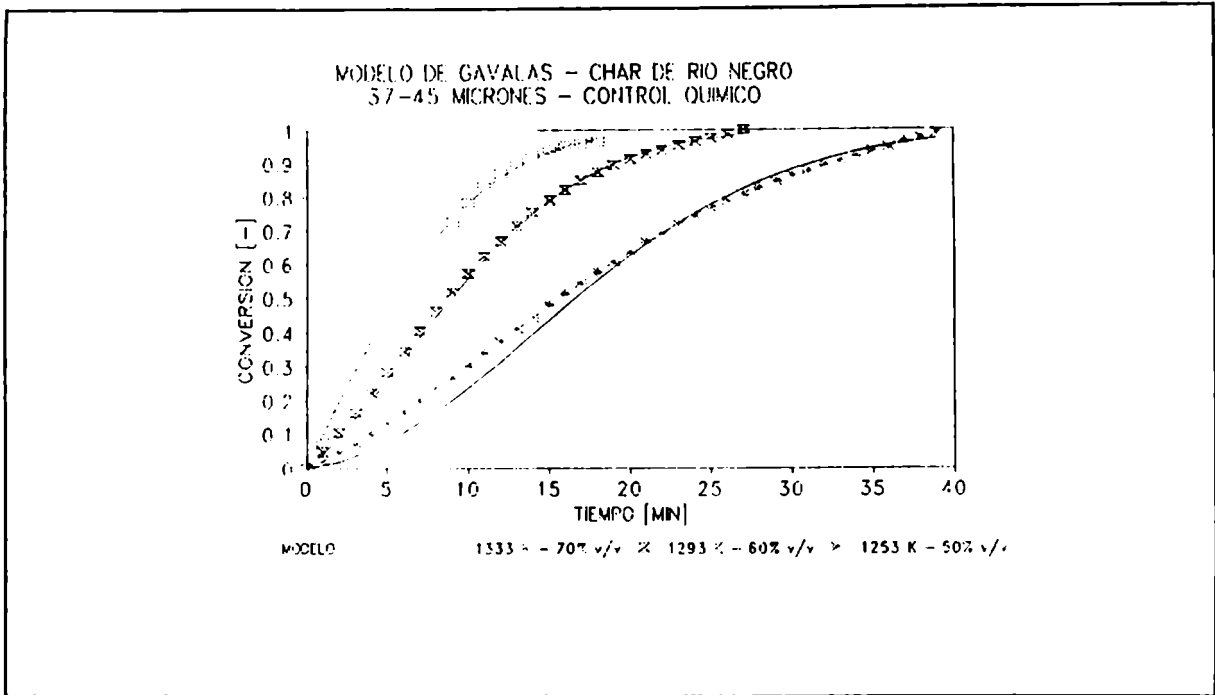


Figura IV.44. Ajuste del modelo de capilaridad al azar para el char de Río Negro.

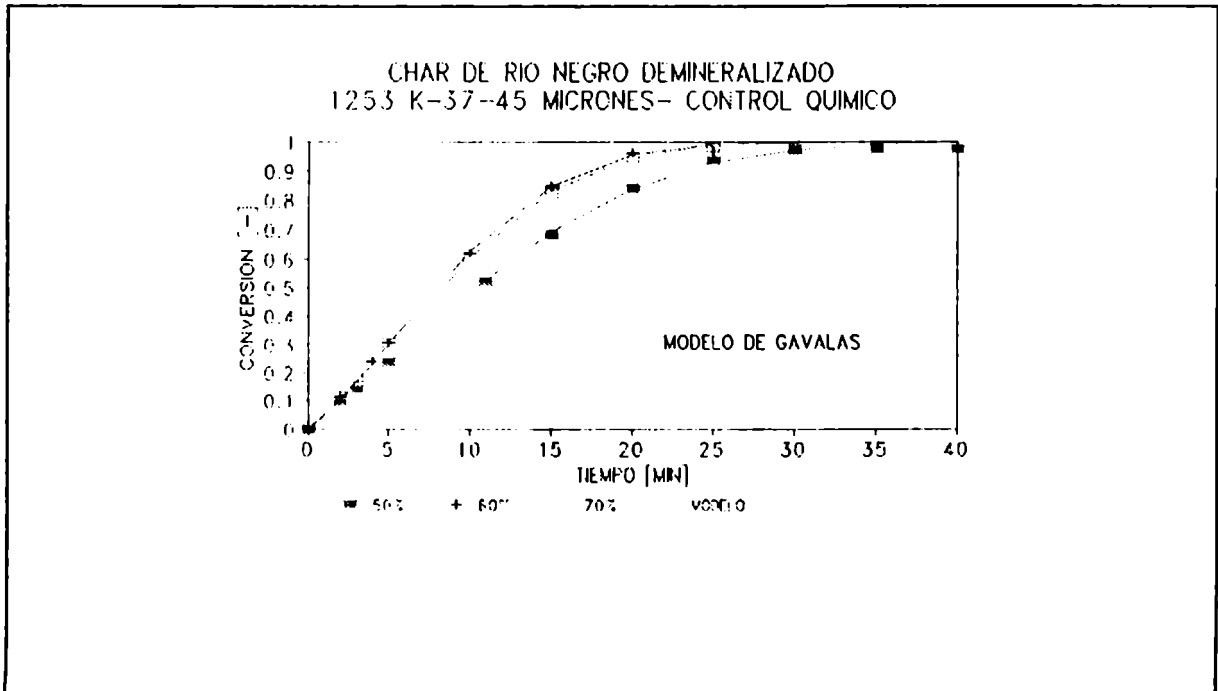


Figura IV.45. Ajuste del modelo de capilaridad al azar para el char de Río Negro demineralizado.

En la Figura IV.46 se presentan, a modo de ejemplo las curvas de velocidad de reacción -normalizadas respecto del valor máximo- versus conversión obtenidas para el char de Río Negro y las predicciones del modelo.

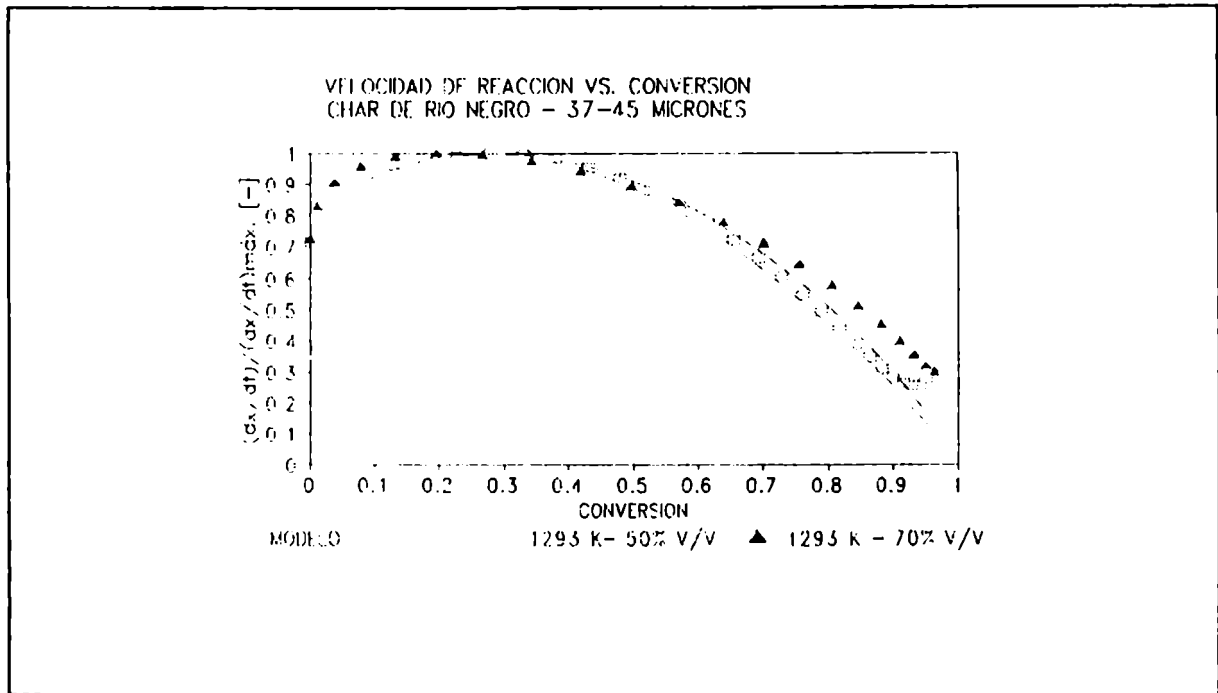


Figura IV.46. Curvas de velocidad de reacción versus la conversión para el char de Río Negro.

Se puede apreciar que el modelo de capilaridad al azar representa satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos, especialmente entre el 10% y el 70% de conversión.

Para verificar la validez de este modelo, Gavalas sugiere comprobar la constancia de la relación entre el coeficiente del término cuadrático y el cuadrado del valor del coeficiente correspondiente al término lineal en la ecuación (11), $N_0/4N_1^2$, para todas las temperaturas. En el presente trabajo, se verificó esta constancia para todos los casos analizados.

IV.5.2.2. DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS MEDIANTE EL MODELO DE CAPILARIDAD AL AZAR

El modelo de capilaridad al azar involucra una funcionalidad entre el tiempo al cual se obtiene el cincuenta por ciento de conversión, $t_{0.5}$, el orden de reacción y la energía de activación. La expresión es de la siguiente forma:

$$\frac{1}{t_{0.5}} \left(\frac{K_0}{L_{0.5}} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{R_g T} \right) C_A^n \quad (12)$$

donde $L_{0.5}$ es un parámetro del modelo relacionado con la longitud más probable de los poros cuando la conversión es del cincuenta por ciento. Esta ecuación permite evaluar en forma rápida y sencilla los parámetros cinéticos. Los valores de $t_{0.5}$ se detallan en la Tabla IV.12, para la gasificación de los chars y chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro.

TABLA IV.12. VALORES DE $t_{0.5}$ PARA LA GASIFICACION DE LOS CHARS Y CHARS DEMINERALIZADOS DE RIO TURBIO Y RIO NEGRO.

Conc. [%v/v]	Temp. [K]	$t_{0.5}$ (min) RIO TURBIO	$t_{0.5}$ (min) RIO TURBIO DEM.	$t_{0.5}$ (min) RIO NEGRO	$t_{0.5}$ (min) RIO NEGRO DEM.
50	1173	27.00	40.00	62.50	32.50
60		24.30	40.00	50.00	28.50
70		23.95	36.00	46.00	25.50
50	1253	9.00	13.05	15.50	10.50
60		8.30	11.65	14.50	8.25
70		7.50	11.10	13.85	8.20
50	1293	6.60	7.60	10.00	8.30
60		5.80	6.50	8.50	5.70
70		5.25	7.00	8.10	5.05
50	1333	5.00	5.60	6.70	6.60
60		4.50	6.00	6.15	4.60
70		3.94	5.50	5.80	4.80

Los parámetros cinéticos intrínsecos evaluados a partir de los valores de $t_{0.5}$ y de la linealización de la ecuación (12) se

presentan en la Tabla IV.13.

TABLA IV.13 PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS CALCULADOS.

Char	n (-)	$K_0 / L_{0.5}$ (m^3/mol) ⁿ min ⁻¹	Ea(Kcal/mol)
Río Turbio	0.57 ± 0.01	59453.4 ± 10	35.5 ± 1.5
Río Turbio dem.	0.26 ± 0.01	328332.1 ± 10	39.1 ± 1.9
Río Negro	0.56 ± 0.01	902057.3 ± 9	43.6 ± 1.8
Río Negro dem.	0.96 ± 0.01	39596.1 ± 11	36.5 ± 2.6

Se encuentra que los valores de energía de activación y del orden de la reacción son similares a los obtenidos a partir de evaluar la velocidad de reacción a un nivel fijo de conversión. Para el orden de reacción, se realizó un ajuste no lineal aplicando la metodología detallada anteriormente para el modelo tipo ley de la potencia.

Por otra parte, la importancia del parámetro $t_{0.5}$ para el ajuste de datos cinéticos de la gasificación de chars fue analizada por Mahajan y col. (1978), Fernández Morales y col. (1985) y Kasaoka y col. (1985). Estos investigadores sugieren agrupar en una sola curva maestra los datos obtenidos como conversión versus tiempo adimensional, considerando para la adimensionalización ($t_{0.5}$) para distintas condiciones de operación. En este sentido, se representaron los datos experimentales como conversión versus tiempo adimensional, $t/t_{0.5}$, y se llevó a cabo el ajuste de estas curvas para el conjunto de todas las temperaturas de operación y distintas concentraciones de gas reactivo.

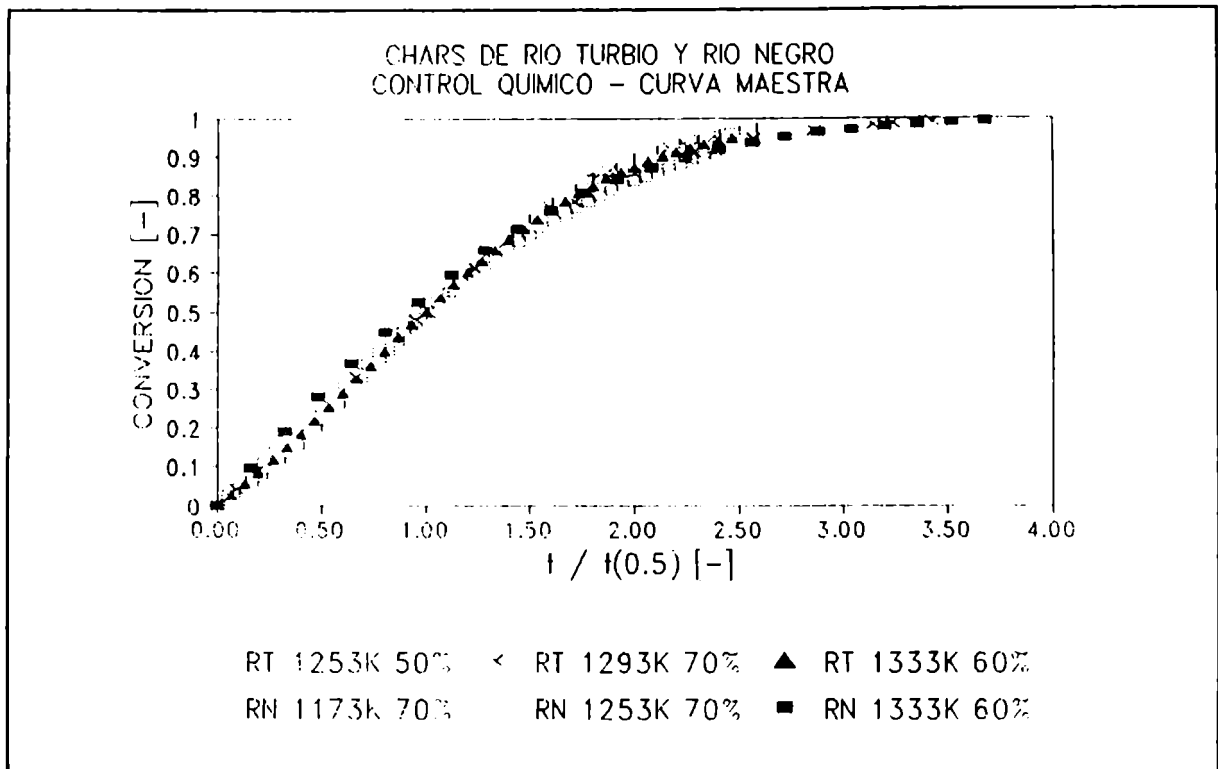


Figura IV.47. Curva maestra para los chars de Río Turbio y Río Negro.

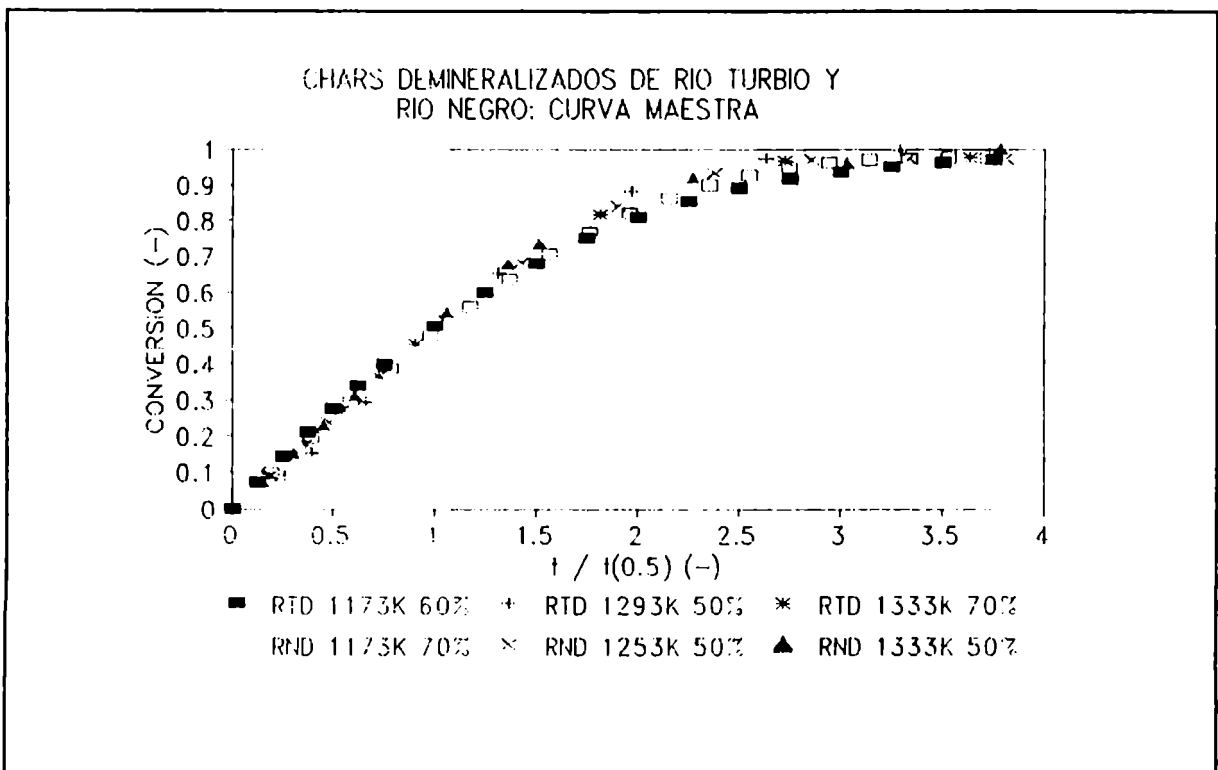


Figura IV.48. Curva maestra para los chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro.

Las curvas $x-t/t_{0.5}$ se ajustaron mediante un polinomio de la siguiente forma:

$$x = c_5 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right) + c_6 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)^2 + c_7 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)^3 + c_8 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)^4 \quad (13)$$

donde los coeficientes están dados por: $c_5 = c_1 t_{0.5}$, $c_6 = c_2 t_{0.5}^2$, $c_7 = c_3 t_{0.5}^3$ y $c_8 = c_4 t_{0.5}^4$.

Kasaoka y col. (1985) propusieron otra expresión para describir la conversión con el tiempo adimensional:

$$x = 1 - \exp \left[-A \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)^B \right] \quad (14)$$

donde A y B son las constantes del modelo propuesto; éste se basa en un modelo volumétrico modificado, que tiene en cuenta la posibilidad de que las curvas de velocidad de reacción presenten un máximo respecto de la conversión. En su trabajo emplearon 23 carbones diferentes, un rango de temperaturas comprendido entre 1073 y 1673 K y concentraciones de CO₂ entre 10-60% v/v. Algunos de los carbones empleados son de rango similar a los chars utilizados en este trabajo. Para el rango de condiciones de operación estudiado encontraron que el régimen controlante es el químico para temperaturas menores o iguales a 1273 K y determinaron que los valores de A y B son 0.693 y 1.216, respectivamente. El ajuste del modelo de Kasaoka y col. (1985) a los datos conversión-tiempo obtenidos en el presente trabajo, correspondientes a los chars de Río Turbio y Río Negro, se presenta en la Figura IV.49.

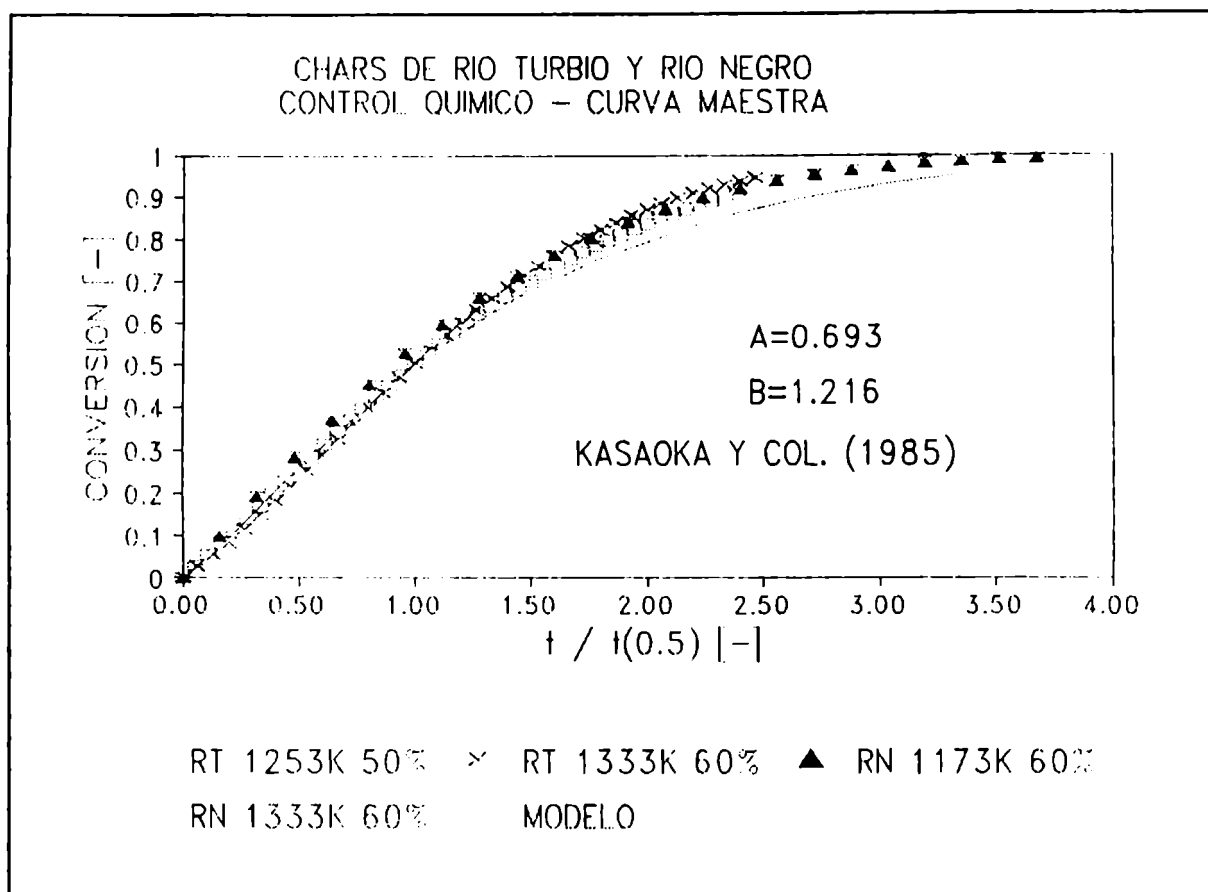


Figura IV. 49. Ajuste de los datos experimentales $x-t$ para los chars de Río Turbio y Río Negro con el modelo de Kasaoka y col.

A partir de la misma, se puede apreciar que el modelo (ec. 13) ajusta satisfactoriamente los datos experimentales hasta conversiones del 70%.

Considerando una expresión como la propuesta por Kasaoka y col. (ec. 13), se calcularon los valores de los parámetros A y B para la gasificación de los chars de Río Turbio y Río Negro y las condiciones de operación empleadas en este trabajo. En la Figura IV.50, se presenta el resultado de este ajuste como así también los valores obtenidos para los parámetros A y B. Si bien éstos no difieren significativamente de los obtenidos por Kasaoka y col. (1985), se puede apreciar que el ajuste de los datos experimentales resulta satisfactorio, en prácticamente, todo el rango de conversión.

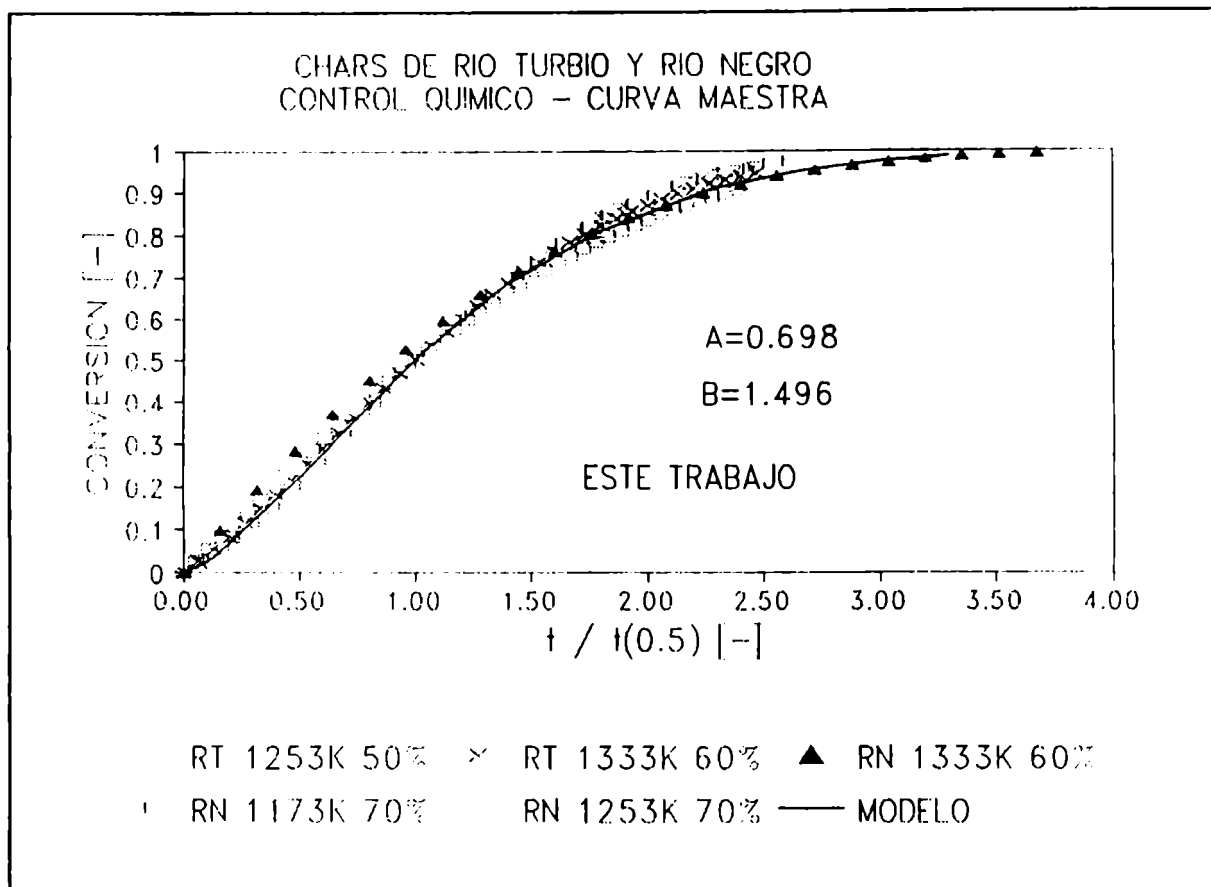


Figura IV.50. Ajuste de los datos experimentales de Río Turbio y Río Negro, mediante la ec. (14).

Por otra parte, autores como Lee y col. (1984) señalaron la importancia del parámetro $t_{0.5}$ y de la ecuación universal, para analizar si la energía de activación depende de la conversión. En este sentido, se ajustaron los presentes datos $x-t$ obtenidos para los chars de Río Turbio y Río Negro utilizando la ecuación propuesta por Lee y col, (1984), utilizando un valor de porosidad inicial $\epsilon_0=0.2$. Los resultados se muestran en la Figura IV.51.

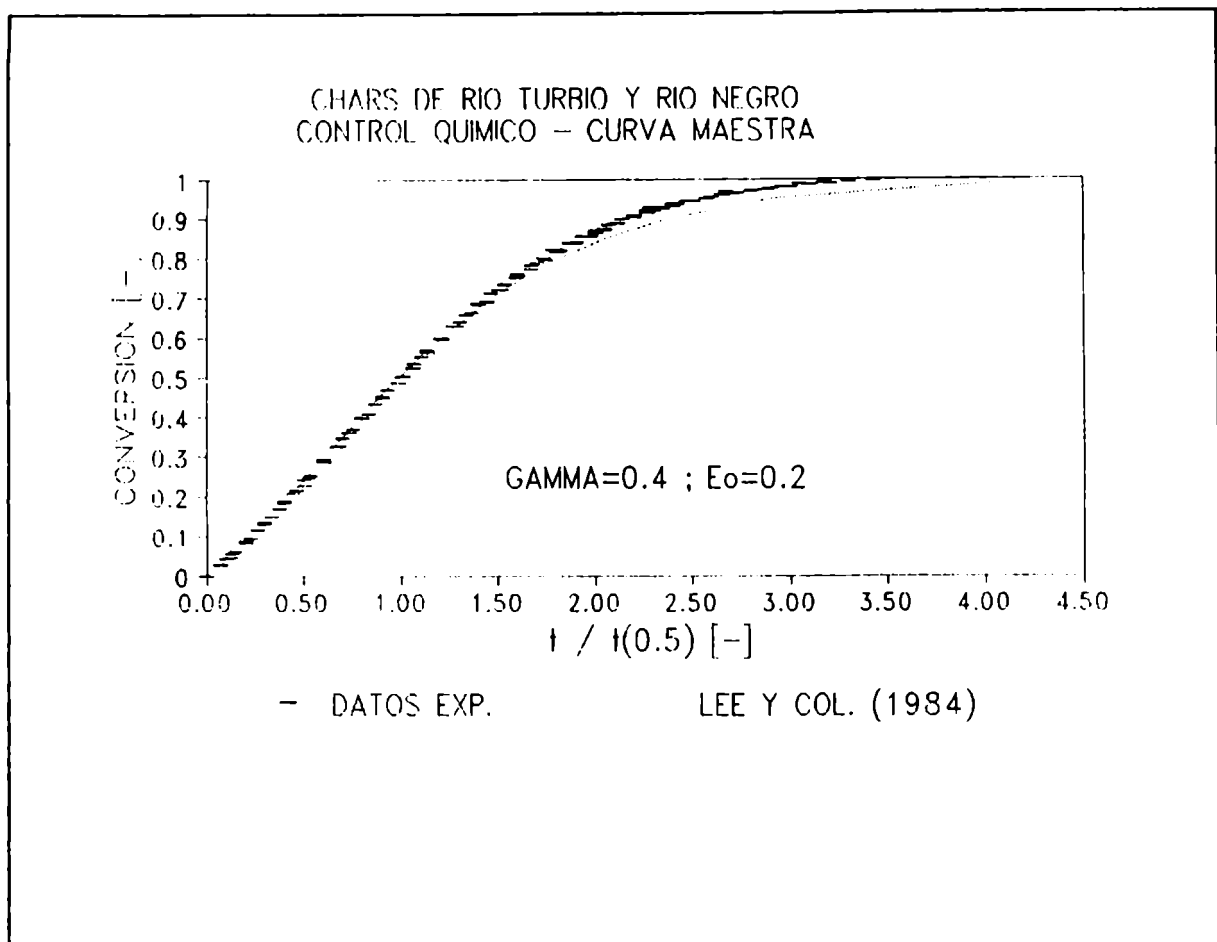


Figura IV.51. Ajuste del modelo de Lee y col. (1984), para los datos experimentales de Río Turbio y Río Negro.

Se puede apreciar que el ajuste es satisfactorio hasta conversiones del 80%. Los datos experimentales que se incluyen en la Figura IV.51 son los mismos que los utilizados en los gráficos anteriores, empleando un único símbolo para apreciar mejor el ajuste. En base al valor del parámetro γ obtenido ($\gamma=0.4$), se calculó la variación la energía de activación con la conversión. Para ambos chars, se encontró que esta variación en todos los casos es de 2.5% como máximo respecto del valor inicial. En consecuencia, este análisis permite verificar que existe un único valor de energía de activación para todo el rango de conversión y temperaturas estudiado y concuerda con el llevado a cabo por Lizzio y Radovic (1991) para la gasificación de un char bituminoso italiano.

IV.5.2.3. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES MEDIANTE EL MODELO DE POROS AL AZAR

Se presenta el ajuste de los datos cinéticos aplicando el modelo de poros al azar desarrollado por Bhatia y Perlmutter (1980). Este modelo que puede predecir un máximo en la velocidad de reacción, supone que el sólido al reaccionar, forma una nueva superficie generada por la intersección al azar del conjunto de poros.

Para control químico, el modelo de poros al azar relaciona la conversión con el tiempo en términos de tres parámetros adimensionales ψ , θ y σ , expresión que ha sido presentada en la sección II.2.5.4 y que corresponde a las ecuaciones 24-31.

Se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos en condiciones de control químico mediante este modelo que tiene gran similitud con el de capilaridad al azar cuando la superficie externa del char es despreciable respecto de la interna (secc. II.2.5.4, ec. (24)). Diferenciando esta ecuación,

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{d\theta}{dt} \right) (1-x) [1 - \psi \ln(1-x)]^{1/2} \quad \sigma = \infty \quad (15)$$

donde $d\theta/dt$ es la velocidad de reacción superficial, que es función de la concentración del gas reactivo y de la constante intrínseca de la velocidad de la reacción. La ecuación anterior presenta un máximo, para sólidos con parámetro estructural alto ($\psi > 2$).

Por otra parte, diferenciando la ecuación conversión-tiempo con respecto a la conversión, se obtiene el valor de conversión para el cual se produce la máxima velocidad de reacción, cuando el parámetro asociado al tamaño de partícula es muy grande ($\sigma \rightarrow \infty$):

$$x_{m\acute{a}x} = 1 - \exp \left(\frac{2 - \psi}{2 \psi} \right) \quad (16)$$

A partir de la ecuación (16) y considerando la conversión para la cual la mayoría de los datos de velocidad de reacción obtenidos en este trabajo es máxima, se encontró que los valores del parámetro estructural son $\psi = 4.71$ ($x_{m\acute{a}x} = 0.25$) y $\psi = 7.0$

($x_{máx}=0.30$), para los chars de Río Turbio y Río Negro, respectivamente. La expresión de las curvas de velocidad de reacción normalizadas respecto a la máxima velocidad de reacción, en este caso, es la siguiente:

$$\frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_{máx}}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{(1-x)(1-\psi \ln(1-x))^{1/2}}{(1-x_{máx})(1-\psi \ln(1-x_{máx}))^{1/2}} \quad (17)$$

Para verificar la consistencia del modelo se normalizaron los datos experimentales de velocidad de reacción respecto del valor máximo.

En las Figuras IV.52 y IV.53, se presentan estas curvas normalizadas de velocidad de reacción versus conversión para los chars de Río Turbio y Río Negro.

Se evaluó independientemente el parámetro estructural ψ característico del modelo, a partir de los parámetros texturales determinados por porosimetría de mercurio y sortometría para las cuatro muestras empleadas en el estudio cinético. Se estimó también la longitud de poros característica para cada muestra, a partir de la información de porosimetría. En las mismas figuras (Figuras IV.52 y IV.53), se comparan las curvas de velocidad de reacción versus conversión evaluadas considerando el valor de ψ hallado a partir del ajuste de los datos experimentales y el valor calculado a través de las propiedades texturales.

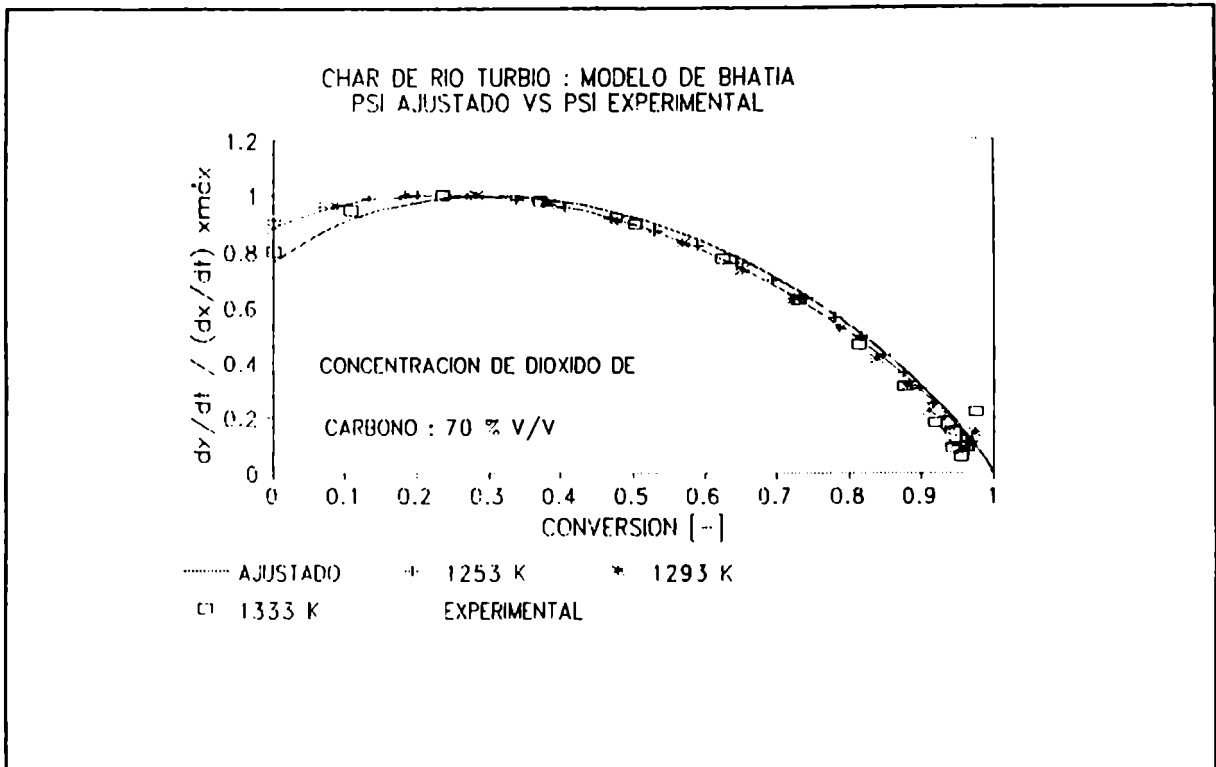


Figura IV.52. Ajuste del modelo de poros al azar para el char de Río Turbio.

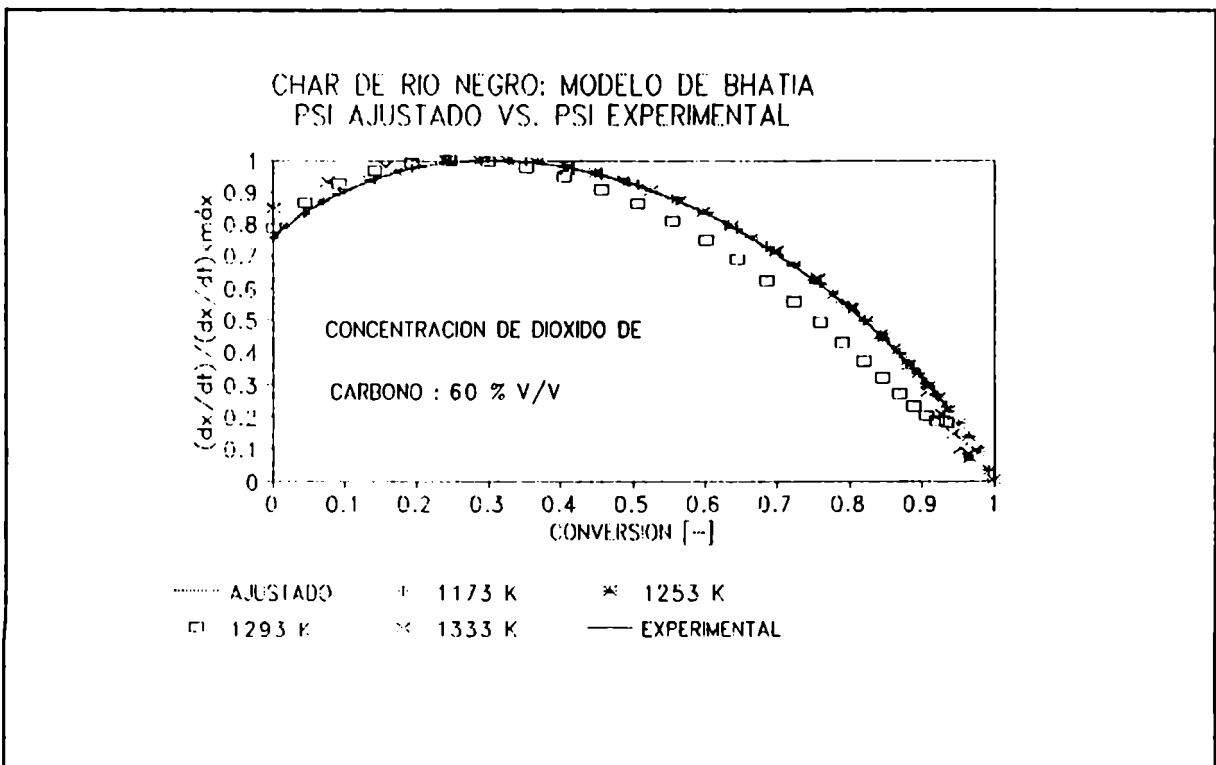


Figura IV.53. Ajuste del modelo de poros al azar para el char de Río Negro.

Se encuentra una concordancia muy satisfactoria, especialmente alrededor del máximo de las curvas de velocidad de reacción, para ambos chars.

IV.5.2.4. ESTIMACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS MEDIANTE EL MODELO DE POROS AL AZAR

Estimando la ecuación (15) y representando $(dx/dt) \cdot (1/(1-x))$ versus $[1 - \psi \ln(1-x)]^{1/2}$, se obtiene un valor de $d\theta/dt$ constante, que representa la velocidad superficial de la reacción o velocidad de crecimiento de poro que está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\frac{K_{\omega} S_o}{1 - \epsilon_o} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{R_g T} \right) C_A^n \quad (18)$$

Se calculó la velocidad superficial ($d\theta/dt$) a partir de los datos conversión-tiempo obtenidos en las distintas condiciones de operación; éstos valores se representan en la Tabla IV.14. Los parámetros cinéticos se evaluaron de acuerdo a la ec. (18) aplicando la misma metodología que para los modelos ajustados anteriormente; esta información se presenta en la Tabla IV.15.

TABLA IV.14 VALORES DE VELOCIDAD DE REACCION HALLADAS EN CONDICIONES DE CONTROL QUIMICO POR MEDIO DEL MODELO DE BHATIA Y PERLMUTTER, PARA LOS CHARS Y CHARS DEMINERALIZADOS DE RIO NEGRO Y RIO TURBIO.

		Río Turbio	Río Turbio dem.	Río Negro	Río Negro dem.
T	CO ₂	dθ/dt	dθ/dt	dθ/dt	dθ/dt
[K]	[%V/V]	[min ⁻¹]	[min ⁻¹]	[min ⁻¹]	[min ⁻¹]
1173	50	0,0155	0,0126	0,0082	0,00454
1173	60	0,0213	0,0116	0,0084	0,00629
1173	70	0,0214	0,0121	0,0098	0,00824
1253	50	0,0411	0,0425	0,0383	0,0287
1253	60	0,0438	0,0421	0,0378	0,0403
1253	70	0,0529	0,0424	0,0312	0,0463
1293	50	0,0823	0,0700	0,0400	0,0462
1293	60	0,0841	0,0753	0,0414	0,0518
1293	70	0,0842	0,0692	0,0444	0,0607
1333	50	0,1147	0,0837	0,0497	0,0646
1333	60	0,1210	0,1029	0,0600	0,0627
1333	70	0,1237	0,1044	0,0671	0,0667

TABLA IV.15 PARAMETROS CINETICOS INTRINSECOS CALCULADOS SEGUN EL MODELO DE POROS AL AZAR.

Char	n (-)	K _a * S ₀ / (1-ε ₀) (m ³ /mol) ⁿ min ⁻¹	Ea(Kcal/mol)
Río Turbio	0.50 ± 0.01	67500 ± 10	37.3 ± 1.6
Río Turbio dem.	0.34 ± 0.02	565668 ± 11	42.6 ± 1.7
Río Negro	0.58 ± 0.02	47158 ± 10	38.4 ± 3.0
Río Negro dem.	0.29 ± 0.04	51850 ± 1.3	37.4 ± 3.5

Los valores de energía de activación hallados a partir de los modelos sólido-gas y los obtenidos evaluando la gasificación de la velocidad de reacción para un nivel fijo de conversión, para los chars y chars demineralizados, resultan similares a otros encontrados en la literatura para chars del mismo rango.

IV.6 CARACTERIZACION DEL COMPORTAMIENTO DE LA GASIFICACION EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURAS: DIAGRAMA DE ARRHENIUS

En las Figuras IV.54 a IV.56 se presentan los diagramas de Arrhenius para los chars de Río Turbio y Río Negro y de éstos demineralizados. Los mismos permiten caracterizar el comportamiento de la gasificación de cada muestra en todo el rango de temperaturas de reacción estudiado. A fin de considerar los datos experimentales obtenidos en las diferentes condiciones de operación, se representa en ordenadas la velocidad de reacción evaluada a un nivel fijo de conversión, alrededor del valor para el cual ésta es máxima, dividida por la presión parcial del gas reactivo elevada al orden con respecto al gas. Para cada char, se considera el orden intrínseco obtenido aplicando la ley de la potencia (Tabla IV.11), hasta temperaturas de 1333 K, y los resultantes de aplicar una regresión a los datos obtenidos en condiciones de control difusivo para temperaturas superiores.

A partir de estos diagramas, se pueden distinguir, en todos los casos, dos regímenes de reacción. Para temperaturas comprendidas entre 1173 K - 1333 K, se encuentra que el régimen controlante es el químico, en concordancia con los resultados obtenidos en la sección IV.4.2. A temperaturas superiores, el cambio de pendiente indica que los efectos difusionales se tornan significativos.

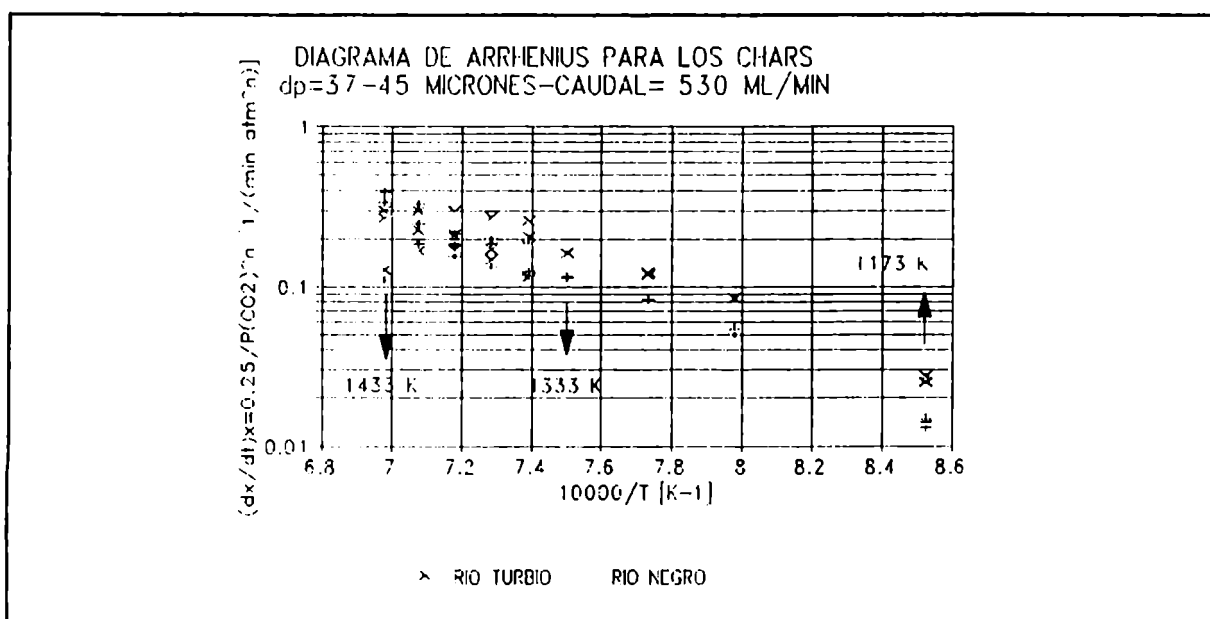


Figura IV.54. Diagrama de Arrhenius para los chars de Río Turbio y Río Negro.

Asimismo, estos diagramas permiten inferir la reactividad de los chars. De la Figura IV.54, se encuentra que el char de Río Turbio es más reactivo que el de Río Negro en todo el rango de temperaturas, especialmente en la región de control químico; las diferencias son menores a las temperaturas más altas.

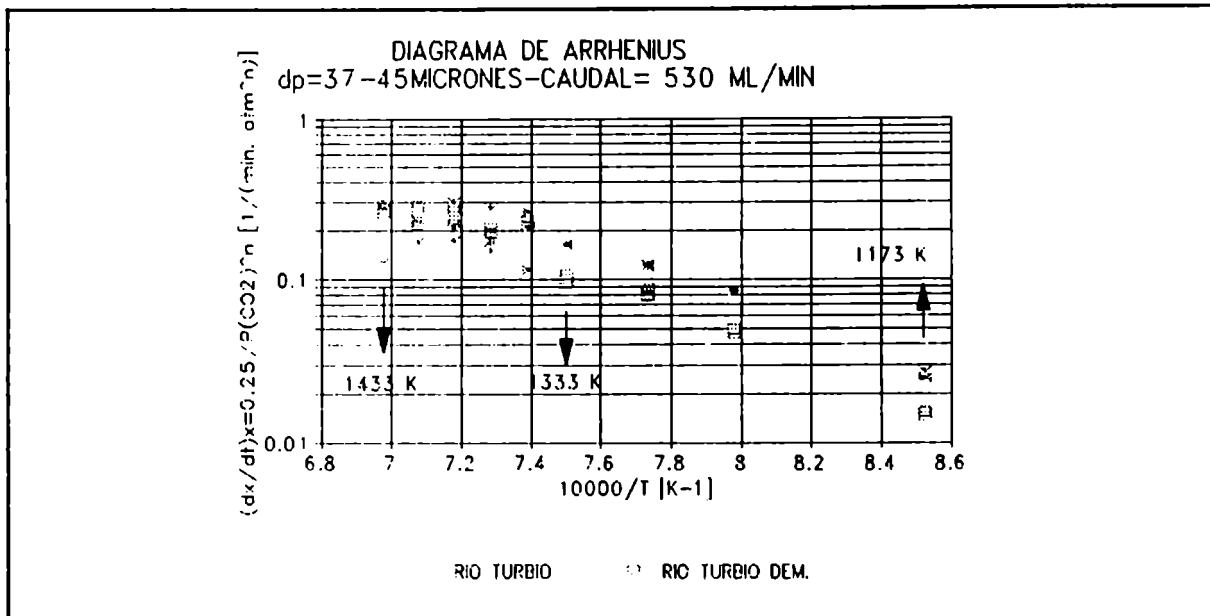


Figura IV.55 Diagrama de Arrhenius para el char y char demineralizado de Río Turbio.

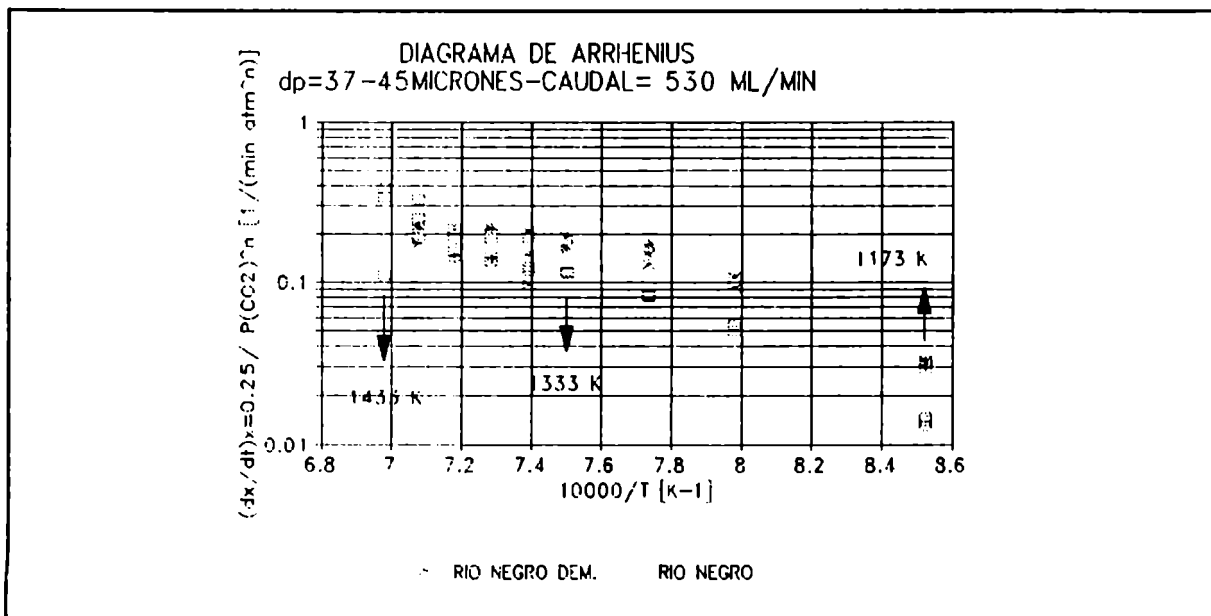


Figura IV.56. Diagrama de Arrhenius para el char y char demineralizado de Río Negro

La comparación del comportamiento de cada char respecto a su correspondiente demineralizado indica que el char de Río Turbio es más reactivo que el char demineralizado (Figura IV.55); este comportamiento se invierte para los chars de Río Negro (Figura IV.56).

Considerando que estos diagramas se han construido evaluando la velocidad de reacción a un nivel fijo de conversión, es decir con sólo un punto de la curva velocidad de reacción - conversión, y a fin de examinar más exhaustivamente los comportamientos señalados precedentemente y comprobar si las tendencias de la reactividad de los chars se mantienen para los diferentes niveles de conversión, en las Figuras IV.57 - IV.61, se comparan los datos de velocidad de reacción, para distintas condiciones de operación, en todo el rango de conversión. Los mismos permiten verificar que las tendencias en la reactividad encontradas, a partir de los diagramas de Arrhenius, se cumplen, prácticamente, para todo el rango de conversión.

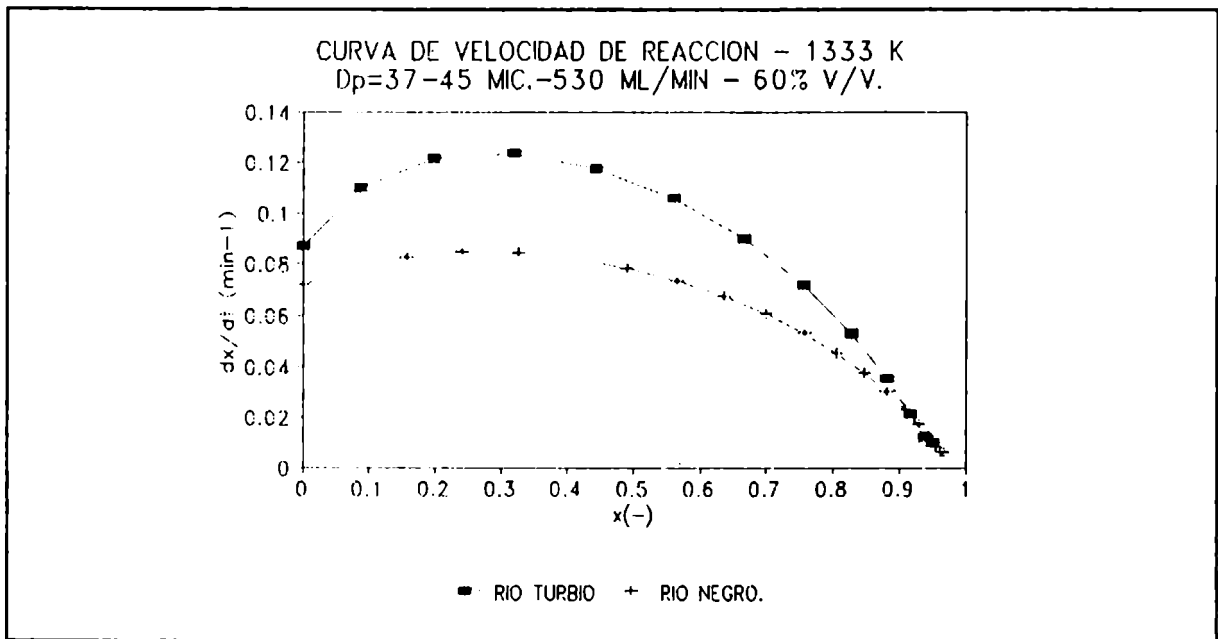


Figura IV.57 Comparación de las curvas de velocidad de reacción para los chars de Río Turbio y Río Negro.

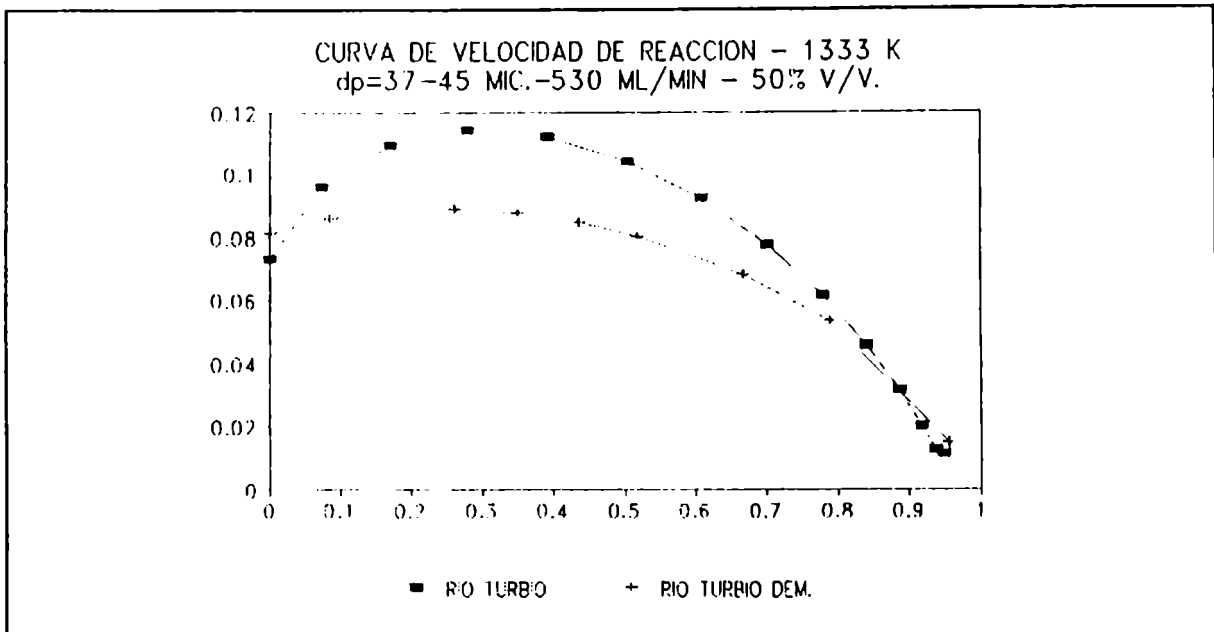


Figura IV.58. Reactividad del char y char demineralizado de Río Turbio para todo el rango de conversiones.

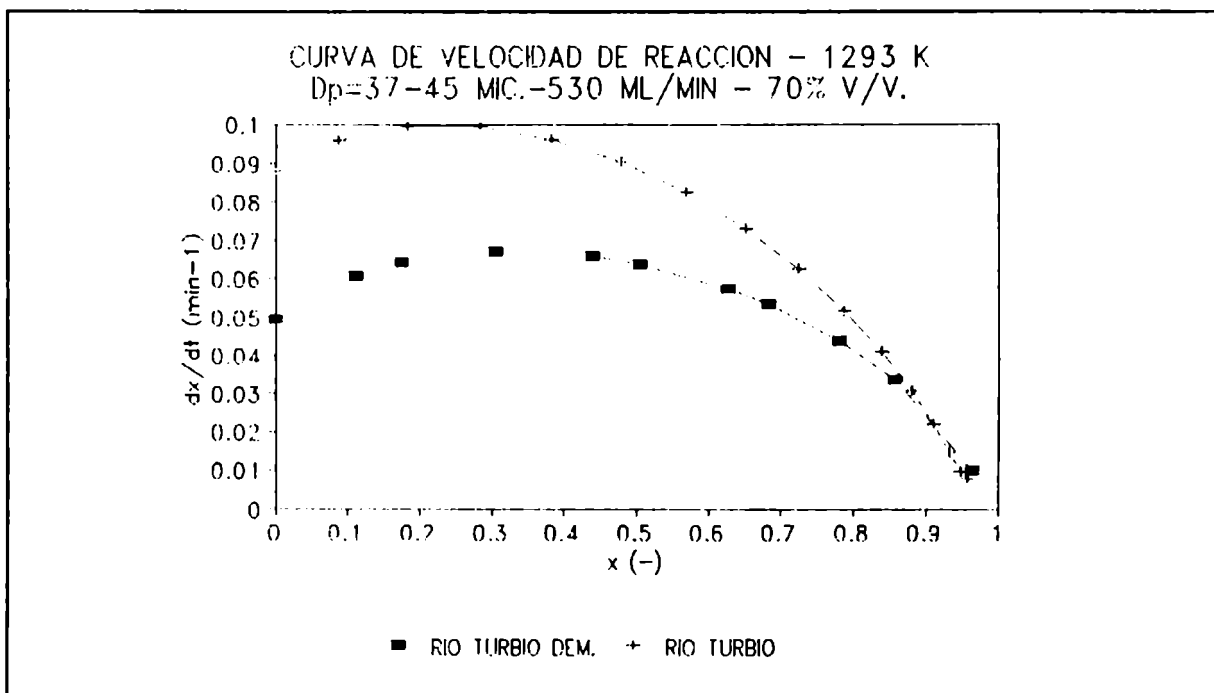


Figura IV.59. Reactividad del char y char demineralizado de Río Turbio para todo el rango de conversiones.

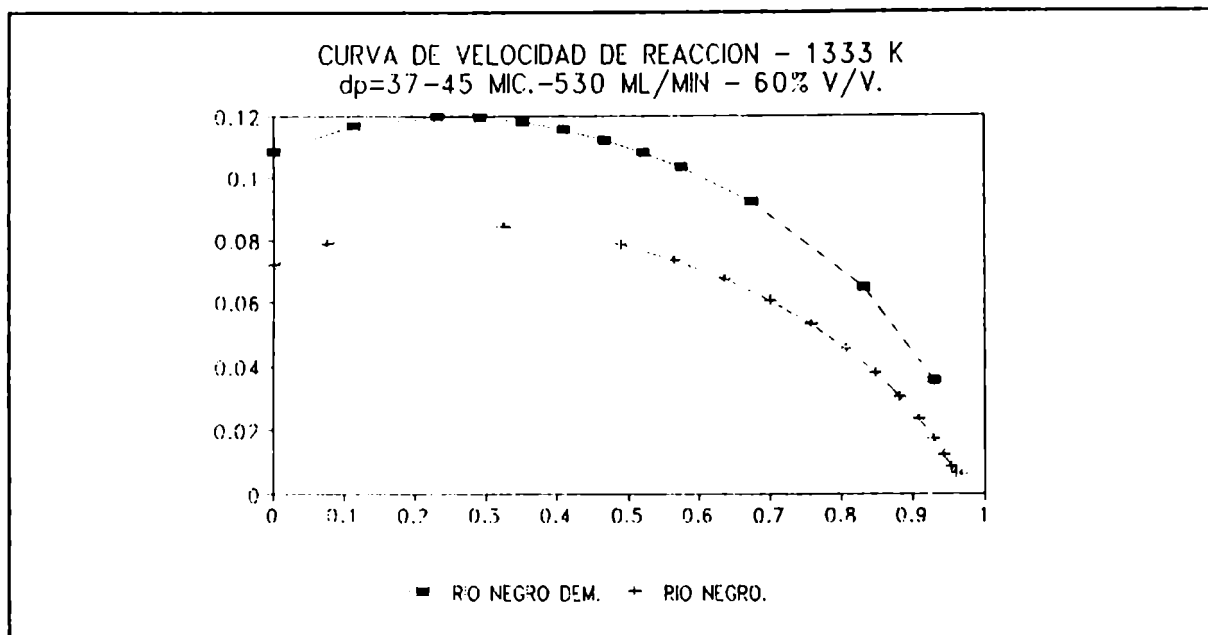


Figura IV.60. Reactividad del char y char demineralizado de Río Negro para todo el rango de conversiones.

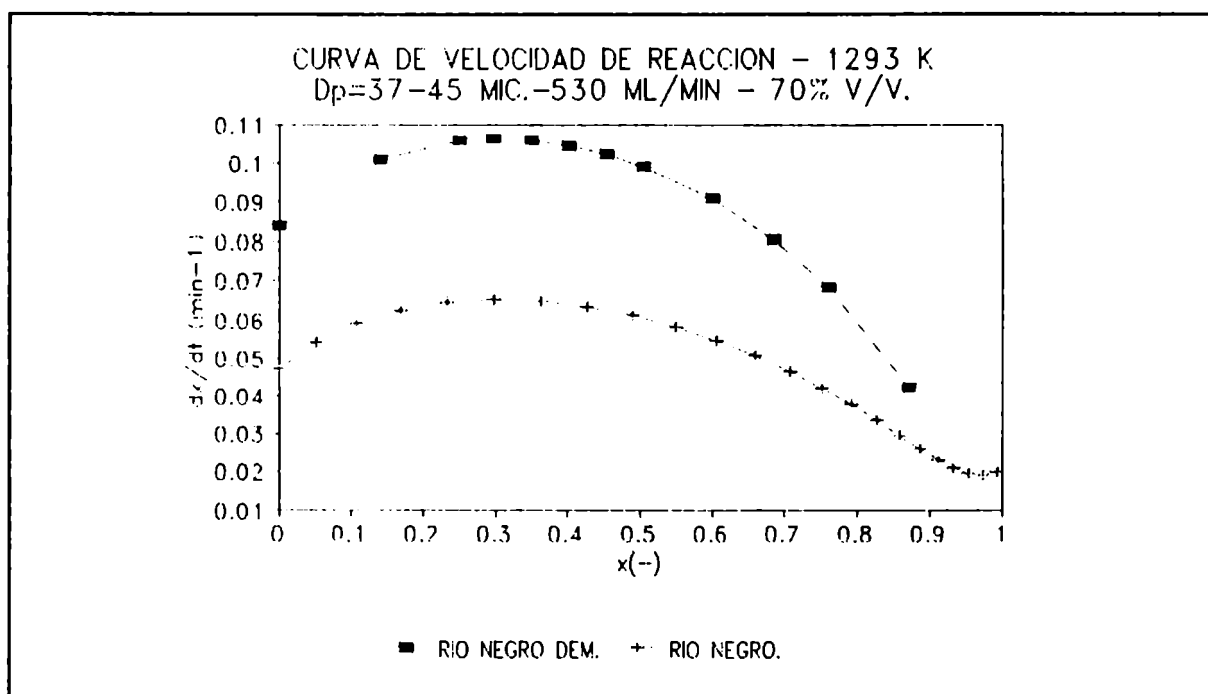


Figura IV.61. Reactividad del char y char demineralizado de Río Negro para todo el rango de conversiones.

IV.7. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS QUIMICAS, ESTRUCTURALES Y TEXTURALES SOBRE LA REACTIVIDAD INTRINSECA DE LOS CHARS.

En esta sección, se analiza la reactividad intrínseca de los chars de Río Turbio y de Río Negro en términos de sus características químicas, estructurales y texturales. Con este fin, resultan particularmente importantes las determinaciones de reactividad empleando chars previamente demineralizados, para las mismas condiciones de operación.

La velocidad de la gasificación de carbones minerales devolatilizados (chars) en atmósfera de CO_2 puede estar influenciada por varios factores tales como su composición, el contenido de cenizas, el área superficial interna, las propiedades del carbón virgen, etc. (Hampartsoumian y col., 1993). En particular, algunos investigadores han puntualizado que algunos metales, fundamentalmente alcalinos y alcalino-térreos, presentes en los carbones pueden ejercer un efecto catalítico sobre la velocidad de reacción, especialmente para aquellos de bajo rango (Jenkins y col., 1973; Calemma y Radovic, 1991; Kyotani y col., 1993). Asimismo, como la red de poros sirve de paso para que los reactivos y productos accedan y abandonen la matriz porosa del carbón, el conocimiento de la distribución de tamaños de poros es importante para entender la cinética de muchos procesos en los que se lo utiliza (Amarasekera y col., 1995).

Walker (1985) sugirió que las diferencias en la reactividad de chars de carbón pueden atribuirse principalmente a tres causas:

1. La concentración de sitios activos, que existen usualmente a nivel de microporos y que está asociada al valor de la superficie específica de dióxido de carbono (S_g) o al volumen de microporos (W_p).

2. La accesibilidad del gas reactivo a los sitios activos, relacionada con la cantidad de poros de acceso a éstos y caracterizada por el valor de porosidad (ϵ_p) y la distribución de tamaños de poros.

3. Los efectos catalíticos.

Como se señaló en el ítem anterior (Figura IV.57), el char

de Río Turbio es más reactivo que el char de Río Negro. Los resultados de DRX y sortometría, analizados previamente, indican que el char de Río Turbio presenta una estructura más desordenada y mayor microporosidad que el char de Río Negro. Considerando que la mayor reactividad de los chars se ha asociado con el mayor número de imperfecciones estructurales, responsables de generar los sitios activos, y que la concentración de éstos está relacionada con el número de microporos (Bend y col., 1991), estos resultados permiten explicar la mayor reactividad del char de Río Turbio respecto al char de Río Negro.

Por otra parte, teniendo en cuenta que el carbón de Río Turbio es de menor rango, menor porcentaje de carbono, que el de Río Negro, la tendencia en la reactividad de los chars también concuerda con las predicciones de la literatura en el sentido que a medida que el rango de carbón aumenta, la reactividad disminuye. Al respecto, se encuentra una relación de tipo exponencial decreciente entre la velocidad de reacción de los chars de Río Turbio y Río Negro y el porcentaje de carbono, libre de humedad y cenizas, de los carbones vírgenes, en concordancia con otros resultados existentes en la literatura para chars preparados a partir de diferentes tipos de carbón (Ng y col. 1988).

Los resultados de la demineralización para el análisis de la influencia del contenido de metales sobre el comportamiento de cada char, indican que ésta conduce a comportamientos opuestos; los mismos señalan que la demineralización produce la disminución de la reactividad intrínseca del char de menor rango (Figuras IV.58 y IV.59) y, en cambio, aumenta la correspondiente al char de Río Negro, de mayor rango (Figuras IV.60 y IV.61).

En concordancia con otros resultados de la literatura para chars preparados a partir de carbones de bajo rango, lignitos y subbituminosos, los metales presentes en el char de Río Turbio ejercerían un efecto catalítico sobre la velocidad de gasificación (Fernández-Morales y col., 1985; García y Radovic, 1986; Calemma y Radovic, 1991; Müllen y col., 1993).

En cambio, el comportamiento encontrado para el char de Río Negro demineralizado indica que las modificaciones estructurales y texturales que se producen en el char como consecuencia de la

remoción de los minerales, afectan más significativamente a la velocidad de reacción que la disminución del contenido de metales.

Los resultados de DRX, sortometría y porosimetría sustentan este análisis. El char de Río Negro demineralizado presenta una estructura pronunciadamente más desordenada y cierta mayor microporosidad, que éste sin demineralizar, características que conducen a una mayor reactividad. La variación en la distribución de tamaños de poros, de bimodal para el char a unimodal para el char demineralizado, favorecería la accesibilidad del gas reactivo a los sitios activos contribuyendo también al incremento de la reactividad.

Cabe señalar que si bien no se ha encontrado información del efecto de la demineralización sobre la reactividad con dióxido de carbono para chars de rango similar al char de Río Negro, algunos resultados obtenidos para la gasificación de chars de alto rango, bituminosos y semiantracitas, empleando oxígeno o vapor de agua también encuentran que la reactividad aumenta por efecto de la demineralización (Fernández-González y col, 1986; García y Radovic, 1986).

Los presentes resultados sugieren que el efecto de la demineralización sobre la reactividad intrínseca de los chars resulta de un balance entre el efecto de la disminución del contenido de metales y las modificaciones estructurales y texturales que se producen como consecuencia de la misma, el que, a su vez, dependería del rango del carbón.

V. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN REGIMEN DIFUSIVO

En esta sección, se presenta el ajuste de los datos cinéticos obtenidos en condiciones para las cuales los efectos difusionales son apreciables. El mismo se lleva a cabo a partir de la resolución del sistema de ecuaciones que describen la difusión y reacción del gas reactivo en los chars mediante la aplicación de diferentes modelos y metodologías de cálculo.

Se considera la reacción irreversible de una partícula de sólido B con el reactivo gaseoso A. La velocidad de reacción por unidad de volumen de sólido, en cualquier posición radial y en términos adimensionales, está dada por:

$$R = y^n F(z) \quad (1)$$

donde y es la concentración adimensional del gas, n , el orden respecto del reactivo gaseoso, $y F(z)$, una función que describe la variación de la concentración adimensional del sólido, z , durante la reacción en cada posición y a cada instante. En general, el orden respecto del gas se considera uno (Ergun y col., 1962; Taylor y Bowen, 1974; Dutta y Wen, 1977; Yang, 1985; Furusawa y col., 1987; Hampartsoumian, 1993) y la función $F(z)$ depende del modelo que se proponga.

El conjunto de ecuaciones que describen el sistema en condiciones isotérmicas, para $n=1$, está dado, en forma adimensional, por:

$$\nabla^2(D_e \dot{y}) - \phi^2 y F(z) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \theta} = y F(z) \quad (3)$$

y las condiciones inicial y de borde son

$$\theta = 0 \quad y = 0 \quad z = 1 \quad (4)$$

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{Bi_m (1 - y)}{D_e^*} \quad (5)$$

$$\xi = 0 \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = 0 \quad (6)$$

donde Bi_m es el número de Biot de masa, ϕ , el módulo de Thiele convencional, D_e^* , la difusividad efectiva adimensional, y , la concentración adimensional de gas reactivo y ξ , la posición adimensional.

Se aplicaron algunos modelos sólido reactivo-gas que involucran distintas expresiones para la función $F(z)$, a fin de ajustar las curvas conversión-tiempo obtenidas experimentalmente para los chars de Río Turbio, Río Negro y éstos demineralizados. Se simularon los resultados numéricos, para los distintos modelos considerados, implementando las rutinas de computación necesarias en cada caso.

Esta sección se ha dividido en dos partes: la primera involucra resoluciones numéricas y analíticas aproximadas considerando que la difusividad efectiva es constante, mientras que la segunda parte contempla una resolución numérica más general que permite suponer que ésta sea variable.

V.1. MODELOS SOLIDO REACTIVO-GAS CON DIFUSIVIDAD CONSTANTE

V.1.1. MODELO VOLUMETRICO

En este modelo la función $F(z)$ está dada por $F(z) = z^p$; si el sólido es poroso, el gas penetra dentro del mismo y la reacción se produce en todo el volumen de la partícula. La velocidad de reacción en el interior es generalmente menor que en la superficie debido a los efectos difusionales.

Este modelo considera que la difusividad efectiva permanece constante y el tamaño global de la partícula no cambia durante el transcurso de la reacción; la misma se produce en condiciones isotérmicas y se supone estado pseudoestacionario.

Las expresiones que describen este modelo están dadas por

las ecuaciones (2) y (3) con D^* unitaria ($D^*=1$). El modelo involucra tres parámetros característicos, el orden respecto del sólido (p), el módulo de Thiele (ϕ) y el número de Biot de materia (Bi_m). El segundo es el cociente entre la máxima velocidad de reacción y la máxima velocidad de difusión intrapartícula. El tercero representa la relación entre las resistencias internas y externas a la transferencia de materia. El tiempo adimensional del modelo se define por la siguiente ecuación :

$$\theta = \frac{K_v b C_{A0} f(C_{B0}) t}{a C_{B0}} \quad (7)$$

donde C_{A0} y C_{B0} son las concentraciones iniciales de los reactivos gaseoso y sólido, respectivamente. En este desarrollo se supone que la velocidad de reacción es de primer orden respecto al reactivo gaseoso mientras que respecto al sólido presenta una funcionalidad $f(C_{B0})$; en este caso, $f(C_{B0}) = C_{B0}^p$. Esta forma particular de dependencia de la velocidad de reacción con la concentración del reactivo sólido ha sido muy empleada en modelos de reacción sólido-gas, a diferencia de las involucradas en modelos que tienen en cuenta las características texturales del sólido y su evolución con el transcurso de la reacción, modelos estructurales, tales como los propuestos por Wen (1960), Wen y Wang (1970), Szekely (1971), Bhatia (1980, 1981), entre otros.

Las ecuaciones (2)- (6) son difíciles de resolver por métodos de diferencias finitas excepto en los casos triviales (Ausman, 1962; Wen, 1968). Los esquemas numéricos del tipo Crank-Nicholson y otros similares son utilizados en la resolución por diferencias finitas. Dudukovič y Lamba (1978) propusieron el concepto de concentración de gas acumulativa y desarrollaron una técnica que reduce el problema del conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas a derivadas parciales con condiciones de borde e iniciales a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias a valores iniciales. Este se resuelve con la ayuda de una transformación integral y por medio de la técnica de

colocaciones ortogonales muy bien detallada en los libros de Finlayson (1972) y de Michelsen (1972).

La transformación integral que representa la concentración gaseosa acumulativa es de la siguiente forma:

$$Y_i(\theta) = \int_0^\theta y(\xi_i, \theta_i) d\theta \quad (8)$$

Introduciendo esta ecuación en los balances de masa del sólido y del gas reactivo, éstas se reducen a:

$$\nabla^2 Y_i = \phi^2 F(Y_i) \quad (9)$$

donde $F(Y_i)$ está dada por la expresión:

$$F(Y_i) = 1 - \left[1 - (1-p) Y_i \right]^{\frac{1}{1-p}} \quad p \neq 1 \quad (10)$$

$$F(Y_i) = 1 - e^{(-Y_i)} \quad p = 1 \quad (11)$$

Luego de transformar las ecuaciones en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, se implementó un programa de computación que permite resolver el mismo, para diferentes condiciones, considerando el modelo volumétrico.

El método de las colocaciones ortogonales realiza el reemplazo de los operadores diferenciales por expresiones algebraicas, de forma que transforma el sistema de ecuaciones diferenciales en un sistema de ecuaciones algebraicas a resolver por técnicas de resolución de matrices. Para cada paso se evalúan los valores de las incógnitas y se integran en el tiempo tal como se resuelven los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias a valores iniciales. Un detalle del desarrollo de los algoritmos se encuentra en el Apéndice C.

Se realizaron corridas con $p=1$ y distintos valores del mó-

dulo de Thiele (ϕ) y del número de Biot de masa (Bi_m), encontrándose que los resultados numéricos, en el rango analizado, son considerablemente más sensibles al módulo de Thiele que al Bi_m . Como puede apreciarse en la Figura V.1, al aumentar al doble el módulo de Thiele (ϕ), se obtiene aproximadamente el mismo resultado que aumentando el número de Biot de masa más de un millón de veces.

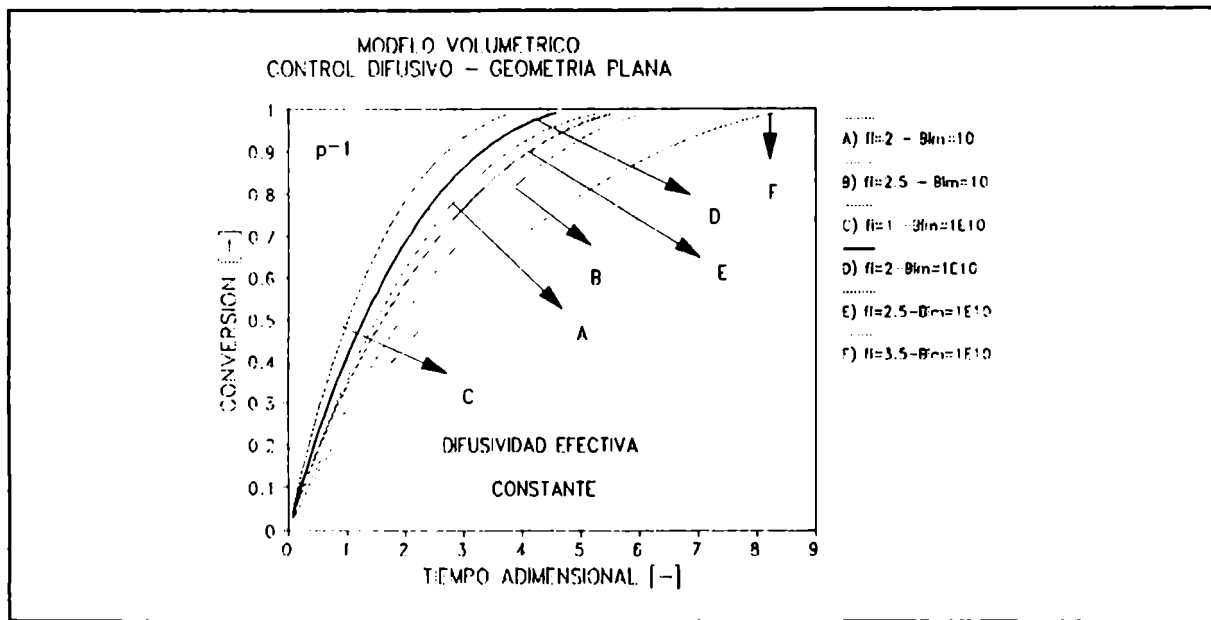


Figura V.1. Modelo volumétrico: resultados teóricos.

A partir de la Figura V.1, se encuentra que para un dado tiempo y el mismo valor del número de Biot, se alcanza una menor conversión a medida que el módulo de Thiele aumenta. El efecto del número de Biot para un mismo valor del módulo de Thiele es inverso.

Se consideró un valor unitario para el orden p , respecto del sólido, para todos los chars estudiados, a fin de adimensionalizar de la misma forma el tiempo de reacción cuando se aplica el modelo volumétrico o el modelo de poros al azar de Bhatia y Perlmutter (1980).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a través de la simulación de los datos experimentales, para los chars de Río Turbio y Río Negro y de ambos demineralizados, mediante el programa de computación desarrollado a tal fin. Los

resultados de algunas de las corridas efectuadas se pueden apreciar en las Figuras V.2 a V.5, considerando geometría plana, $p=1$, resistencia a la transferencia de materia en la película externa despreciable ($Bi_e \rightarrow \infty$) y tres puntos de colocación interiores. En este sentido, cabe señalar que se llevaron también a cabo corridas con un mayor número de puntos de colocación. Sin embargo, las soluciones obtenidas no mejoraron en forma apreciable al aumentar el número de puntos de colocación en el rango de parámetros considerados.

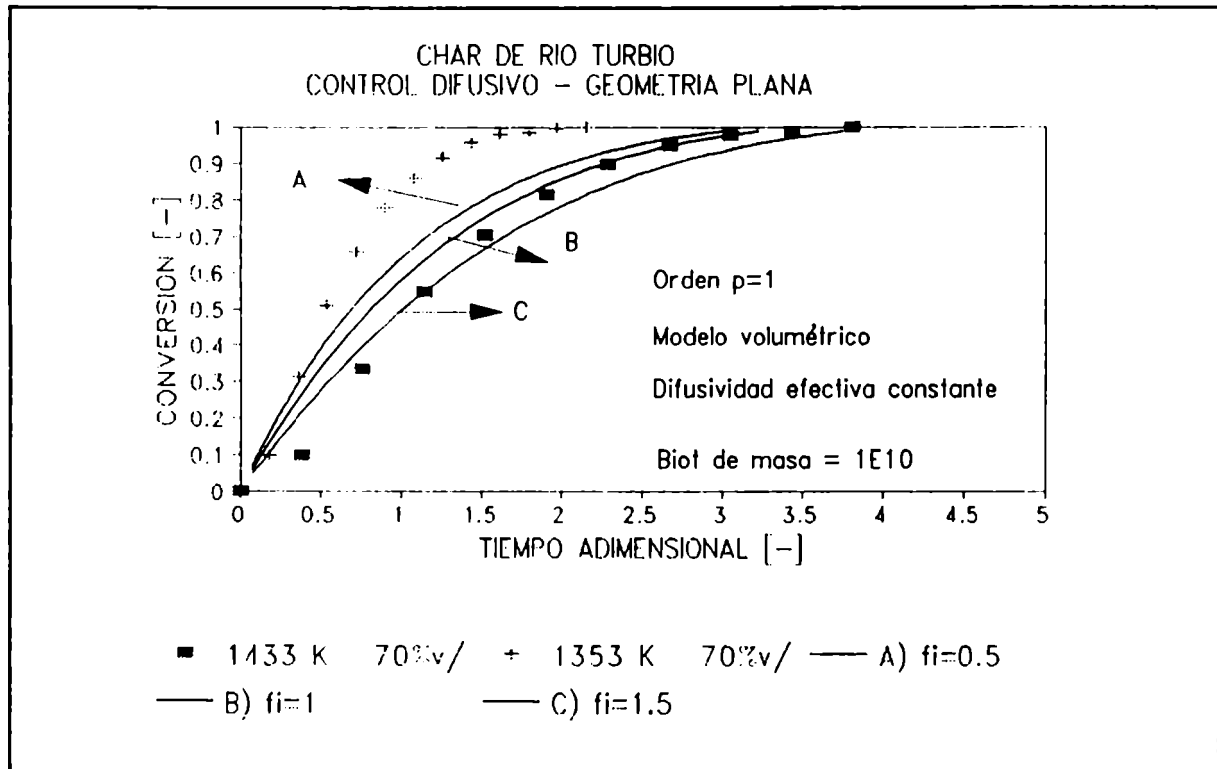


Figura V.2. Comparación de los resultados experimentales con los del modelo volumétrico para el char de Río Turbio.

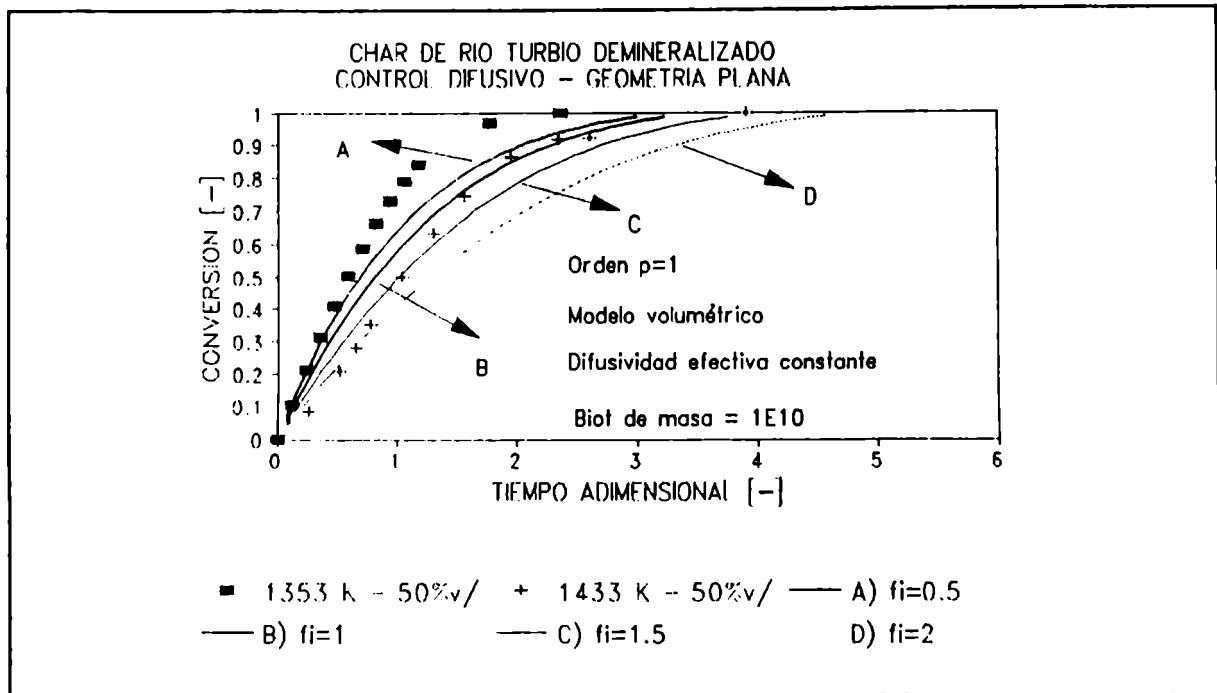


Figura V.3. Comparación de los resultados experimentales con los del modelo volumétrico para el char de Río Turbio demineralizado.

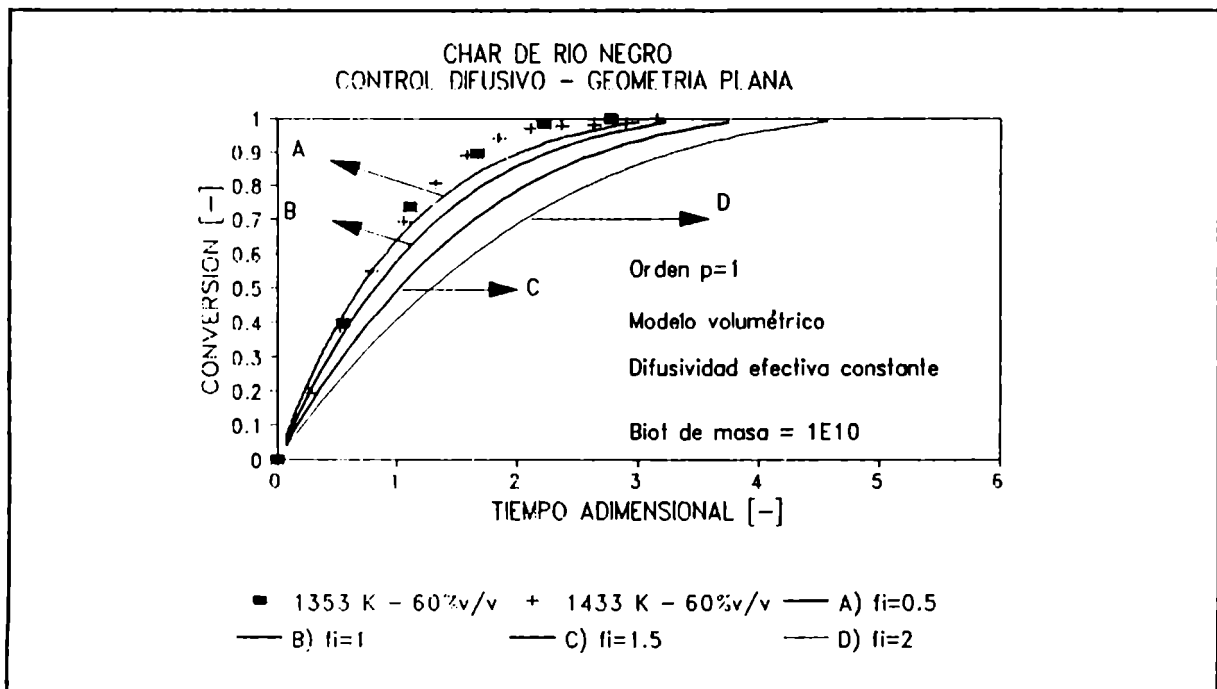


Figura V.4 Comparación de los resultados experimentales con los del modelo volumétrico para el char de Río Negro.

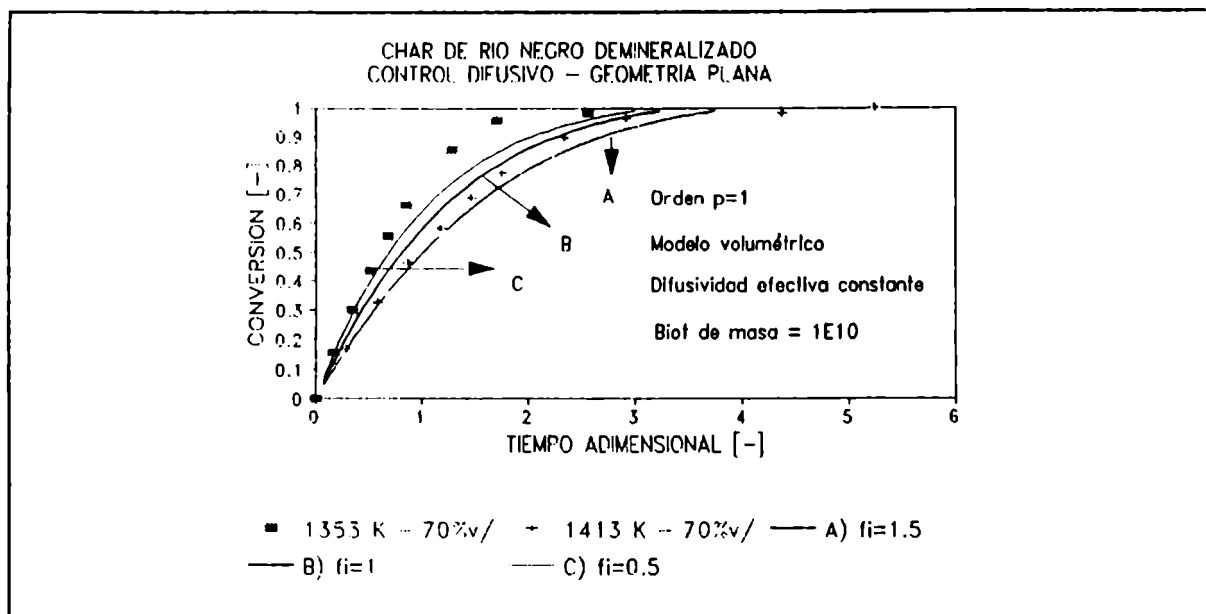


Figura V.5. Comparación de los resultados experimentales con los del modelo volumétrico para el char de Río Negro demineralizado.

A partir de estas figuras, se encuentra que este modelo no puede ajustar satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos para los cuatro chars en las distintas condiciones de operación.

V.1.2. MODELO DE LANGMUIR HINSHELWOOD

Se consideró que la velocidad de reacción varía con la concentración del reactivo gaseoso de acuerdo a una expresión tipo Langmuir - Hinshelwood, con una dependencia en forma potencial para el sólido reactivo. La velocidad de reacción adimensional está dada por la siguiente expresión:

$$R = \frac{yz^P}{1+Ky} \quad (12)$$

Ramachandran y Dudukovič (1985) resolvieron el sistema de ecuaciones para este caso, mediante colocaciones ortogonales, empleando un punto óptimo de colocación. Las ecuaciones desarrolladas por los autores se detallan en el Apéndice D.

Las ecuaciones que describen el sistema se resolvieron numéricamente mediante un programa de computación que permite

evaluar las curvas conversión versus tiempo en distintas condiciones; éstas se comparan con los resultados experimentales obtenidos para los chars de Río Turbio, Río Negro y éstos demineralizados. En este caso, los parámetros característicos son ϕ , Bi_m , p y K . Los resultados se presentan en las Figuras V.6 a V.8.

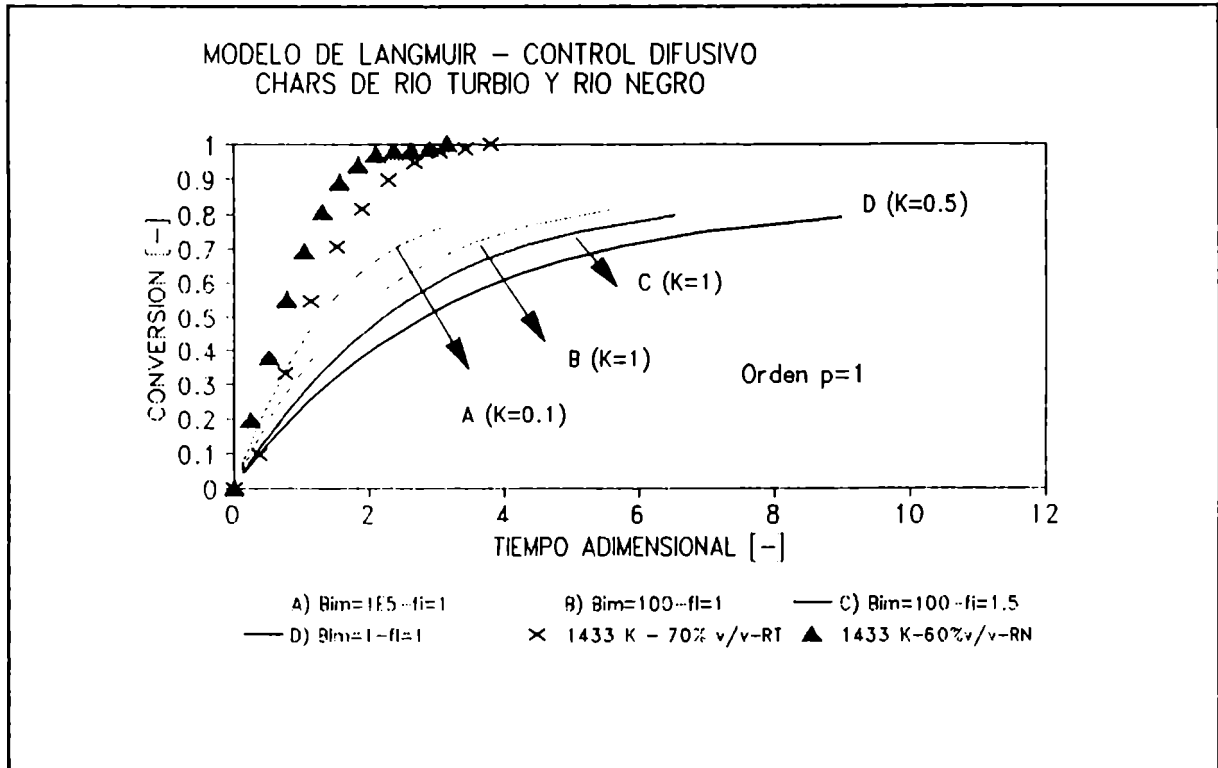


Figura V.6 Comparación de los resultados experimentales con los del modelo de Langmuir para los chars de Río Turbio y de Río Negro.

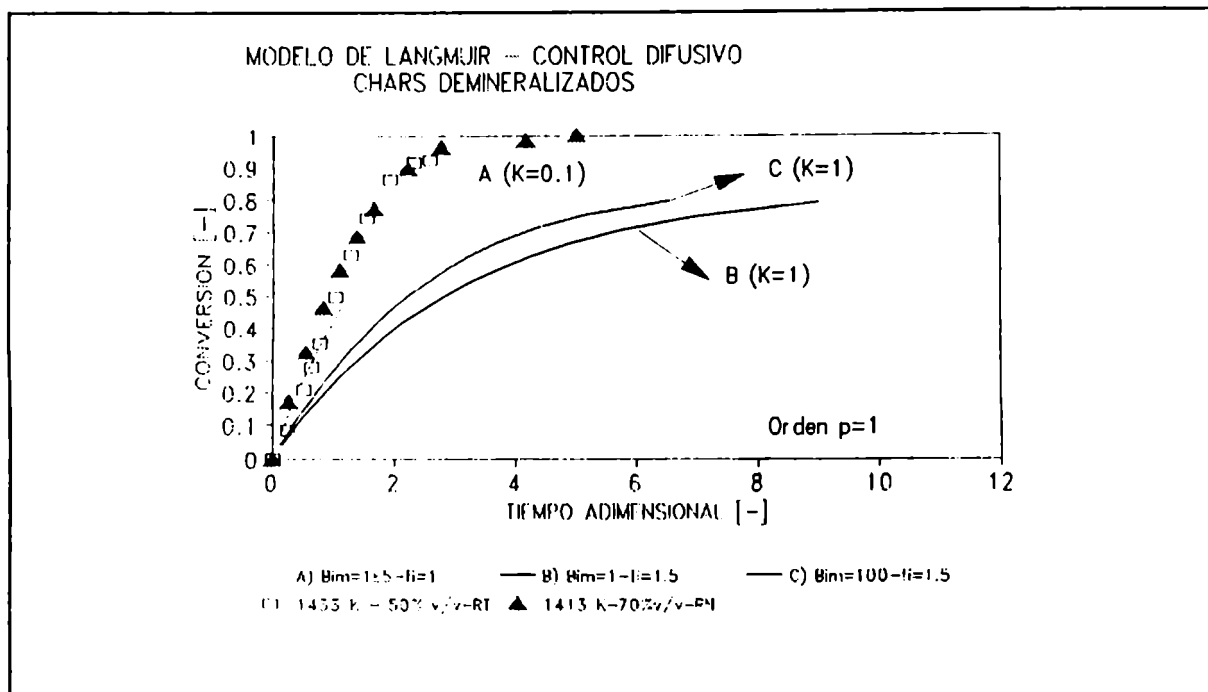


Figura IV.7. Comparación de los resultados experimentales con los del modelo de Langmuir para los chars demineralizados de Río Turbio y Río Negro.

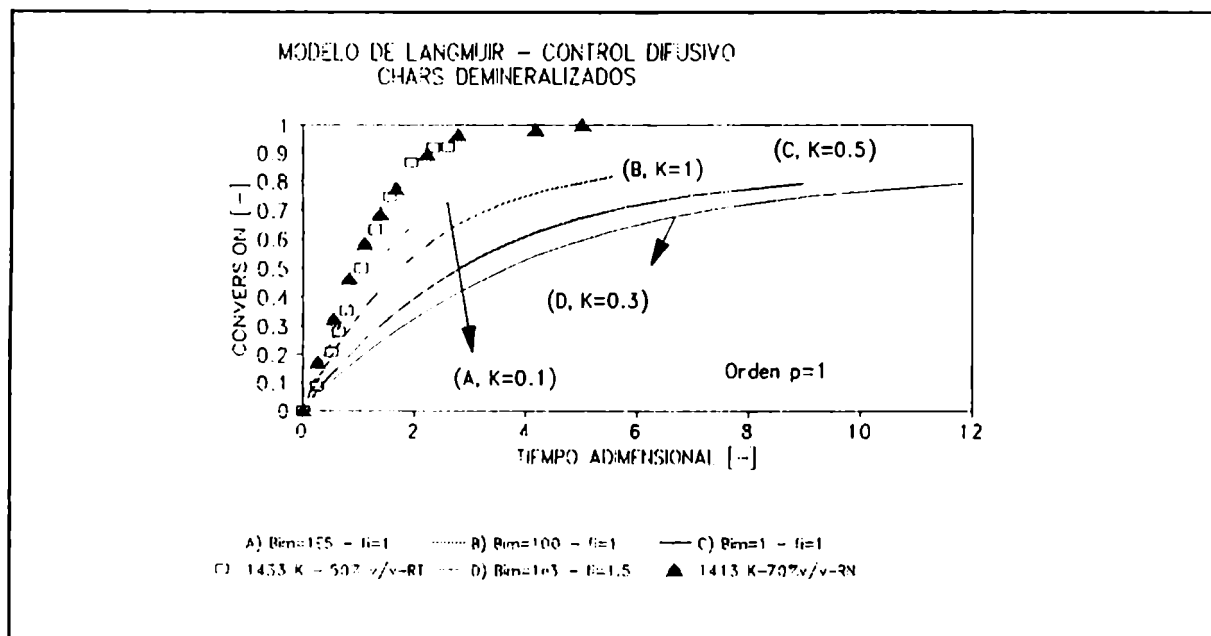


Figura V.8 Comparación de los datos experimentales con los del modelo de Langmuir para los chars de Río Turbio y Río Negro demineralizados.

Se puede apreciar que los resultados numéricos hallados con este modelo tampoco representan satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos para los chars y chars demineralizados, en el rango de condiciones estudiadas.

V.1.3. MODELO DE POROS AL AZAR PARA CONTROL DIFUSIVO

El planteo de este modelo (Bhatia y Perlmutter (1980)) contempla un desarrollo general, en el que se considera difusividad efectiva variable; este modelo puede resolverse como un conjunto de ecuaciones lineales con coeficientes variables en el tiempo por medio de técnicas de colocaciones ortogonales.

Asimismo, se considera que el sólido es poroso y que se producen cambios estructurales debidos a la reacción; para ello se supone que la porosidad varía con la conversión del sólido de acuerdo a alguna ecuación empírica. Una expresión que se usa comunmente es una relación lineal con la conversión :

$$\epsilon = \epsilon_0 + B_1 (1-x) \quad (13)$$

donde ϵ_0 es la porosidad inicial y B_1 es una constante determinada experimentalmente. Similarmente a la variación de la porosidad, se supone también un cambio en la difusividad efectiva D_e , que puede describirse por un modelo empírico. Por ejemplo, si se considera el modelo de poros al azar de Wakao (1962), la difusividad efectiva adimensional en las ecuaciones (2) y (5) está dada por:

$$D_e = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^2 \quad (14)$$

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 - \Gamma x \quad (15)$$

y :

$$\Gamma = \frac{(1 - \epsilon_0) (Z_v - 1)}{\epsilon_0} \quad (16)$$

donde Z_v es la relación entre el volumen molar de sólido producto y sólido reactivo. Siguiendo con el esquema presentado al comienzo de este capítulo y reemplazando por $(1-x) = z$, se obtiene:

$$\nabla^2 (D_e' y) - \phi^2 y F'(x) = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} y F'(x) \quad (18)$$

definiendo el tiempo adimensional como:

$$\theta = \frac{K_s(T) S_o}{(1 - \epsilon_o)} C_{A0}^n t \quad (19)$$

Las condiciones inicial y de borde son:

$$\theta = 0 \quad y = y(\xi_o) \quad x = 0 \quad (20)$$

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{Bim (1 - y)}{D_e'} \quad (21)$$

$$\xi = 0 \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = 0 \quad (22)$$

La función $F'(x)$ según el modelo de poros al azar es la siguiente:

$$F'(x) = \frac{(1-x) \sqrt{1 - \psi \ln(1-x)}}{1 + \frac{\beta Z_v}{\psi} [(\sqrt{1 - \psi \ln(1-x)} - 1)]} \quad (23)$$

donde β es el número de Biot modificado y ψ , el parámetro estructural, determinado para cada char cuando se analizaron los datos correspondientes a control químico.

Las ecuaciones se resuelven de la siguiente manera: para cada intervalo de tiempo, se integra primero la ecuación correspondiente al balance de masa del sólido y luego se invierte la matriz que resulta de aplicar la técnica de colocaciones ortogonales a la ecuación del balance de masa del reactivo gaseoso. Mediante las condiciones de borde, se obtienen los valores de la concentración del gas reactivo en la superficie del sólido. Para la integración del balance de masa del sólido, se utilizó una técnica de Runge-Kutta de cuarto orden y para evaluar los valores de la concentración del reactivo gaseoso, el método de eliminación de Gauss.

En esta sección se presentan los resultados de la simulación y de los ajustes de los datos experimentales, considerando únicamente difusividad efectiva constante ($D_e^* = 1$), distintos módulos de Thiele (ϕ) y los valores del parámetro estructural (ψ) evaluados en el capítulo IV. En la Figura V.9 se presentan los resultados de la simulación, suponiendo un perfil inicial de concentración del reactivo gaseoso parabólico, que la resistencia a la transferencia de materia externa es despreciable y que la relación entre las resistencias a la difusión en la capa de producto sólido formado y del sólido reactivo, que se tiene en cuenta a través del número de Biot modificado, posee un valor unitario del ($\beta=1$). El hecho de suponer un perfil parabólico inicial del gas reactivo permite introducir una condición inicial más real, con respecto a considerar que el gas reactivo ocupa todo el sólido al comenzar la reacción. Los valores considerados para el parámetro estructural son los correspondientes al char de Río Turbio y Río Negro, $\psi = 5$ y 7 , respectivamente; en el gráfico, éstos se indican con RT y RN.

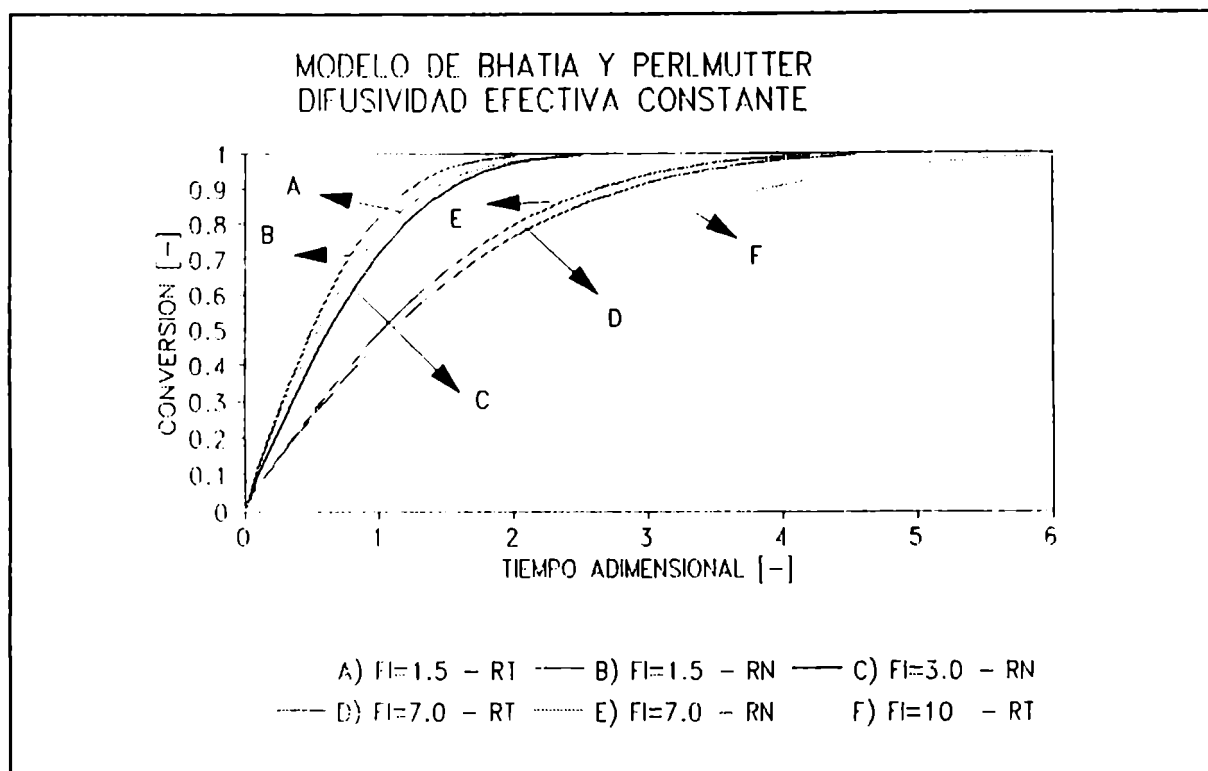


Figura V.9. Resultados teóricos del modelo de poros al azar con difusividad efectiva constante.

La Figura V.9 muestra que para el mismo valor de ϕ , las diferencias entre las curvas obtenidas al incrementar el parámetro estructural, ψ , de 5 a 7 (curvas A-B y D-E) son pequeñas aunque la conversión es mayor para el char con mayor parámetro estructural. Para un dado char ($\psi = \text{const.}$) y el mismo tiempo adimensional, la conversión disminuye al aumentar el módulo de Thiele (curvas A-D-F y curvas B-C-E).

En las Figuras V.10 y V.11, se presentan los resultados obtenidos para el char de Río Turbio y éste demineralizado.

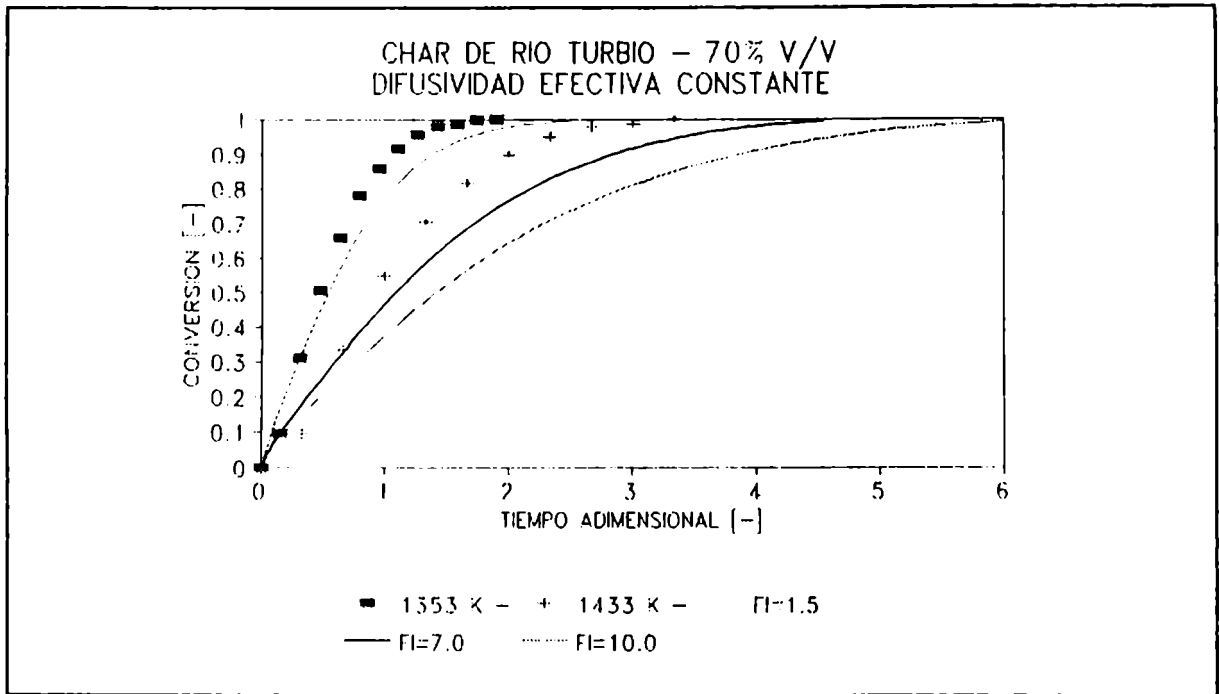


Figura V.10. Comparación de los datos experimentales del char de Río Turbio con el modelo de poros al azar con difusividad constante.

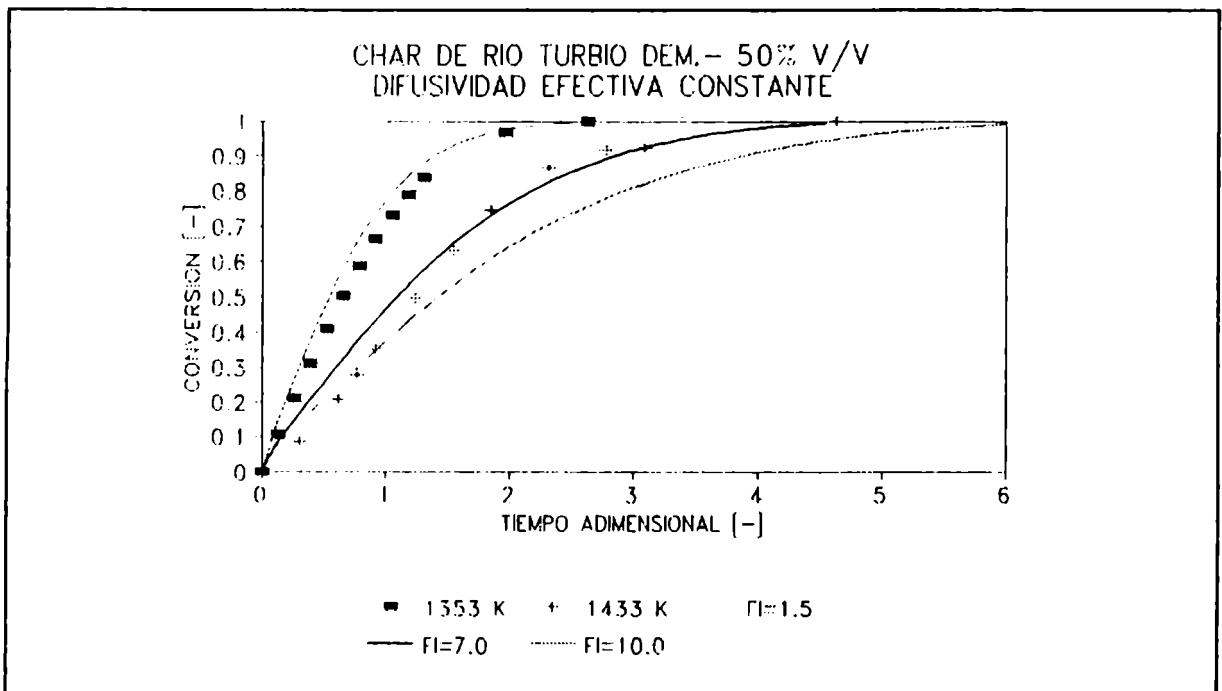


Figura V.11. Comparación de los datos experimentales del char de Río Turbio demineralizado con el modelo de poros al azar con difusividad efectiva constante.

De las Figuras IV.10 y V.11 se aprecia que este modelo sólo puede representar parcialmente los datos experimentales obtenidos para los chars de Río Turbio.

En las Figuras V.12 y V.13 se presentan los ajustes de los datos experimentales del char y char demineralizado de Río Negro con los resultados de este modelo.

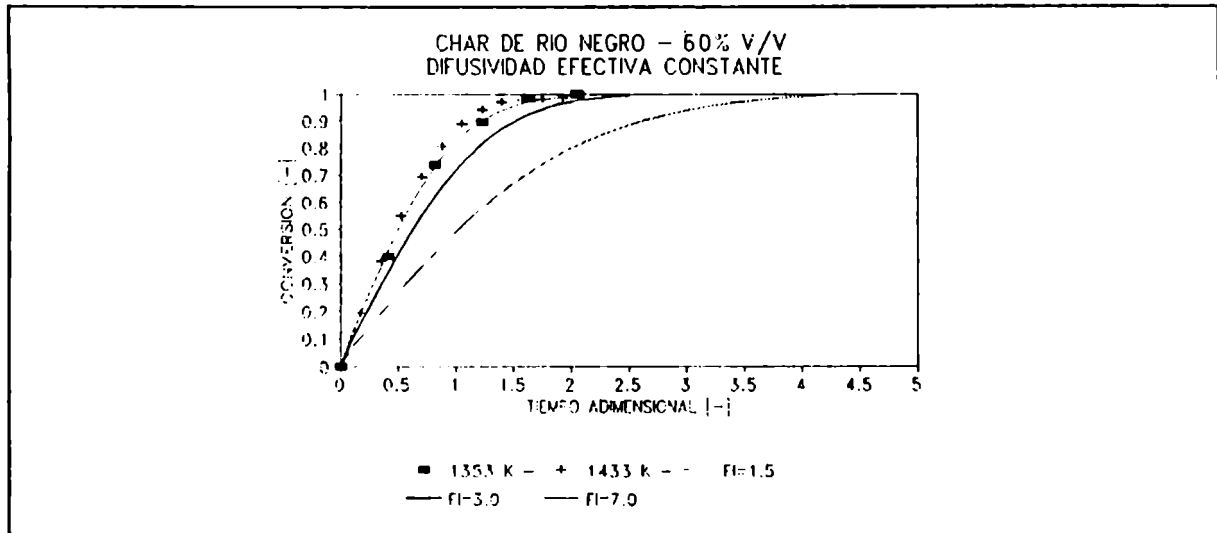


Figura V.12. Comparación de los datos experimentales del char de Río Negro con el modelo de poros al azar con difusividad efectiva constante.

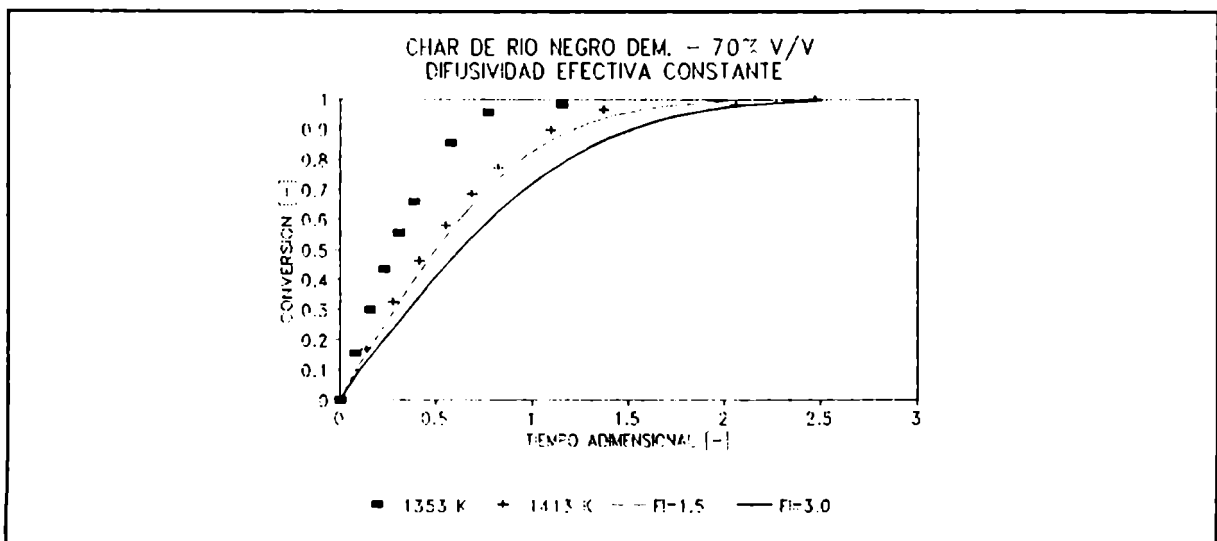


Figura V.13. Comparación de los datos experimentales del char de Río Negro demineralizado con el modelo de poros al azar con difusividad efectiva constante.

Para los chars de Río Negro y Río Negro demineralizado, los datos experimentales se ajustan en forma relativamente aceptable por medio de este modelo.

Si bien mediante el modelo de poros al azar se logran ajustar algunos resultados experimentales, éste no alcanza a ser satisfactorio en todos los casos.

En síntesis, los modelos presentados hasta el momento, considerando que la difusividad efectiva es constante durante el transcurso de la reacción no permiten describir adecuadamente todos los datos experimentales obtenidos para la gasificación de los diferentes chars. En general, la comparación de los mismos con los resultados de los modelos parecería indicar que se producen variaciones en las resistencias intraparticulares con el transcurso de la reacción. A bajas conversiones, aproximadamente 30-40%, los efectos difusionales son significativos y las curvas experimentales se ajustan con módulos de Thiele mayores. Para niveles de conversión superiores, y debido a la reacción, la matriz porosa del sólido se abre, los efectos difusionales disminuyen y las curvas experimentales ajustan con menores valores del módulo de Thiele.

En la próxima sección, se presenta una solución interesante para llevar a cabo el ajuste mediante el modelo volumétrico basada en la ley de tiempos de reacción aditivos y, a continuación, se consideran modelos con difusividad efectiva variable.

V.1.4. SOLUCIONES ANALITICAS ASINTOTICAS

Se describió anteriormente que, utilizando el concepto de concentración de gas acumulativa se ahorra considerablemente el esfuerzo computacional, transformando una ecuación diferencial de segundo orden no lineal en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias a valores iniciales. Algunos autores (Ramachandran, 1983), basándose en este mismo concepto, propusieron un procedimiento analítico para predecir el comportamiento de las curvas conversión vs. tiempo para las reacciones sólido reactivo-gas. El método propuesto se basa en el empleo de un módulo de Thiele generalizado para expresiones de velocidad de reacción no lineales, que ha sido muy utilizado en reacciones catalíticas (Bischoff, 1965). Este método puede aplicarse a reacciones de primer orden con respecto al reactivo gaseoso, mientras que la dependencia con respecto al sólido reactivo puede ser de cualquier tipo.

Las ecuaciones de conservación de la masa para los reactivos gaseoso y sólido son las presentadas en la sección V.1.1. Las condiciones inicial y de borde son también las mismas, teniendo en cuenta que se considera despreciable la resistencia a la transferencia de materia en película externa. Utilizando el concepto de la concentración de gas acumulativa, se tiene que:

$$Y = \int_0^{\theta} y dt \quad \int_z^1 \frac{dz}{g(z)} = G(z) \quad (24)$$

La relación inversa se define de acuerdo a:

$$z = G^{-1}(Y) \quad (25)$$

La ecuación del balance de masa expresada en función de la concentración de gas acumulativa, de la forma de (25), es similar a la de una reacción catalítica con una ley de velocidad de reacción no lineal. Por lo tanto, el módulo de Thiele, en este caso, puede definirse como:

$$\phi' = F(\theta) \left(2 \int_0^{\theta} F(Y) dY \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (26)$$

El parámetro ϕ' es diferente al módulo de Thiele convencional y es una función del tiempo. Aunque la expresión anterior fue derivada para geometría plana como una solución asintótica, la misma puede ser utilizada como una aproximación para otras geometrías. El efecto de la geometría se tiene en cuenta al considerar la ecuación apropiada para el factor de efectividad.

Basándose en el parámetro ϕ' , se definió una relación factor de efectividad (η_x)- conversión, como la relación entre la conversión a un tiempo θ y la que se observaría si no existieran gradientes intraparticulares (x_{nd}):

$$\eta_x = \frac{x}{x_{nd}} \quad (27)$$

Esta definición es diferente a otras propuestas anteriormente, que consideran el cociente de las velocidades de reacción a un tiempo dado. El factor de efectividad puede correlacionarse en función del módulo de Thiele generalizado mediante las ecuaciones analíticas estándar utilizadas para sistemas catalíticos:

$$\eta_x \begin{array}{l} \frac{\tanh \phi'}{\phi'} \text{ geometría plana} \\ \frac{3}{\phi'} \left(\coth \phi' - \frac{1}{\phi'} \right) \text{ geometría esférica} \end{array} \quad (28)$$

Las ecuaciones detalladas anteriormente permiten, entonces, predecir el comportamiento $x-t$ cuando la resistencia externa a la transferencia de materia es despreciable. En cambio, cuando ésta es significativa, se utiliza además del concepto de concentración acumulativa, la ley de adición de tiempos de reacción.

El procedimiento consiste en reemplazar la condición de borde en la frontera por:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} = Bi_m (\theta - Y_s) \text{ en la superficie del pellet} \quad (29)$$

donde θ es el tiempo adimensional transcurrido e Y_s representa la concentración acumulada en la superficie del pellet que también es igual al tiempo requerido para alcanzar una dada conversión, para resistencia externa a la transferencia de materia despreciable.

La conversión del sólido x para un dado tiempo θ está relacionada con el flujo de la concentración acumulada de acuerdo a:

$$x = \frac{1 + v}{\phi^2} \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} \quad (30)$$

siendo v es el factor de la geometría; reemplazando en la ecuación (29), se llega a la siguiente ecuación:

$$\theta - Y_s = \frac{x \phi^2}{Bi_m (1 + v)} \quad (31)$$

donde el segundo sumando representa el tiempo requerido para alcanzar una dada conversión cuando la reacción está totalmente controlada por la transferencia de materia externa.

Se ejemplifican, a continuación, los ajustes obtenidos en base al modelo volumétrico.

Reacción de orden p (modelo volumétrico)

Considerando una reacción de orden p respecto al sólido y en base al modelo volumétrico se tiene que:

$$g(z) = z^p ; \quad f(z) = \phi^2 z^p \quad (32)$$

donde ϕ es el módulo de Thiele de la reacción sólido reactivo-gas. Las ecuaciones correspondientes a la concentración acumulada, en términos de z y su inversa, son:

$$Y = G(z) = \frac{(1-z^{1-p})}{1-p} \quad (33)$$
$$z = G^{-1}(Y) = (1 - (1-p) Y)^{\frac{1}{1-p}}$$

En este caso, en el balance de masa del gas reactivo (ecuación (2)) el término de la derecha es $\phi^2 [1-z]$ ó su expresión equivalente, $\phi^2 [1-G^{-1}(Y)]$:

$$F(Y) = \int_z^1 \frac{F(z)}{G(z)} dz = \nabla^2 Y \quad (34)$$

El módulo de Thiele generalizado resulta:

$$\phi^* = \phi \sqrt{\frac{2-p}{2}} \left(\frac{1 - (1-(1-p)\theta)^{\frac{1}{1-p}}}{((2-p)\theta + [1-(1-p)\theta]^{\frac{2-p}{1-p}} - 1)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (35)$$

y la conversión que se alcanza en ausencia de limitaciones difusionales es:

$$x_{nd} = 1 - [1 - (1-p)\theta]^{\frac{1}{1-p}} \quad (36)$$

Entonces, conociendo ϕ^* , se puede calcular η_x , para la geometría correspondiente, utilizando el valor de x_{nd} predicho por la ecuación anterior. Para $p < 1$, el valor de z en la superficie exterior se hace igual a cero para un determinado tiempo

crítico (θ_c) definido como:

$$\theta_c = \frac{1}{1-p} \quad (37)$$

Para $p < 1$, el método propuesto es válido sólo para $\theta < \theta_c$. No obstante, ésta no es una limitación severa porque el nivel de conversión alcanzado, para cualquier valor de $p < 1$ cuando $\theta > \theta_c$, es del orden del 50-70%. En el presente estudio, se consideró p unitario ($p=0.99$) y que las ecuaciones tienen validez para todo el rango de θ .

En la Figura V.14 se presentan los resultados predichos, considerando geometría esférica, y los datos experimentales correspondientes al char de Río Negro; se puede apreciar que el número de Biot tiene poca influencia sobre los resultados conversión vs. tiempo para un dado valor del módulo de Thiele pero que éstos son sensibles al incremento de ϕ .

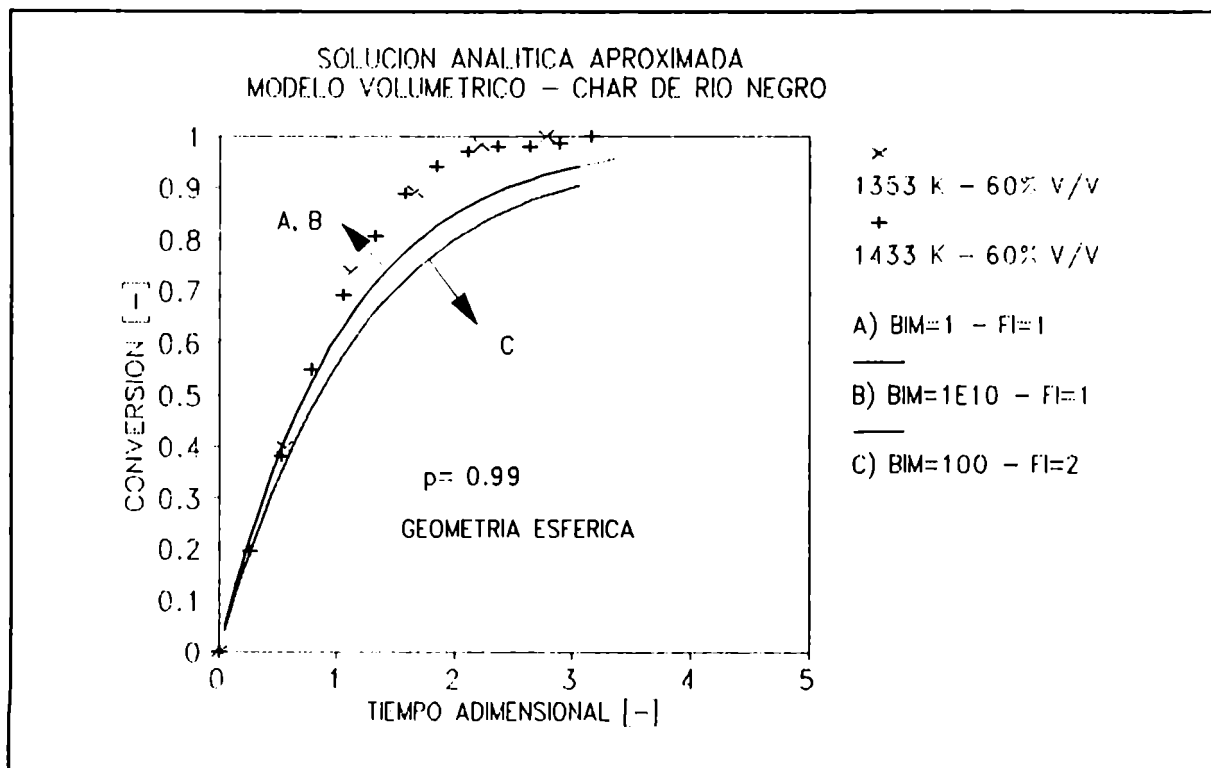


Figura V.14 Ajuste del modelo volumétrico para los datos de conversión vs. tiempo para el char de Río Negro, mediante una solución aproximada.

La solución aproximada no permite ajustar los datos obtenidos para el char de Río Negro. Un comportamiento similar se encontró para los demás chars.

V.2 MODELOS SOLIDO REACTIVO-GAS CON DIFUSIVIDAD VARIABLE.

En esta sección, se presenta un modelo general en base al desarrollo de Xu y Hoffmann (1989) que, utilizando una transformación integral y la técnica de colocaciones ortogonales, permite la simulación de reacciones sólido reactivo-gas, incorporando efectos tales como: difusividad variable, no isothermicidad del pellet, resistencias a la transferencia de materia en la película externa e intraparticular. Además, este modelo contempla la posible variación de la concentración en el seno del gas con el transcurso de la reacción. En consecuencia, en este modelo, los balances de masa para el gas y el sólido involucran otros parámetros a fin de considerar los efectos detallados, diferenciándose de los presentados en la sección V.1, en base al desarrollo de Dudukovič (1978).

Siguiendo el desarrollo de las ecuaciones planteadas por Xu y Hoffmann (1989), se obtuvieron soluciones para el modelo volumétrico y el de poros al azar de Bhatia y Perlmutter (1980). El desarrollo de las mismas se detallan en el Apéndice E, aunque las ecuaciones más importantes se presentan a continuación. Las condiciones inicial y de borde son las mismas que las descriptas por las ecuaciones (4) a (6).

El balance de masa para el reactivo gaseoso, expresado en forma adimensional, es el siguiente:

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) + g(z) \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} - \phi^2(z, \theta) y F(z) = 0 \quad (38)$$

El tiempo adimensional se define como:

$$\theta = \frac{b}{a} K_v(T) \frac{C_{A0}(0) f(C_{B0}) R_g T(0)}{C_{B0}} t \quad (39)$$

La función $g(z)$ está dada por:

$$g(z) = \frac{\left(\frac{\partial D_e^*(z)}{\partial z} \right)}{D_e^*(z)} \quad (40)$$

y

$$D_e^*(z) = \frac{D_e(z)}{D_{e0}} = \epsilon^2 \quad (41)$$

Utilizando la expresión de porosidad dada por la ecuación (15) y considerando $Z_v = 0$, la función $g(z)$ se transforma en:

$$g(z) = \frac{-2(1-\epsilon_0)}{\epsilon_0(1-\epsilon_0)(1-z)} \quad (42)$$

El balance de materia para el sólido reactivo es:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = K_{\infty} \frac{b}{a} \exp\left(\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(t)} \right)\right) \frac{f(C_{Bo})}{C_{Bo}} \times \frac{C_{Ao}(x(t))}{C_{Ao}(0)} R_g T(t) y F(z) \quad (43)$$

donde la posible variación de la concentración en el seno del gas con la conversión, y de ésta con el tiempo adimensional, se tiene en cuenta mediante:

$$C_{Ao} = C_{Ao}(x(\theta)) \quad (44)$$

A fin de simplificar los balances de materia de ambos reactivos, se definen las funciones $h(x(\theta), \theta)$ y $r(x(\theta), \theta)$ de acuerdo a:

$$h(x(\theta), \theta) = \frac{C_{Ao}(x(\theta))}{C_{Ao}(0)} \frac{T(\theta)}{T(0)} \quad (45)$$

$$r(x(\theta), \theta) = \exp\left(\frac{Ea}{R_g} \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(\theta)}\right)\right) \quad (46)$$

Además, se define la función $f(x(\theta), \theta)$ como el producto de las dos expresiones anteriores:

$$f(x(\theta), \theta) = r(x(\theta), \theta)h(x(\theta), \theta) \quad (47)$$

De esta manera, el balance de masa del sólido reactivo queda expresado, en forma adimensional, de acuerdo a:

$$\frac{\partial z}{\partial \theta} = f(x(\theta), \theta) \text{ y } F(z) \quad (48)$$

El balance de calor adimensional dentro de la partícula tiene la siguiente forma:

$$\frac{dT}{d\theta} = C_1 \frac{\frac{dx}{d\theta}}{1 - (1 - e)x} + C_2(T - T_s) \quad (49)$$

donde e es la relación de la capacidad calorífica del sólido producto con respecto a la del sólido reactivo. La condición inicial y los parámetros C_1 y C_2 están dados por:

$$\theta = 0, \quad T = T(0) \quad (45)$$

$$C_1 = \frac{\Delta H}{PMC_{ps}} \quad (46)$$

$$C_2 = \frac{S_g U}{\rho_s C_{ps}} \left[\frac{b}{a} K_v \frac{C_{Ao}(0) f(C_{Bo}) R_g T(0)}{C_{Bo}} \right]^{-1} \quad (47)$$

Introduciendo una definición más general de concentración acumulativa que la presentada por Dudukovič:

$$Y = \int_0^{\theta} f(x(\theta), \theta) Y \, d\theta \quad (53)$$

y definiendo:

$$f(z) = \int_1^z \frac{dz}{F(z)} = -Y \quad (54)$$

el balance de masa del gas reactivo queda expresado como:

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} \right) + \frac{g(f^{-1}(-Y))}{F(f^{-1}(Y))} \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} \frac{\partial Y}{\partial \xi} - \phi^2 (f^{-1}(Y), \theta) F(f^{-1}(-Y)) \frac{\partial Y}{\partial \theta} = 0 \quad (55)$$

Las condiciones inicial y de borde son las siguientes:

$$\theta = 0 \quad Y = 0 \quad (56)$$

$$\xi = 0; \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} = 0 \quad (57)$$

$$\xi = 1; \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} = Bi_m f(x(\theta), \theta) - Bi_m \frac{\partial Y}{\partial \theta} \quad (58)$$

La conversión del sólido reactivo puede obtenerse a partir de:

$$x(\theta) = 1 - \int_0^v f^{-1}(-Y) \, dV \quad (59)$$

La aplicación del método de colocaciones ortogonales y el posterior reemplazo en las ecuaciones se detallan en el Apéndice E. Cuando la concentración del sólido, sobre la superficie es cero se produce la movilización de la frontera de reacción y es necesario plantear nuevos balances para simular ambas zonas del pellet: la zona más externa, donde sólo existe difusión, y la zona interna, en la que ocurre la reacción.

V.2.1 MODELO VOLUMETRICO

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a través de la simulación de la reacción por medio del cálculo de las ecuaciones en una planilla de cálculo; la integración de las ecuaciones se realizó mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden y el número de puntos de colocación interiores utilizado fue dos.

Este modelo general incluye al anterior ya que permite considerar que la difusividad efectiva es constante cuando la porosidad inicial es cercana a la unidad.

En la Figura V.15, se presentan los resultados que predice este modelo para distintos valores de los parámetros, módulo de Thiele, número de Biot y orden de reacción, cuando la difusividad efectiva es constante.

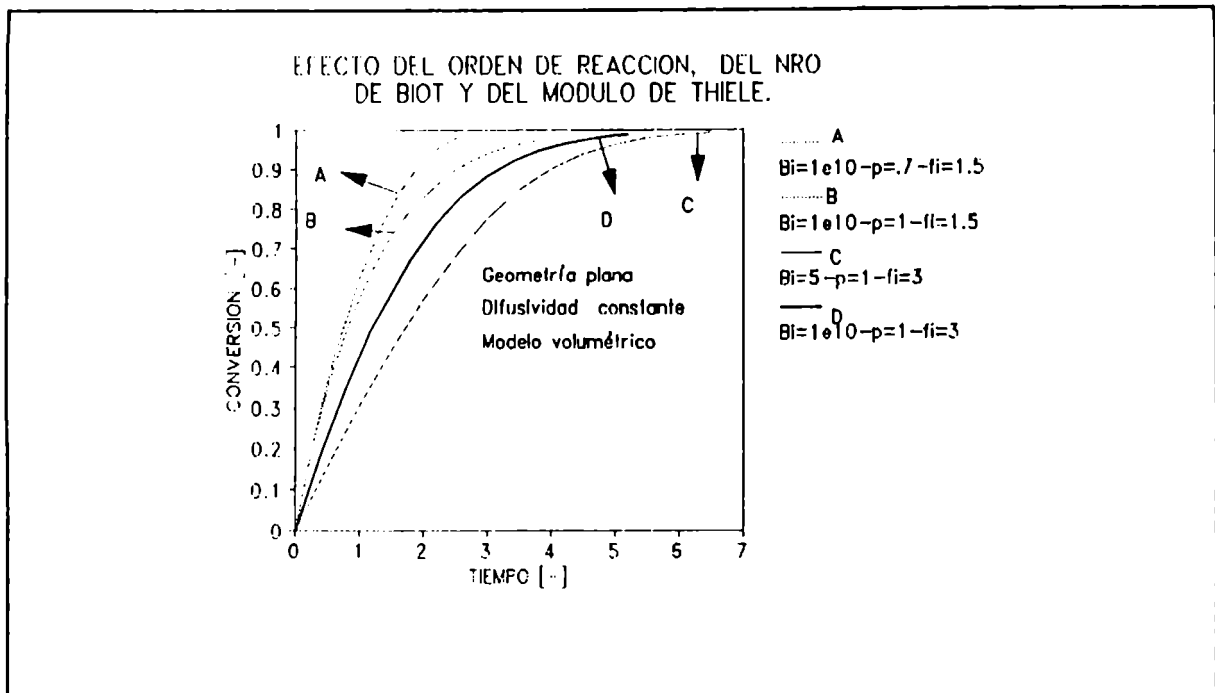


Figura V.15. Simulación del modelo volumétrico para geometría plana.

Como puede apreciarse, existen ciertas diferencias en los resultados obtenidos para los dos valores de p considerados, cuando la conversión es mayor del 50%. El efecto de la variación del módulo de Thiele (ϕ) y del número de Biot de masa es significativo, siendo mayor la influencia del primero.

Similarmente, en la Figura V.16, se presentan los resultados correspondientes a este modelo, con difusividad constante, para geometría esférica, $p=1$ y los mismos valores de los dos parámetros restantes.

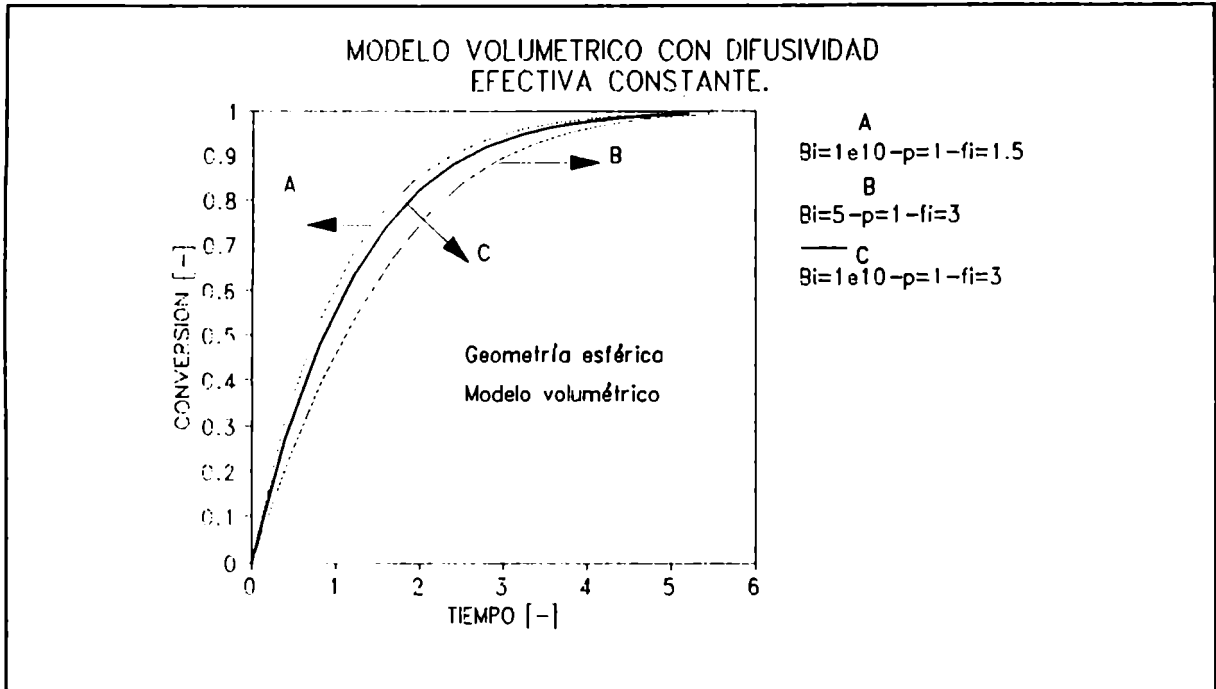


Figura V.16. Resultados del modelo volumétrico con difusividad efectiva constante, para geometría esférica.

Con fines comparativos, los resultados obtenidos para ambas geometrías, plana ($\nu=0$) y esférica ($\nu=2$), se presentan en la Figura V.17 para $p=1$.

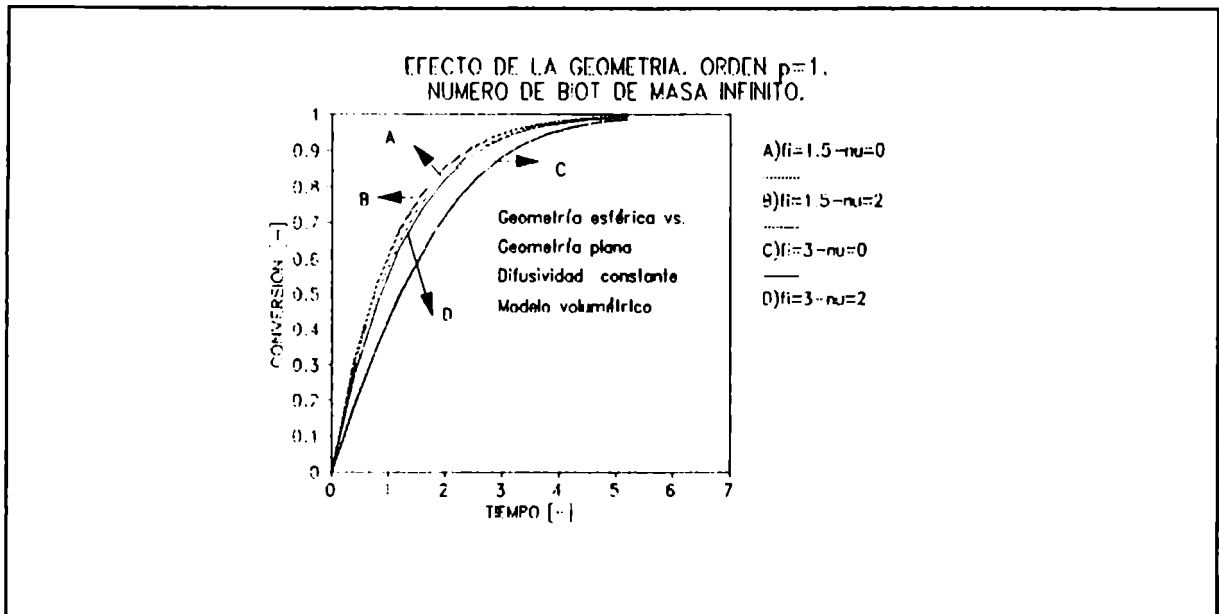


Figura V.17. Simulación del modelo volumétrico con difusividad constante para las geometrías plana y esférica.

Las simulaciones realizadas muestran que las diferencias debidas a la variación del módulo de Thiele (ϕ), para un mismo valor de p , son menos significativas en el caso de considerar geometría esférica. El efecto de la geometría sólo se torna apreciable cuando el módulo de Thiele (ϕ) es alto ($\phi=3$).

En las Figuras V.18 y V.19, se comparan los resultados obtenidos considerando la difusividad efectiva constante y variable, para geometría plana y esférica, respectivamente.

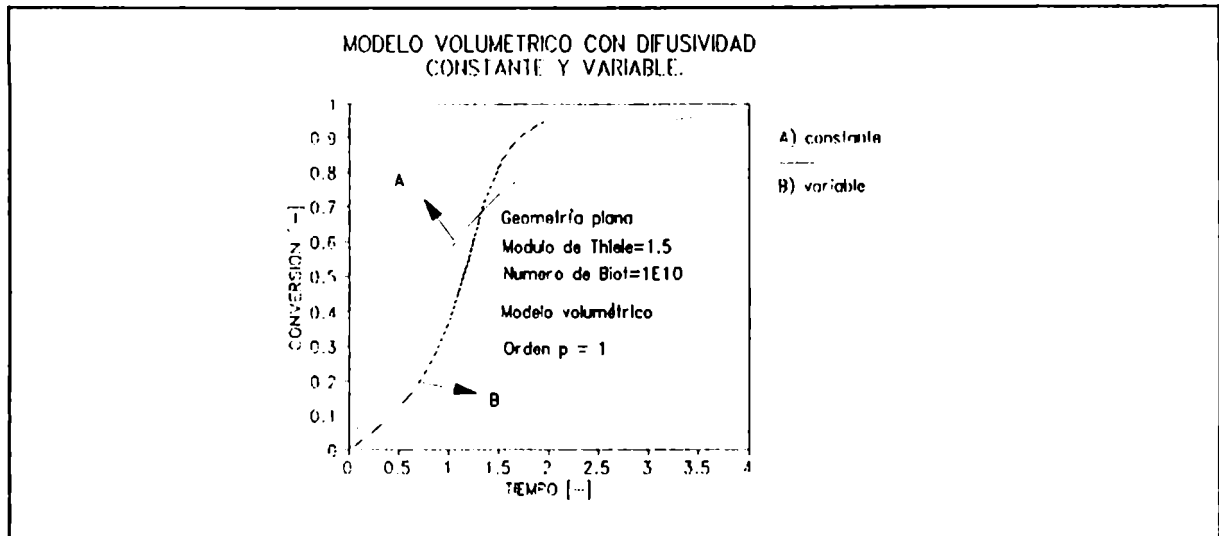


Figura V.18. Efecto de la difusividad variable sobre las curvas conversión-tiempo para el modelo volumétrico.

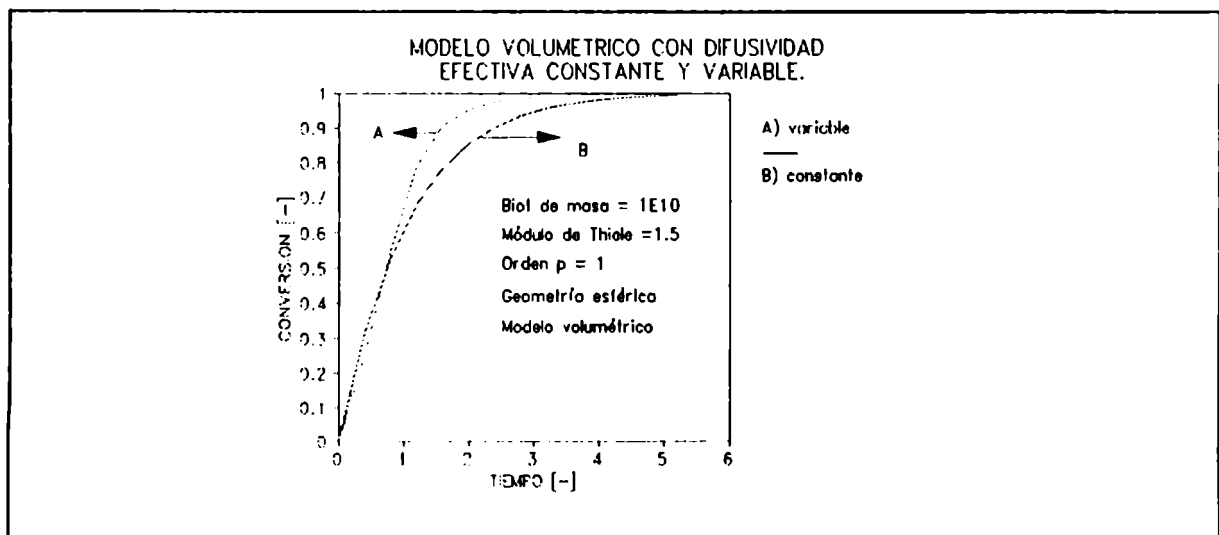


Figura V.19. Efecto de la difusividad variable sobre las curvas conversión-tiempo, para el modelo volumétrico. Geometría esférica.

Como puede observarse, a partir de ambas figuras, el hecho de considerar difusividad variable introduce modificaciones apreciables en los resultados conversión vs. tiempo adimensional. Estas son más importantes para geometría plana que las correspondientes a geometría esférica. Para geometría plana, el modelo con difusividad constante predice, en casi todo el rango de conversiones, valores de éstas más altos que los obtenidos al considerar la difusividad variable.

A fin de examinar este comportamiento, se analiza como varía en el tiempo la concentración del sólido reactivo en tres posiciones en el interior del sólido para ambas geometrías (Fig. V.20).

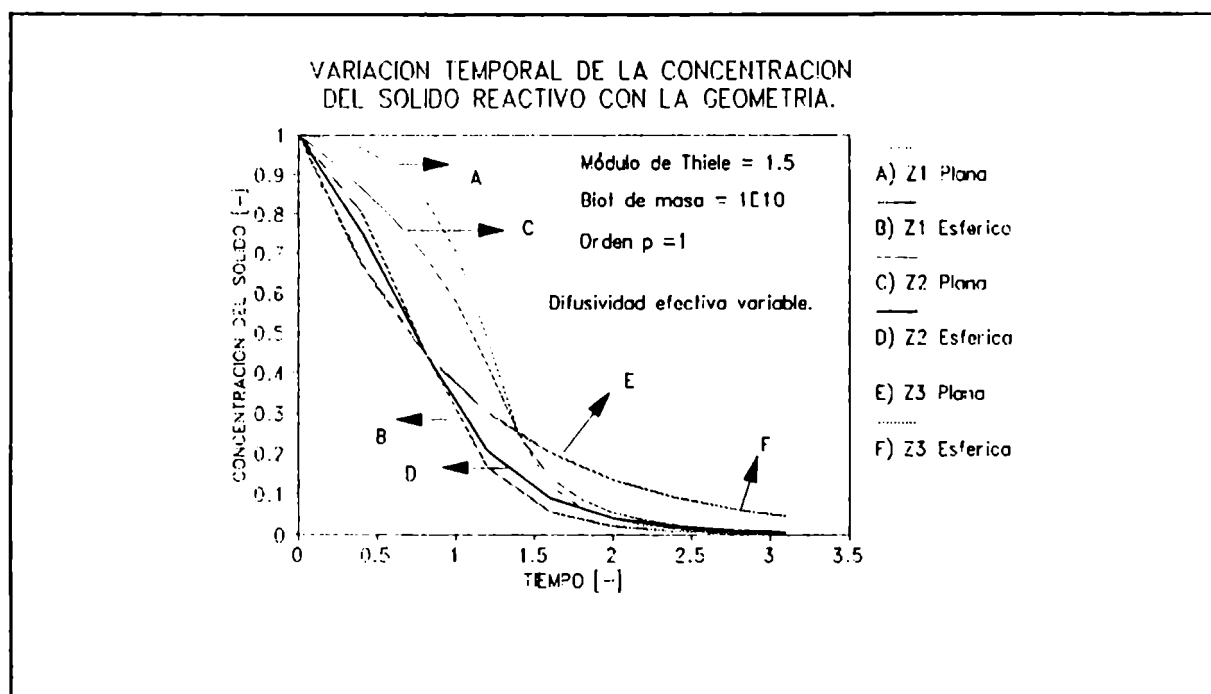


Figura V.20. Variación temporal de la concentración del sólido reactivo para geometrías plana y esférica en tres posiciones interiores del sólido.

Se puede apreciar que la variación temporal de la concentración de sólido reactivo en la superficie (posición Z3, curvas E y F) es la misma para ambas geometrías. Hasta un cierto valor de tiempo adimensional, la concentración en la superficie es menor que en los puntos interiores en ambos casos; este comportamiento es más pronunciado para geometría plana que para esférica. Luego

de un cierto tiempo adimensional, aproximadamente 1.4 y 0.75 para geometrías plana y esférica, respectivamente, la tendencia se invierte y la velocidad de la reacción es similar en todo el sólido. Esto se produce como resultado del aumento de la difusividad efectiva en el interior del sólido (Z_1 y Z_2), que facilita la accesibilidad del gas reactivo y provoca que la reacción ocurra en mayor extensión en el interior de la partícula. Las diferencias observadas entre la posición Z_3 y las interiores a tiempos adimensionales altos se deben a errores numéricos.

A continuación, se presenta el ajuste de los datos experimentales obtenidos para los distintos chars y chars demineralizados considerando el modelo con difusividad constante y, cuando el ajuste no es satisfactorio, aplicando el modelo con difusividad variable. En todos los casos se consideró $Bim \rightarrow \infty$.

Los resultados de los ajustes obtenidos, considerando geometría plana y difusividad constante, para el char de Río Turbio y éste demineralizado se presentan en las Figuras V.21 y V.22.

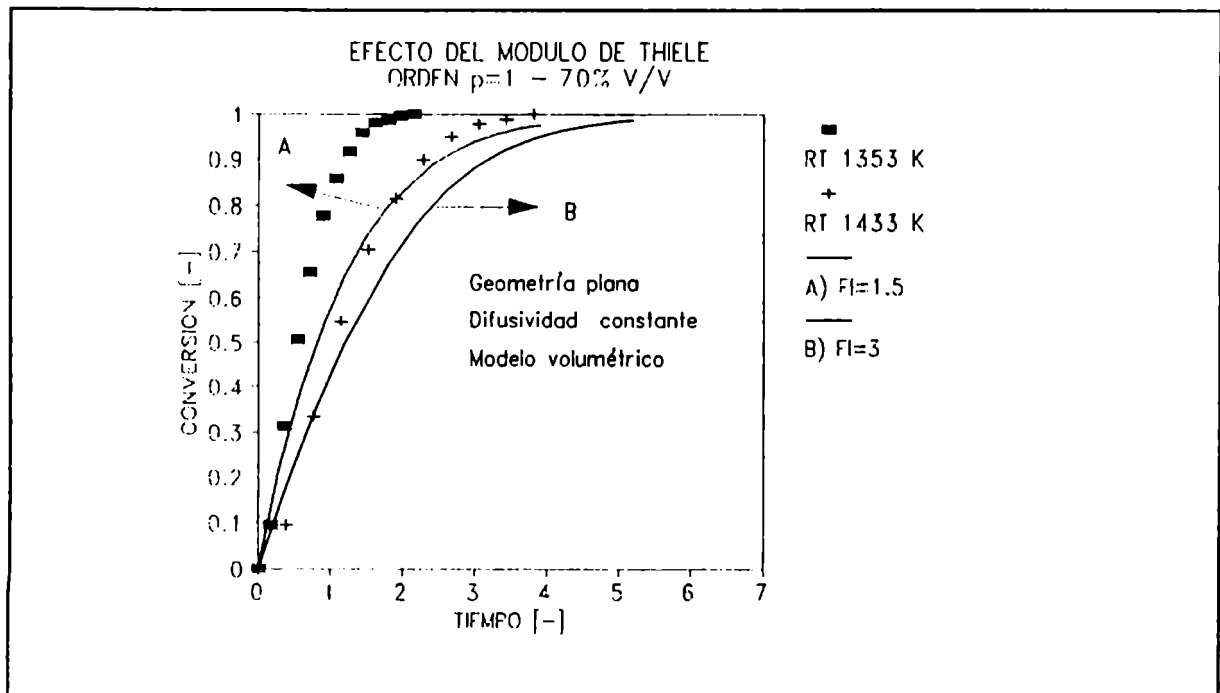


Figura V.21. Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Turbio.

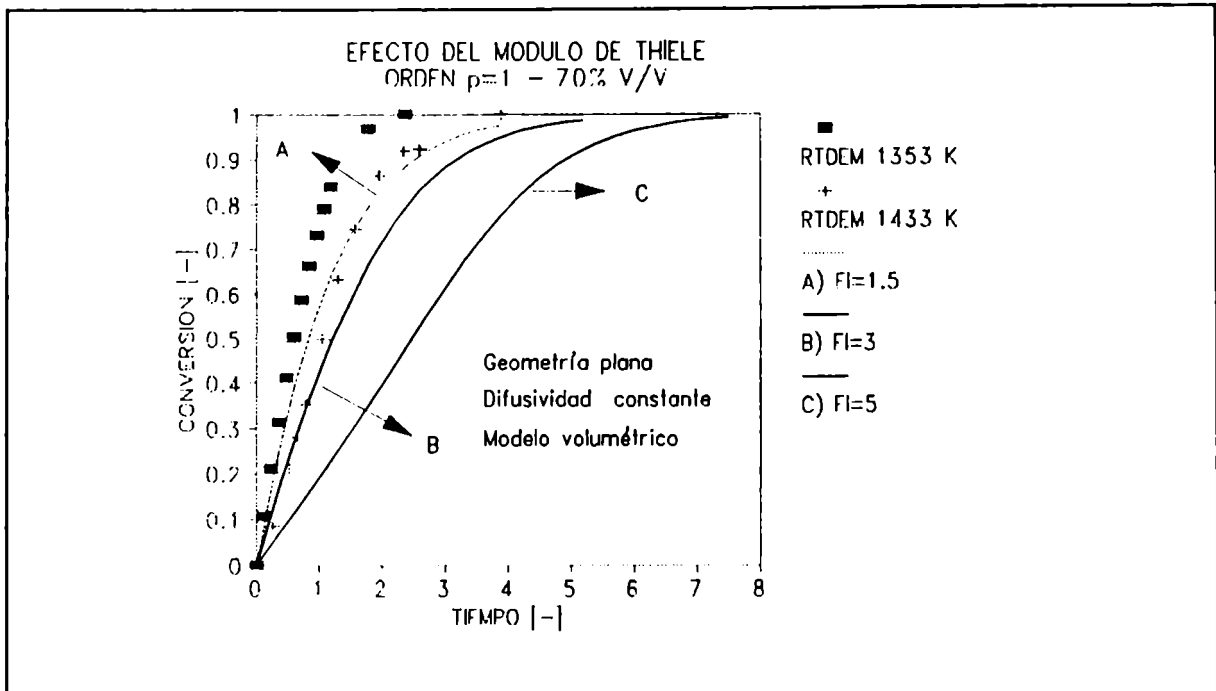


Figura V.22. Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Turbio demineralizado.

Para los dos chars de Río Turbio, se encuentra que valores del módulo de Thiele comprendidos entre 1.5 y 3 ajustan razonablemente los datos experimentales para la mayor temperatura, a altos y bajos niveles de conversión, respectivamente. Para la temperatura inferior, se logra un ajuste sólo parcial hasta niveles de conversión del 30-40% con $\phi=1.5$, en ambos casos.

En las Figuras V.23 y V.24, se pueden apreciar los resultados de los ajustes para el char de Río Negro y su correspondiente demineralizado.

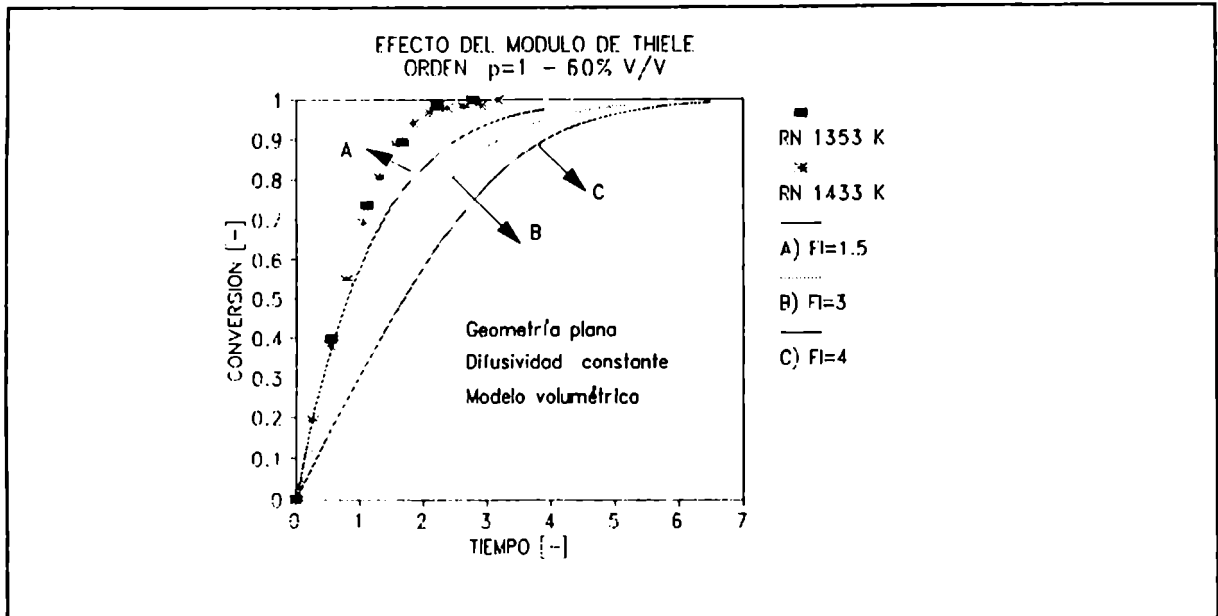


Figura V.23 Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Negro.

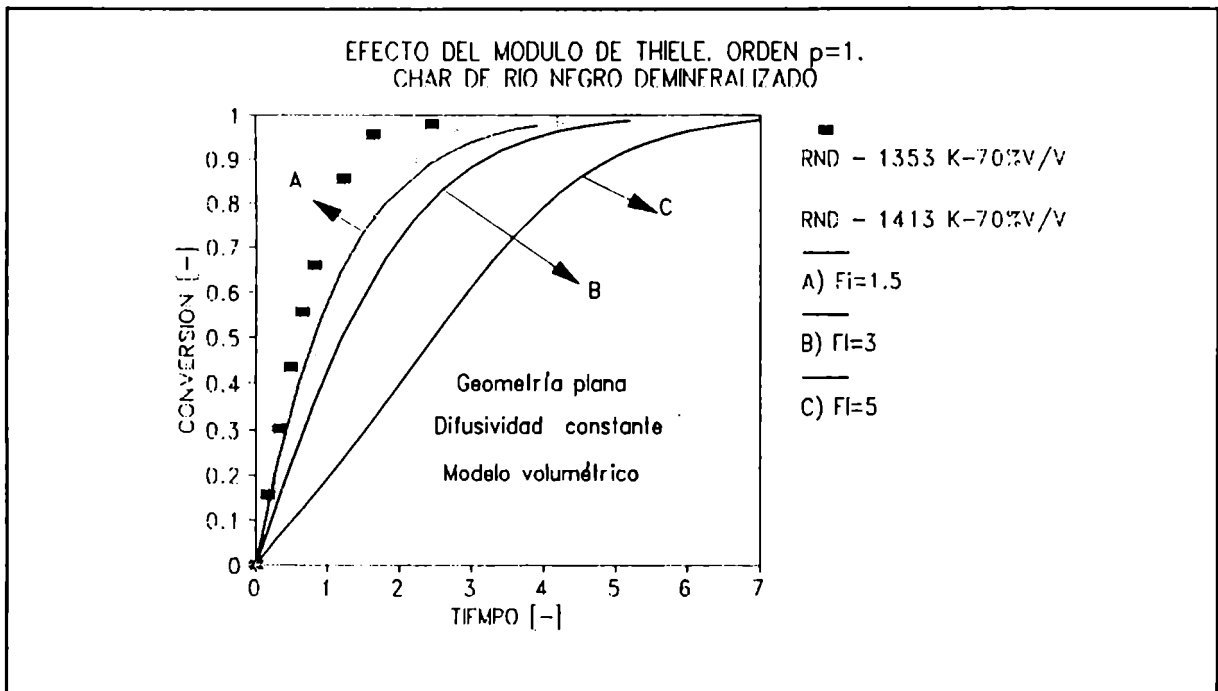


Figura V.24. Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Negro demineralizado.

Estos resultados indican que los datos experimentales se ajustan con valores de ϕ menores a 1.5.

A fin de analizar si se alcanzan ajustes más satisfactorios, especialmente para los datos correspondientes a la menor temperatura, se ajustaron los resultados experimentales $x-t$ considerando geometría esférica con difusividad constante y variable y $Bi_s \rightarrow \infty$. Los resultados obtenidos para los cuatro chars se presentan en la Figuras V.25 a V.28; aquellos casos para los cuales el ajuste se realizó con difusividad variable se indican en las referencias de las mismas con #.

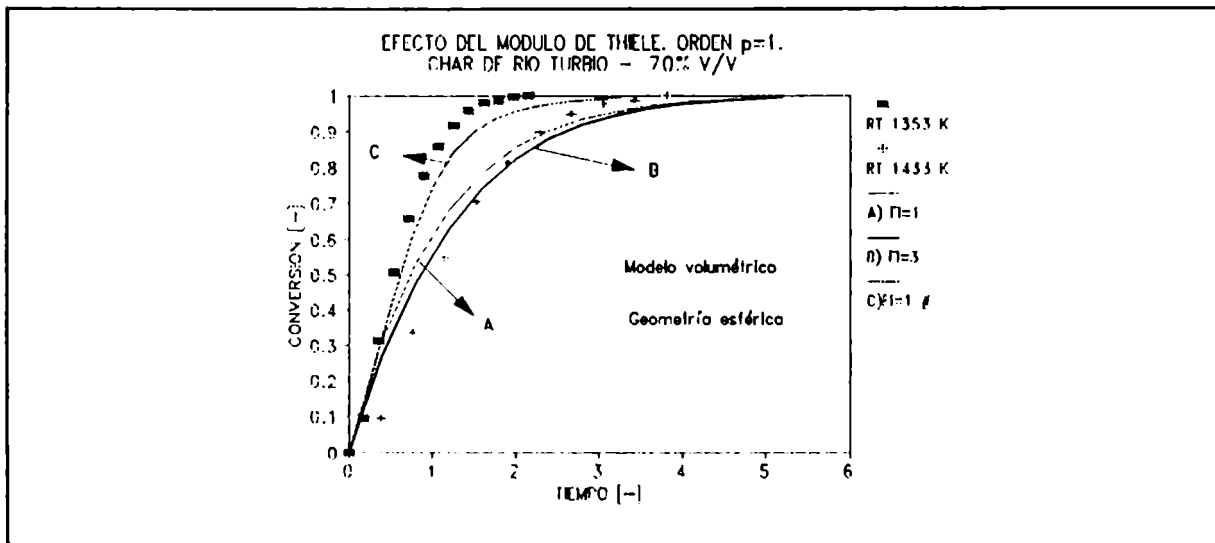


Figura V.25. Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Turbio en condiciones de control difusivo. # Difusividad efectiva variable.

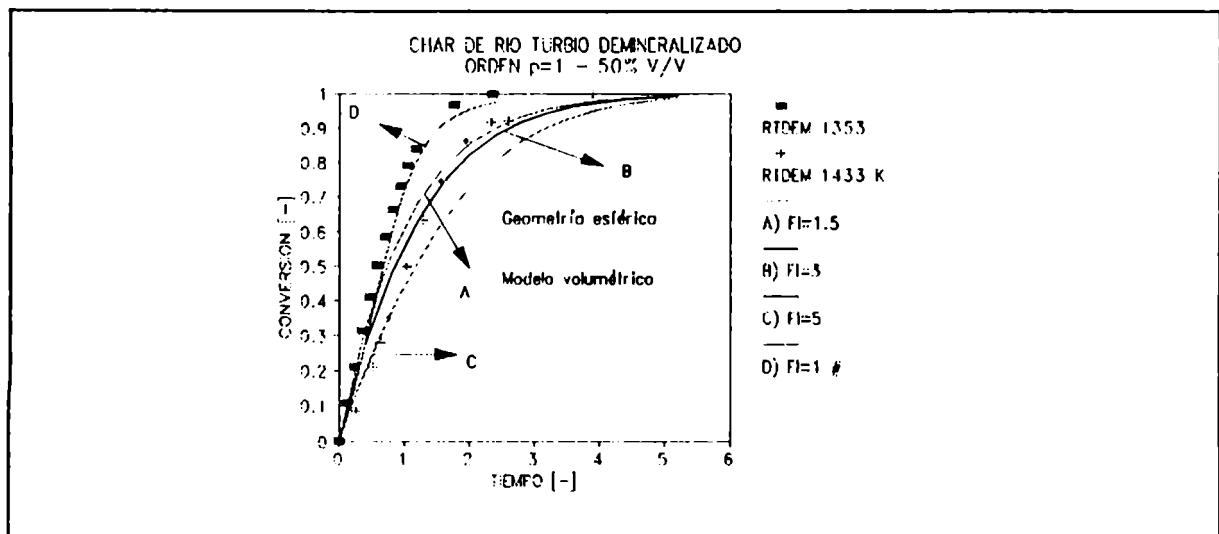


Figura V.26. Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Turbio demineralizado en condiciones de control difusivo. # Difusividad efectiva variable.

Los resultados de los ajustes realizados para el char y char demineralizado de Río Turbio indican que los datos experimentales obtenidos a la mayor temperatura están dentro de los valores predichos con el modelo usando difusividad efectiva constante y valores de módulo de Thiele (ϕ) en el rango 1-1.5 y 5. Para la temperatura inferior, en ambos casos, el ajuste de los datos experimentales considerando la difusividad efectiva variable es satisfactorio, para un valor unitario del módulo de Thiele (ϕ).

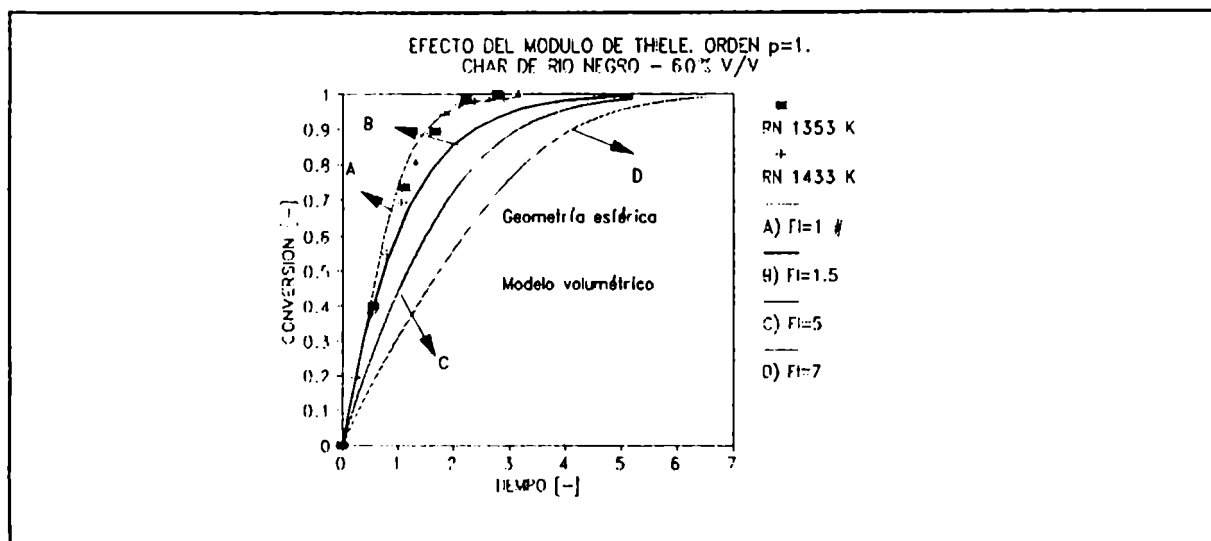


Figura V.27. Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Negro en condiciones de control difusivo. # Difusividad efectiva variable.

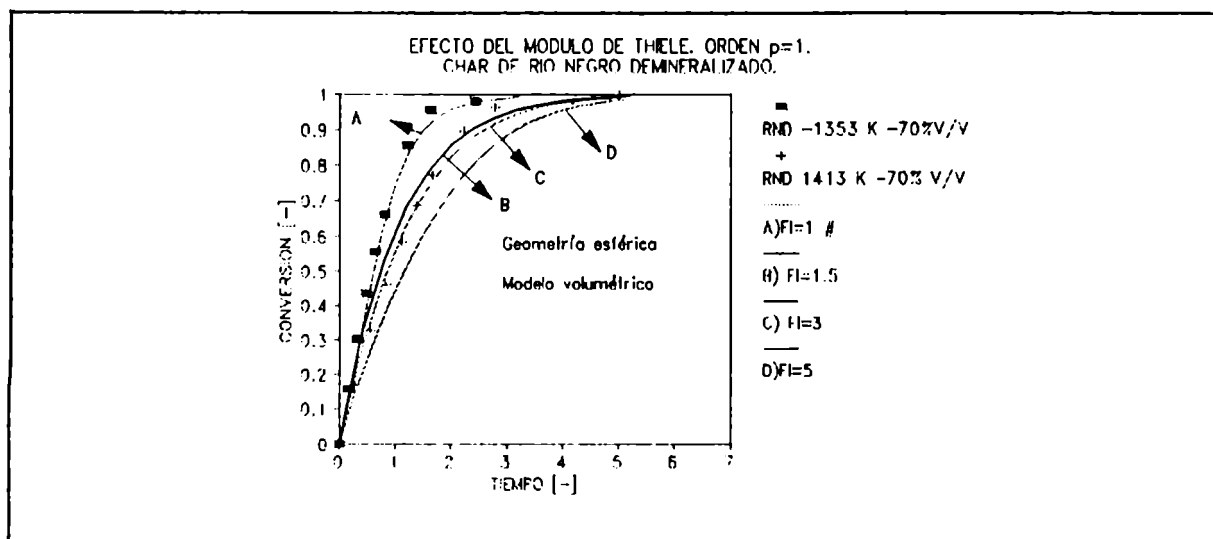


Figura V.28. Ajuste de los datos experimentales para el char de Río Negro demineralizado en condiciones de control difusivo. # Difusividad efectiva variable.

A partir de las Figuras V.27 y V.28, se encuentra que, para los datos del char y del char demineralizado de Río Negro a la temperatura inferior, el modelo con difusividad variable y geometría esférica representa satisfactoriamente los datos experimentales con módulo de Thiele unitario. Para el char demineralizado y la temperatura más alta, el modelo con $D_e^* = 1$ ajusta los resultados experimentales con valores del módulo de Thiele (ϕ) comprendidos entre 1.5 y 3.

Se puede apreciar en todos los casos que, considerando geometría esférica y difusividad efectiva constante, los valores del módulo de Thiele necesarios para que el modelo ajuste los datos experimentales aumentan a poco menos del doble respecto de los obtenidos para geometría plana. Esto se puede explicar, en parte, considerando la relación de forma que existe entre ambas geometrías ($\phi_{esférica}/\phi_{plana} = 3$).

V.2.2. MODELO DE POROS AL AZAR

En este caso, la concentración adimensional de sólido está dada por la siguiente expresión:

$$z = \exp \left[\frac{-2}{E^2 \psi} \left((1 - E) (1 - \sqrt{1 + \psi Y E}) + \frac{\psi Y E}{2} \right) \right] \quad (60)$$

donde $E = \beta Z_v / \psi$, siendo (β) el número de Biot modificado, Z_v , la relación entre el volumen molar de sólido producto y el sólido reactivo (Z_v) es menor que uno en el presente caso, y ψ , el parámetro estructural. Las expresiones del modelo de porosidad utilizado y la dependencia de la difusividad efectiva con la porosidad se detallan a continuación:

$$\epsilon = \epsilon_o + (1 - \epsilon_o) (1 - z) \quad (61)$$

$$D_e^*(z) = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_o} \right)^2 \quad (62)$$

Se utilizó el programa desarrollado en la sección V.1.3 considerando, en este caso, difusividad variable; la variación de ésta con la porosidad se expresa de acuerdo a la utilizada por Bhatia (1980), ecuaciones (14) y (15). Este programa permite la utilización de un mayor número de puntos de colocación y la resolución de las ecuaciones diferenciales cuando las resistencias difusionales externas e intraparticulares son apreciables.

En la Figuras V.29 y V.30, se presentan los resultados obtenidos a partir de la simulación del modelo de poros al azar utilizando los valores de ψ correspondientes a los chars de Río Turbio y Río Negro y considerando que la difusividad es variable, en base al procedimiento propuesto por Bhatia y Perlmutter. Se utilizaron 4 puntos de colocación interiores, se consideró un valor de $Z_v < 1$ y distintos valores del módulo de Thiele (ϕ). También, se supuso un perfil inicial de concentraciones parabólico y los valores del parámetro estructural (ψ) considerados fueron $\psi = 5$ y 7 .

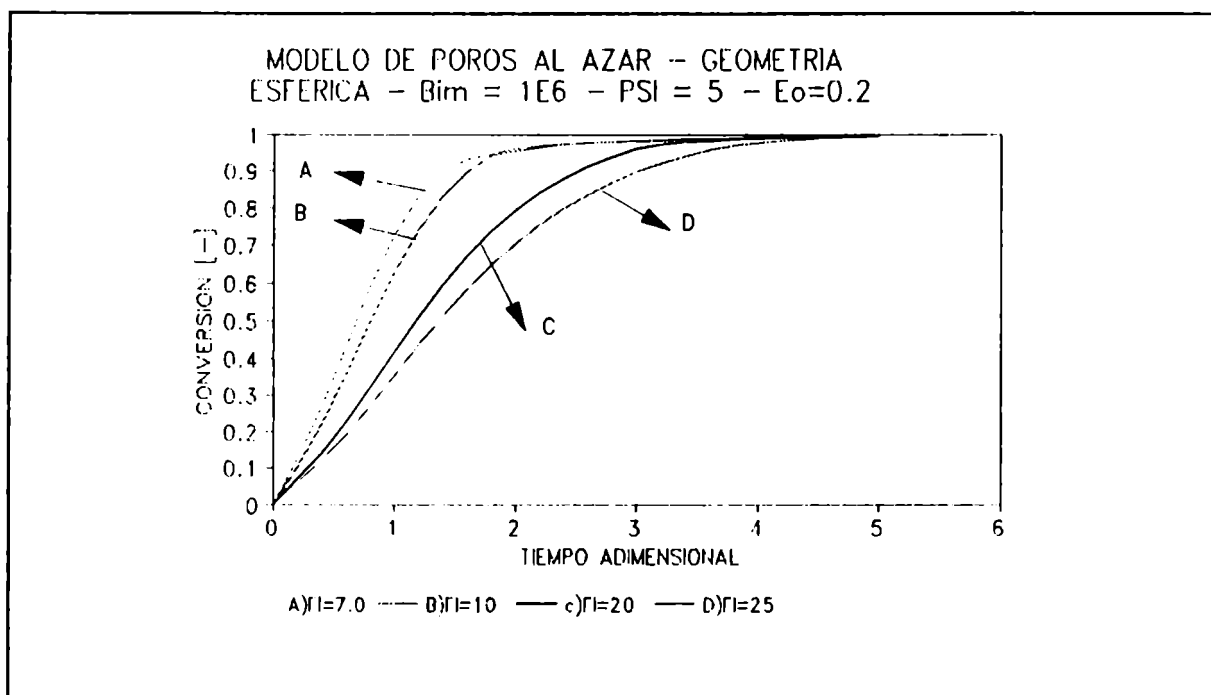


Figura V.29. Resultados de la simulación del modelo de poros al azar con difusividad variable. Char de Río Turbio.

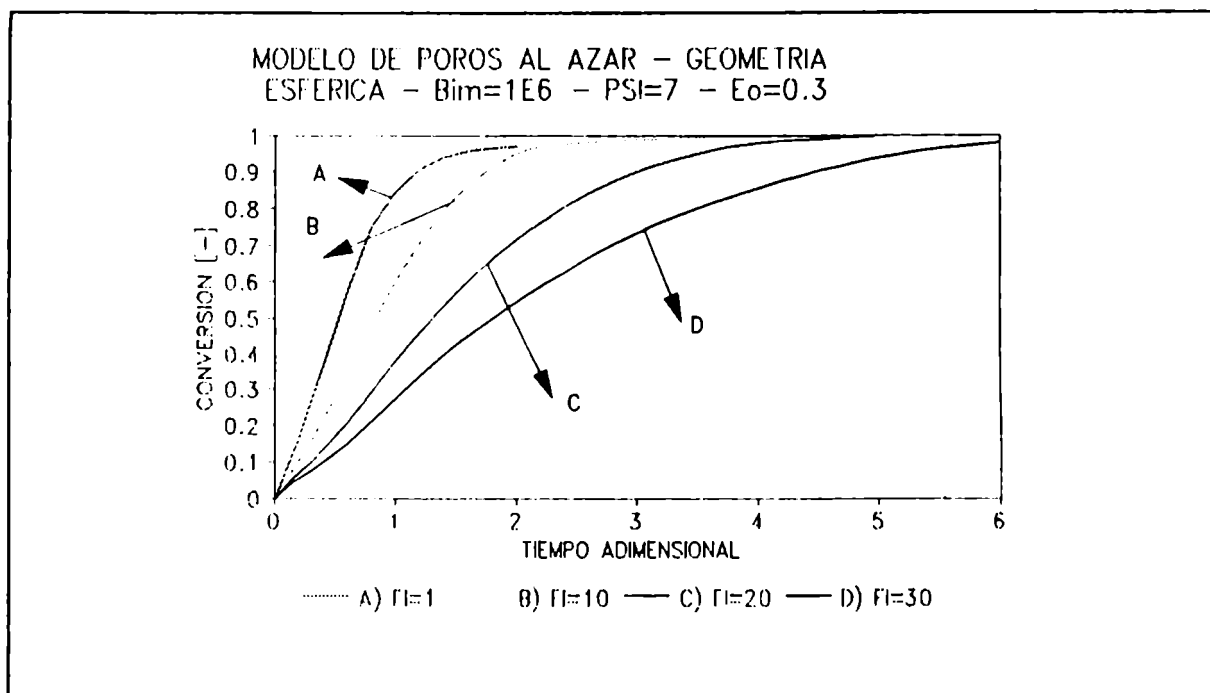


Figura IV.30. Simulación de los datos experimentales para el char de Río Negro, con el modelo de poros al azar.

Se puede apreciar en las Figuras V.29 y V.30 que, para una misma conversión, el tiempo de reacción adimensional es mayor a medida que el módulo de Thiele (ϕ) aumenta.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos para todos los chars, mediante el modelo de poros al azar con difusividad efectiva variable, se ejemplifica en las Figs. V.31 a V.33. En todas las figuras se muestran los datos a la temperatura inferior del rango 1353 K, y a la superior, 1413 K ó 1433 K, según el char. Se consideró que la resistencia a la transferencia de materia externa es despreciable en todos los casos ($B_{1e} \rightarrow \infty$).

El ajuste de los resultados correspondientes al char de Río Turbio y de éste demineralizado se presentan en las Figuras V.31 y V.32, respectivamente.

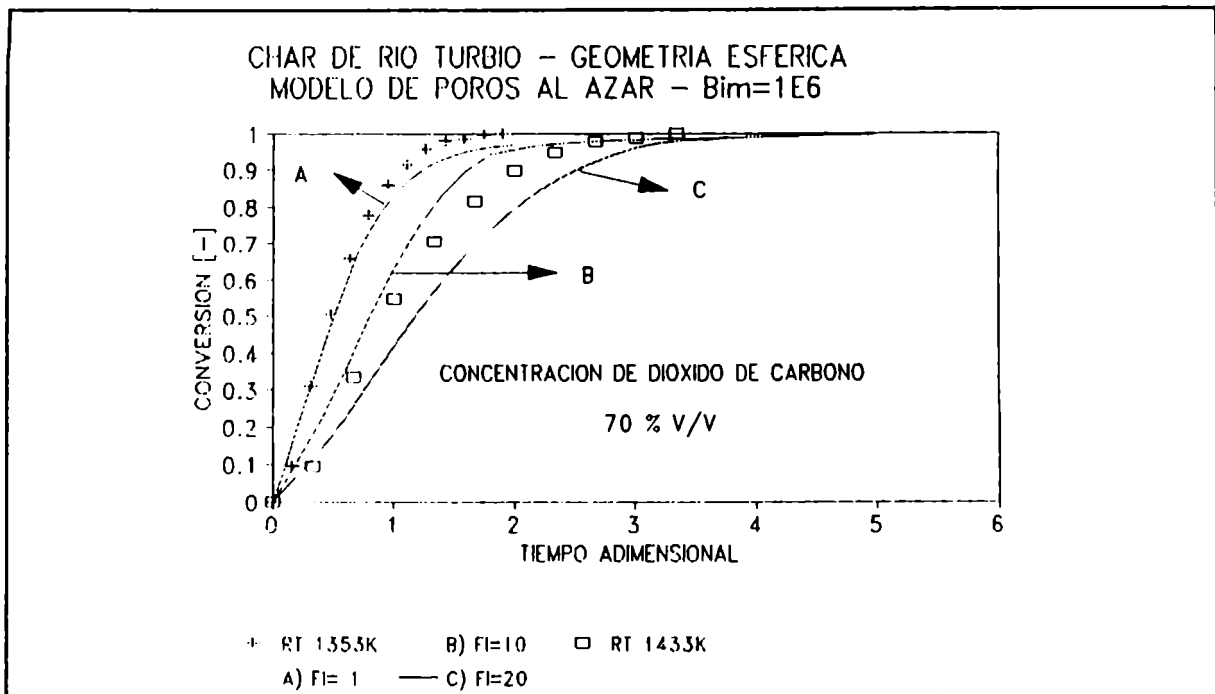


Figura V.31. Ajuste de los datos experimentales del char de Río Turbio.

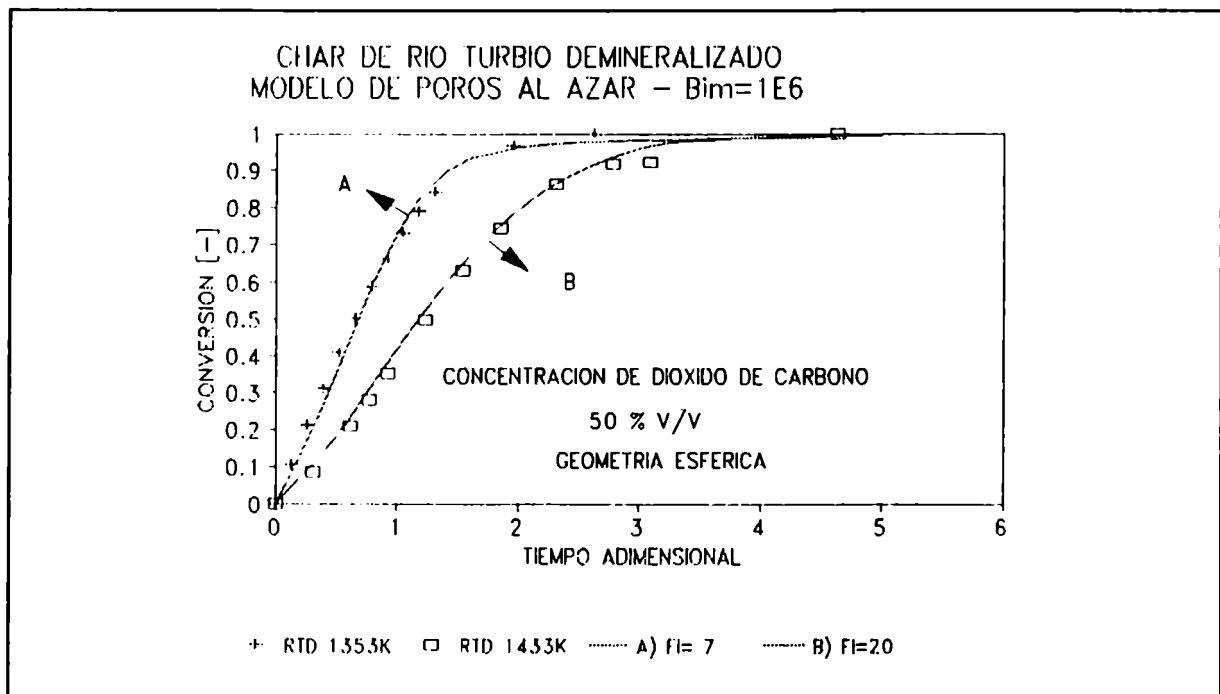


Figura V.32. Ajuste de los datos experimentales del char de Río Turbio demineralizado.

Para el char de Río Turbio, el modelo ajusta los datos experimentales a $T=1353$ K con $\phi=1$. Para la temperatura más alta, los valores de ϕ están comprendidos entre $\phi=10-20$. Para el char demineralizado, el ajuste del modelo es satisfactorio para ambas temperaturas y en todo el rango de conversiones. Los datos experimentales ajustan con $\phi = 7$ y 20 , tal como se aprecia en la Figura V.32.

En la Figura V.33, se presenta el ajuste de los datos conversión-tiempo para el char y char demineralizado de Río Negro.

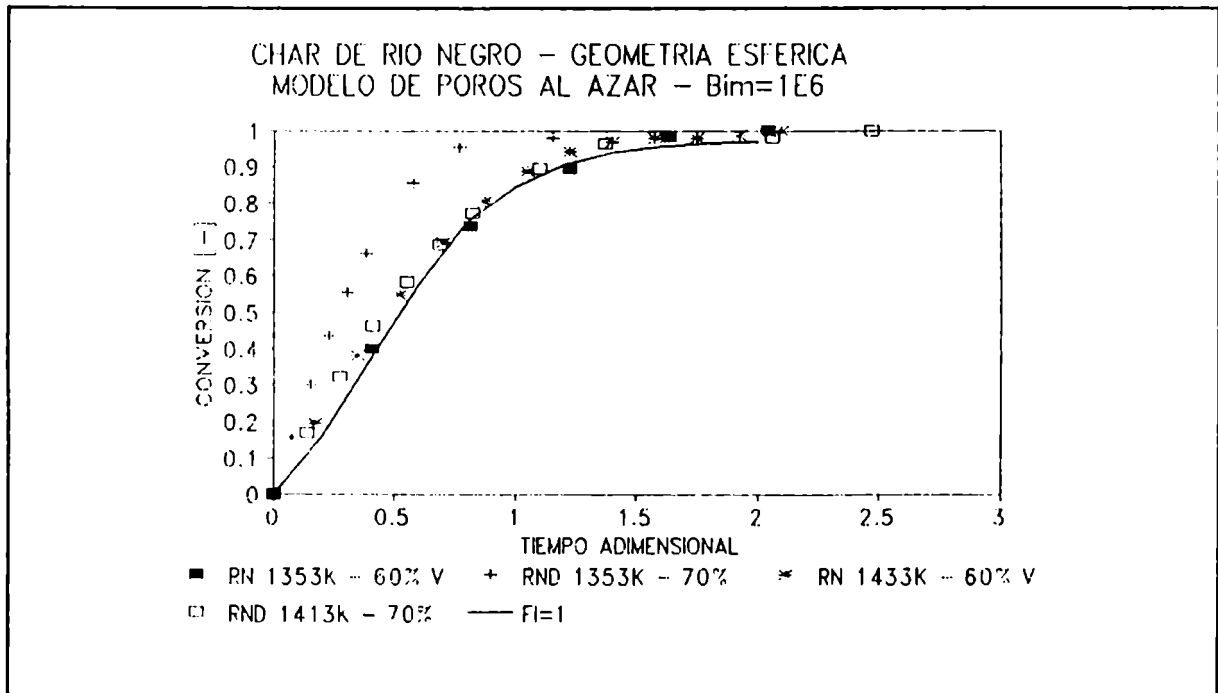


Figura V.33. Ajuste de los datos experimentales del char y char demineralizado de Río Negro con el modelo de poros al azar.

Como puede apreciarse, en la Figura V.33, los datos experimentales para el char de Río Negro se ajustan con un valor unitario del módulo de Thiele (ϕ) en todo el rango de temperaturas. El modelo ajusta los datos experimentales del char demineralizado sólo a la mayor temperatura del rango.

Por último, se analizan también los perfiles de concentración del gas reactivo durante el transcurso de la reacción. En la Figuras V.34 y V.35 se presentan, para los chars de Río Turbio y Río Negro, los perfiles de concentración del gas reactivo con

el tiempo adimensional, hasta alcanzar la gasificación completa. Se supuso un perfil inicial de concentración de gas reactivo parabólico y los valores de los parámetros utilizados son:

* La porosidad inicial del sólido: 0.2 y 0.3 para el char de Río Turbio y Río Negro, respectivamente.

* El módulo de Thiele $\phi=1$ (RN) y $\phi=7$ (RT).

* $Bi_e = 10^6$: resistencia a la transferencia externa de masa despreciable.

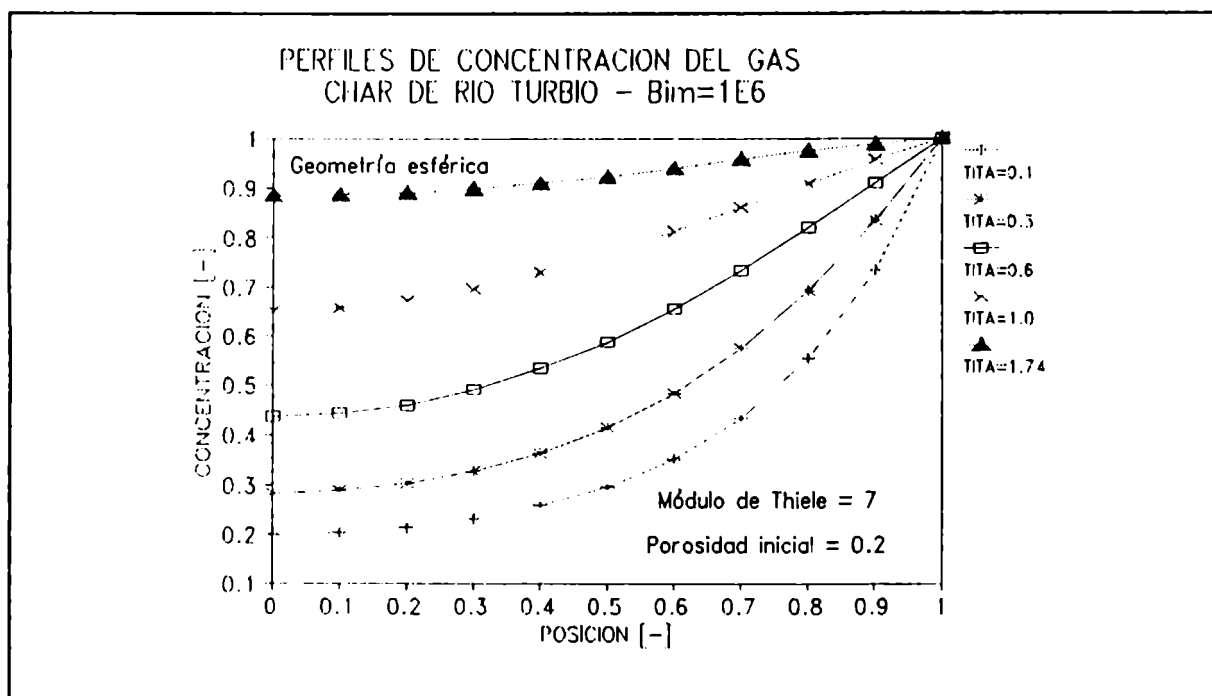


Figura V.34. Variación de la concentración del gas con la posición y el tiempo.

La Figura V.34 muestra la variación temporal de la concentración del gas reactivo en el interior de la partícula del char de Río Turbio, en condiciones de control difusivo. A partir del tiempo adimensional 1.74, se agota el reactivo sólido en la superficie de la partícula y comienza el avance de la zona de reacción hacia el interior del sólido.

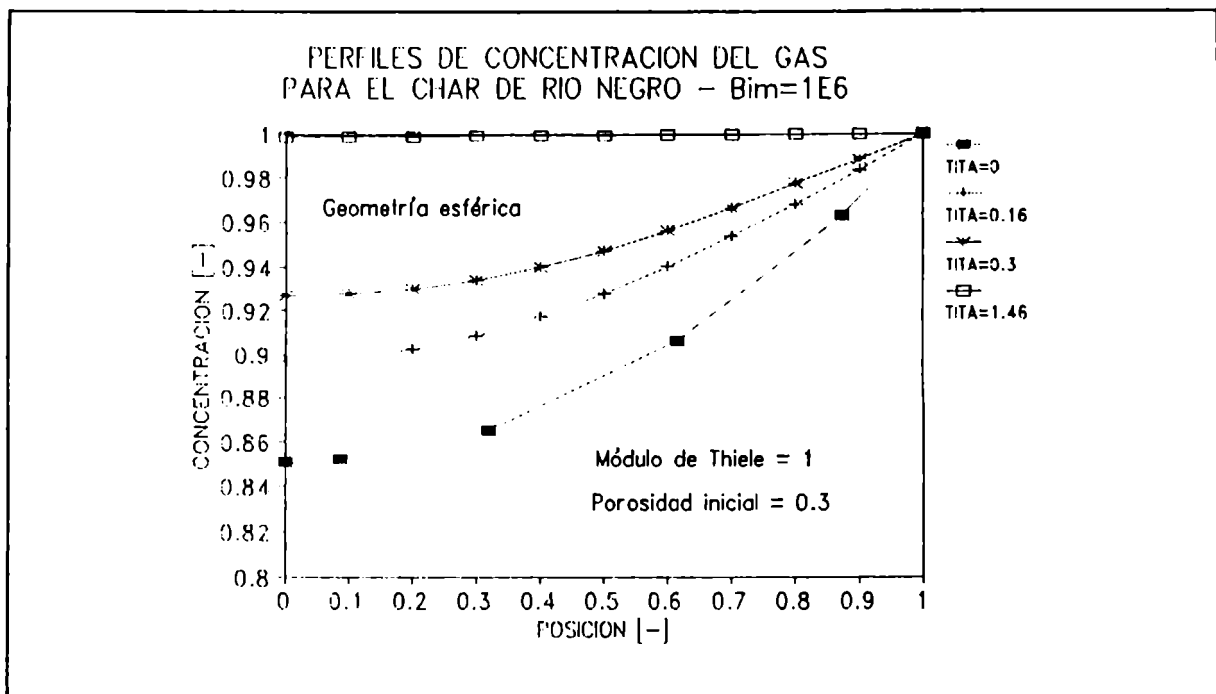


Figura V.35. Variación temporal del perfil de concentración del gas reactivo para el char de Río Negro.

A partir de la Figura V.35, puede observarse que el perfil parabólico supuesto inicialmente se hace cada vez más plano, acercándose, en gran medida, a una situación en la que el gas reactivo logró penetrar en profundidad dentro del sólido reactivo con el transcurso de la reacción, alcanzando a una conversión global del 96% para un tiempo adimensional de 1.46.

El análisis conjunto de los resultados presentados en este Capítulo indica que los modelos volumétrico o de poros al azar con difusividad efectiva constante pueden describir algunos de los datos experimentales; los ajustes son parciales y/o no alcanzan a ser satisfactorios para los cuatro chars en todo el rango de condiciones de operación. En cambio, la aplicación de estos modelos considerando la variación de la difusividad efectiva con el transcurso de la reacción permite representar satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos para la gasificación de los chars de Río Turbio y Río Negro y sus correspondientes demineralizados en todo el rango de condiciones de operación en las que los efectos difusionales intrapartícula son significativos.

Las diferencias encontradas en los ajustes entre los datos obtenidos para el char de Río Turbio y su correspondiente demineralizado resaltan la importancia del efecto de la demineralización, analizado en el Capítulo IV (Figura V.36).

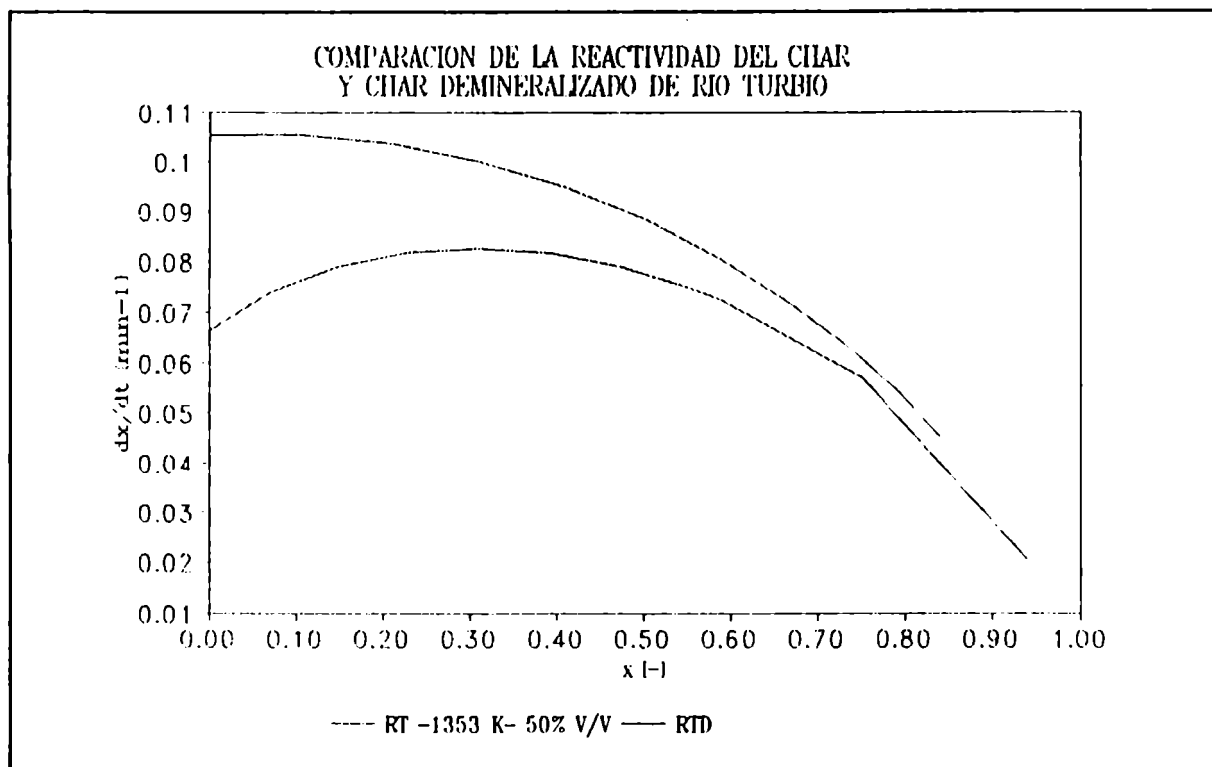


Figura V.36 Comparación de la reactividad del char y char demineralizado de Río Turbio.

Se puede apreciar que para las mismas condiciones de operación, la reactividad del char de Río Turbio disminuye respecto de la del char demineralizado. Este comportamiento se mantiene para todo el rango de condiciones, en el cual los efectos difusionales son apreciables, y es inverso al encontrado para estos chars en condiciones de control químico. El mismo podría explicarse considerando que existen en la literatura evidencias experimentales que señalan que a altas temperaturas el efecto catalítico que ejercen los metales sobre la velocidad de la gasificación de chars de bajo rango disminuye considerablemente o desaparece (Kyotani y col., 1993). En consecuencia, las modificaciones estructurales y texturales que se producen en el char de Río Turbio como consecuencia de la demineralización, determinadas mediante las técnicas de caracterización, se tornan

predominantes en estas condiciones y conducen a incrementar la reactividad del char demineralizado. Para los chars de Río Negro, las tendencias en la reactividad se mantienen en todo el rango de condiciones de operación analizado, aunque las diferencias de ésta entre el char y su demineralizado disminuyen a medida que la temperatura de reacción aumenta, en el rango de temperaturas entre 1353 K y 1433 K.

VI. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un estudio sistemático sobre la gasificación de dos carbones minerales nacionales devolatilizados, chars, pertenecientes a los Yacimientos de Río Turbio, Santa Cruz, y Pico Quemado, Río Negro, empleando distintas concentraciones de dióxido de carbono (50 - 70 % v/v) y temperaturas de reacción (1173 K -1433 K), con especial énfasis en el efecto del contenido de los minerales sobre su reactividad y el modelado de la reacción para todo el rango de condiciones de operación.

Los resultados obtenidos y el análisis de los mismos permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

* La caracterización química y estructural de los carbones, chars y éstos demineralizados, llevada a cabo mediante los análisis próximo, elemental, de cenizas y difracción de rayos X, permite determinar la composición y estructura de los mismos y analizar como influye el tratamiento térmico sobre las muestras vírgenes y la demineralización sobre éstas pirolizadas.

- El carbón de Río Turbio, de menor rango, presenta un mayor contenido de volátiles, similar de cenizas y un porcentaje de carbono fijo menor que el carbón de Río Negro. La pirólisis de las muestras disminuye significativamente el contenido de volátiles e incrementa el porcentaje de carbono mientras que la demineralización reduce el porcentaje de cenizas de ambos chars y modifica el correspondiente al carbono.

- Las dos muestras de carbón presentan, mayoritariamente, silicio, hierro y aluminio y, en menor proporción, calcio, sodio, potasio, magnesio y manganeso, presentes principalmente como cuarzo y arcillas. La pirólisis y la demineralización afectan la proporción de metales en las muestras resultantes de estos tratamientos. La primera incrementa el contenido de metales mayoritarios del carbón de Río Turbio pero no conduce a variaciones significativas para el carbón de Río Negro; en general la demineralización disminuye considerablemente los porcentajes de todos los metales y, en particular, el correspondiente al silicio.

- Los difractogramas de ambos carbones indican que los mismos presentan un estado intermedio entre amorfo y cristalino con picos en posiciones angulares características del grafito. Las estructuras del carbón y char de Río Negro son más ordenadas que las correspondientes a las muestras de carbón de Río Turbio, virgen y pirolizada, verificándose las tendencias señaladas en la literatura respecto del rango. La demineralización de los chars conduce a estructuras significativamente más desordenadas.

* La caracterización textural-morfológica de las muestras, que involucra la aplicación complementaria de sortometría, porosimetría de mercurio y microscopía electrónica de barrido, permite evidenciar la compleja red de microporos, mesoporos y macroporos que caracterizan a los carbones de Río Turbio y Río Negro, visualizar la morfología y heterogeneidad de los mismos como así también examinar las modificaciones que se producen como consecuencia de la pirólisis y la demineralización.

- Los carbones de Río Turbio y Río Negro presentan valores de porosidad de 0.25 y 0.34 y distribuciones de tamaños de macro y mesoporos unimodal y bimodal, respectivamente. Tanto la pirólisis de los carbones como la posterior demineralización de éstos devolatilizados provocan modificaciones significativas de los macroporos y mesoporos, que se reflejan en las variaciones de estas distribuciones.

- A nivel de microporos, los valores de área específica de dióxido de carbono son mayores para las muestras de Río Turbio, vírgenes y tratadas, indicando que las mismas presentan un carácter más microporoso que las de Río Negro. El tratamiento térmico de los carbones conduce a incrementar significativamente la microporosidad de ambas muestras. La demineralización también afecta la textura de los chars, aunque en forma menos pronunciada que la pirólisis.

- Las microfotografías SEM evidencian que ambos carbones presentan partículas con bordes agudos, distinguiéndose, además, en el carbón de Río Negro algunas de apariencia redondeadas, las que son características de los carbones de alto rango. Los chars de ambos carbones presentan una apariencia exterior similar,

rugosa y fenestrada, sugiriendo la presencia de microporos. La demineralización en ambos chars produce modificaciones morfológicas significativas reflejadas en la fragmentación y una apariencia uniforme para el char de Río Turbio y partículas con apariencia porosa, tipo esponja, en el caso del char de Río Negro.

* A partir de las mediciones cinéticas de la gasificación de los chars de Río Turbio y Río Negro y de éstos demineralizados, se determinó la etapa controlante de la velocidad de reacción en todo el rango de condiciones de operación, identificándose dos regímenes de reacción. Para todos los chars, se encontró que la gasificación está controlada por la etapa química en el rango de temperaturas comprendidas entre 1173 K y 1333 K; a temperaturas superiores, 1353 K- 1433 K, los efectos difusionales intrapartícula se tornan significativos.

- La variación temporal de la conversión de todos los chars estudiados es no lineal, caracterizándose las curvas de velocidad de reacción - conversión por presentar un máximo que, en la mayoría de ellas, corresponde a niveles de conversión entre el 20 % - 30%.

- Los parámetros cinéticos intrínsecos se evaluaron considerando la velocidad de reacción a un nivel fijo de conversión, aplicando la ley de la potencia, y a partir del ajuste de los datos experimentales mediante dos modelos sólido reactivo-gas, que tienen en cuenta la textura del sólido y su evolución con el transcurso de la reacción.

- Los modelos de capilares al azar y de poros al azar permiten describir satisfactoriamente el comportamiento de la gasificación de los chars de Río Turbio, Río Negro y sus correspondientes demineralizados para todas las condiciones de operación, en el rango de control químico. La consistencia del primero se verificó a partir de la constancia de la relación entre los dos parámetros característicos del modelo, para cada char a distintas temperaturas; la verificación del modelo de poros al azar se llevó a cabo en forma independiente, contrastando el parámetro característico de este modelo con el evaluado a partir de los datos obtenidos experimentalmente en la caracterización textural.

- Los parámetros cinéticos intrínsecos determinados para el char de Río Turbio y de Río Negro resultan similares, respecto al orden del reactivo gaseoso y a la energía de activación, al aplicar la ley de la potencia y los modelos sólido reactivo-gas; estos valores concuerdan con los publicados en la literatura para otros chars del mismo rango en condiciones similares. Para ambos chars, se verificó que la energía de activación intrínseca no varía con la conversión, para todas las temperaturas comprendidas en el rango de control químico.

- Se encontró que todos los datos conversión-tiempo obtenidos para los dos chars pueden agruparse en una única curva maestra, adimensionalizando el tiempo respecto del requerido para alcanzar un nivel de conversión del 50 % ($t_{0.5}$). Similarmente, se obtuvo otra curva maestra para los datos correspondientes a los demineralizados. Las curvas maestras se ajustaron mediante un polinomio de cuarto orden y se determinó, además, que la correspondiente a los chars se representa satisfactoriamente mediante un modelo propuesto en la literatura.

- El ajuste de los datos cinéticos obtenidos en condiciones para las cuales los efectos difusionales son significativos se llevó a cabo a partir de la resolución de las ecuaciones que describen la difusión y reacción del gas en el sólido, considerando diferentes modelos sólido reactivo-gas, con difusividad efectiva constante y variable, y metodologías de cálculo. Este análisis contribuye a la verificación de algunos modelos que han sido escasamente contrastados con datos experimentales en la literatura.

- Únicamente aquellos modelos que consideran la variación de la difusividad efectiva con el transcurso de la reacción representan satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos para la gasificación de los chars y sus correspondientes demineralizados, en todo el rango de condiciones de operación para el cual los efectos difusionales intrapartícula son apreciables.

* El análisis conjunto de los resultados del estudio cinético y de la caracterización de los chars y sus correspondientes demineralizados permite examinar la influencia de las características químicas, estructurales y texturales sobre su reactividad.

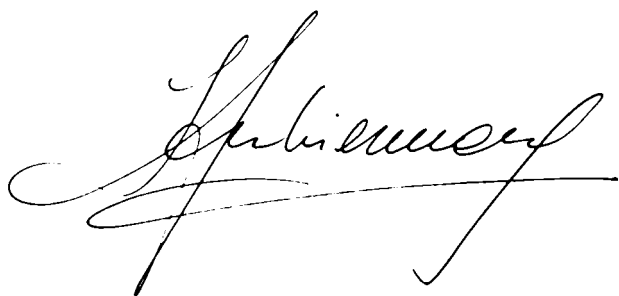
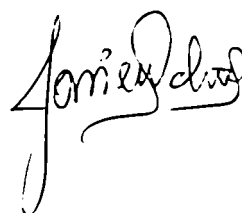
- La reactividad del char de Río Turbio es mayor que la correspondiente al char de Río Negro en todo el rango de condiciones de operación que abarca el presente estudio, atribuible a que su estructura es más desordenada y a la mayor presencia de microporos, asociada a los sitios activos. En condiciones de control químico, se encuentra una relación exponencial decreciente entre la reactividad intrínseca de los chars y el porcentaje de carbono, libre de humedad y cenizas, de los carbones vírgenes. Estas tendencias son concordantes con las predicciones de la literatura.

- La comparación de los resultados del char de Río Turbio y su demineralizado, en todo el rango de condiciones estudiadas, indica que la tendencia en la reactividad depende del régimen controlante de la reacción. En condiciones de control químico, la reactividad del char es mayor que la de éste sin demineralizar. Este comportamiento evidencia que el contenido de metales presentes en el char de Río Turbio ejerce un efecto catalítico sobre la velocidad de gasificación ya que, en caso contrario, las significativas modificaciones estructurales y texturales provocadas por la demineralización, conducirían a una mayor reactividad del char demineralizado. En cambio, en condiciones en las que los efectos difusionales son apreciables, este comportamiento se invierte, sugiriendo que el efecto catalítico de los metales disminuye y, en consecuencia, las características de la estructura y textura del char demineralizado se tornan predominantes y conducen a incrementar su reactividad. Asimismo, cabe señalar que a partir del presente estudio, no es posible asignar el efecto catalítico encontrado a algún metal en particular.

- La reactividad del char de Río Negro demineralizado es mayor que la de éste sin demineralizar en todo el rango de condiciones de operación. Nuevamente, esta tendencia puede explicarse

considerando que el efecto resultante de la demineralización está determinado por la competencia entre el efecto de la disminución del contenido de metales y las modificaciones estructurales y texturales que se producen como consecuencia de la misma. Esa señala que para el char de mayor rango, los metales no catalizan la gasificación.

* Los presentes resultados contribuyen a profundizar la caracterización de carbones nacionales y tecnologías basadas en la conversión de este importante recurso.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Pulido'.A smaller, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Pulido'.

APENDICE A

POROSIMETRIA DE MERCURIO

CALCULO DEL RADIO DE POROS

La tensión superficial de un líquido se define como el trabajo requerido para producir un centímetro cuadrado de superficie. Cuando la presión es ejercida en poros cilíndricos de radio r y longitud L , el área del volumen externo de mercurio del poro disminuye de acuerdo a:

$$S = - 2 \pi r L \quad (1)$$

y el trabajo requerido para crear un área adicional está dado por la siguiente expresión:

$$M_1 = - 2 \pi r L \rho_{Hg} \cos(\gamma) \quad (2)$$

El término trigonométrico considera la fuerza que tiende a introducir el mercurio fuera del poro que actúa a través del ángulo de contacto (γ). El trabajo requerido para forzar al mercurio a introducirse en el poro cilíndrico está dado por el producto de la presión aplicada por el área del poro y por el largo L del mismo:

$$M_2 = \text{PRESION} (\pi r^2) L \quad (3)$$

Como ambos trabajos deben ser iguales, combinando las dos últimas ecuaciones resulta:

$$(\text{PRESION}) r = - 2 \rho_{Hg} \cos(\gamma) \quad (4)$$

A partir de la ecuación (4) pueden evaluarse, en base a la información obtenida en la experiencia, el área superficial a partir de la curva de intrusión, la distribución de tamaños de poros. Los valores de ρ_{Hg} y γ utilizados en la ecuación son 105 dinas cm^{-1} y 140 grados, respectivamente.

APÉNDICE B

TABLA B.1 RESIDUOS CALCULADOS A PARTIR DE LOS POLINOMIOS AJUSTADOS PARA LOS CHARS DE RIO TURBIO Y DE RIO NEGRO.

CHAR -->	RIO TURBIO		RIO NEGRO	
CONDICION	ORDEN 3	ORDEN 4	ORDEN 3	ORDEN 4
1173 K - 50%	0,011606	0,009821	-0,07212	-0,00543
1173 K - 60%	0,094454	-0,01497	-0,08181	0,0273
1173 K - 70%	-0,07103	-0,05346	-1,02041	-0,99131
1253 K - 50%	-0,3759	-0,14912	-0,21386	-0,07602
1253 K - 60%	-0,3177	-0,11402	-0,17396	-0,10866
1253 K - 70%	-0,1427	-0,04191	0,000238	0,000019
1293 K - 50%	-0,99477	-0,30191	-0,19264	-0,06713
1293 K - 60%	-0,53591	-0,17508	-0,17581	-0,06333
1293 K - 70%	-0,16055	-0,06333	-0,10363	-0,03548
1333 K - 50%	-0,24683	-0,0728	-0,21888	-0,09666
1333 K - 60%	-0,41964	-0,14796	-0,3072	-0,13252
1333 K - 70%	-0,14348	-0,05	-0,2781	-0,1066
1353 K - 50%	-0,13604	-0,0224	-0,62559	-0,46879
1353 K - 60%	-0,07638	-0,02398	-1,31978	-1,16902
1353 K - 70%	0,202892	-0,11026	-0,00733	-0,00209
1373 K - 50%	-0,13604	-0,0224	-0,01685	-0,00658
1373 K - 60%	-0,07638	-0,02398	-0,00731	-0,00106
1373 K - 70%	-0,54469	-0,07464	-0,00717	-0,0028
1393 K - 50%	-0,16286	-0,06568	-0,00312	-0,06713
1393 K - 60%	-0,15324	-0,05934	-0,00355	-0,00113
1393 K - 70%	-0,41248	-0,07353	-0,00294	-2,6e-12
1413 K - 50%	-0,45952	-0,28339	-0,21203	-0,10955
1413 K - 60%	-0,33713	-0,09675	-0,1356	-0,08013
1413 K - 70%	-0,13606	-0,0528	-0,23839	-0,14569
1433 K - 50%	-0,20588	-0,08263	-0,08426	-0,04669
1433 K - 60%	-0,37711	-0,17698	-0,14164	-0,06962
1433 K - 70%	-0,42032	-0,14615	-0,1165	-0,06164

TABLA B.2 RESIDUOS CALCULADOS A PARTIR DE LOS POLINOMIOS AJUSTADOS PARA LOS CHARS DE RIO TURBIO Y DE RIO NEGRO DEMINERIALIZADOS.

CHAR -->	RIO TURBIO DEM.		RIO NEGRO DEM.	
	ORDEN 3	ORDEN 4	ORDEN 3	ORDEN 4
1173 K - 50%	1,343789	1,195576	-0,39869	-0,2406
1173 K - 60%	-0,25527	-0,14467	-0,3656	-0,13125
1173 K - 70%	-0,17809	-0,06177	-0,3656	-0,14401
1253 K - 50%	-0,05936	0,001457	-0,30692	-0,1819
1253 K - 60%	-0,0627	-0,01714	-0,3625	-0,1152
1253 K - 70%	-0,05225	-0,01285	-0,30127	-0,09914
1293 K - 50%	-0,15403	-0,03679	-0,18269	-0,06801
1293 K - 60%	-0,38893	-0,18723	-0,40204	-0,19662
1293 K - 70%	-0,59406	-0,01824	-0,26152	-0,1301
1333 K - 50%	-0,26018	0,079452	-0,22053	-0,11206
1333 K - 60%	-0,30321	-0,11611	-0,85485	-0,58922
1333 K - 70%	-0,11269	-0,03834	-0,20347	-0,09227
1353 K - 50%	-0,08263	-0,05067	-0,12686	-0,0627
1353 K - 60%	-0,04346	-0,00903	-0,20904	-0,08863
1353 K - 70%	-0,07805	-0,05547	-0,1104	-0,06832
1373 K - 50%	-0,00329	-4,1e-15	-0,01776	-0,0056
1373 K - 60%	-0,02406	-0,00371	-0,01112	-0,00681
1373 K - 70%	-0,04881	-0,00837	-0,12803	-0,04876
1393 K - 50%	-0,09446	-0,00927	-0,0987	-0,03896
1393 K - 60%	0,083337	-0,00408	-0,08722	-0,0333
1393 K - 70%	-0,14004	-0,03783	-0,09886	-0,06866
1413 K - 50%	-0,10983	-0,00782	-0,06358	-0,01344
1413 K - 60%	-0,14873	-0,03466	-0,11392	-0,05699
1413 K - 70%	-0,13819	0,019593	-0,09343	-0,0516
1433 K - 50%	-0,81773	-0,00411		
1433 K - 60%	-0,04661	-0,00001		
1433 K - 70%	-0,03844	0,000285		

TABLA B.3 COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS QUE AJUSTAN LAS CURVAS CONVERSION VERSUS TIEMPO PARA LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACION EN CONTROL DIFUSIVO PARA EL CHAR DE RIO TURBIO.

TEMP. [K]	CHAR DE RIO TURBIO			
CONC. [% V/V]	C1	C2	C3	C4
1173 K -50%	0,023365	-0,00019	5,38e-07	-6,5e-11
1173 K -60%	0,026981	-0,0003	0,000002	-4,5e-09
1173 K -70%	0,02604	-0,00023	6,03e-07	6,03e-10
1253 K -50%	0,053944	0,001152	-0,00013	0,000002
1253 K - 60%	0,061334	0,001174	-0,00016	0,000003
1253 K -70%	0,062936	0,001897	-0,00022	0,000004
1293 K -50%	0,054829	0,0064	-0,00059	0,000013
1293 K -60%	0,070738	0,006812	-0,00079	0,00002
1293 K -70%	0,082382	0,006319	-0,00084	0,000023
1333 K -50%	0,057784	0,017057	-0,00199	0,000059
1333 K -60%	0,071204	0,018086	-0,00237	0,000076
1333 K -70%	0,093427	0,01717	-0,00264	0,000093
1353 K - 50%	6,6e-02	4,5e-03	-4,6e-04	9,4e-06
1353 K - 60%	7,1e-02	1,0e-02	-1,2e-03	3,0e-05
1353 K - 70%	1,2e-01	1,9e-02	-3,5e-03	1,4e-04
1373 K - 50%	0,064109	0,004455	-0,00044	0,000009
1373 K - 60%	0,059222	0,007279	-0,00071	0,000016
1373 K - 70%	0,104638	0,028346	-0,005	0,000209
1393 K - 50%	9,7e-02	3,2e-03	-5,3e-04	1,3e-05
1393 K - 60%	8,5e-02	9,1e-03	-1,2e-03	3,1e-05
1393 K - 70%	1,1e-01	3,7e-02	-7,1e-03	3,2e-04
1413 K - 50%	8,4e-02	1,2e-02	-1,6e-03	4,2e-05
1413 K - 60%	8,2e-02	1,1e-02	-1,4e-03	3,7e-05
1413 K - 70%	1,2e-01	3,1e-02	-6,2e-03	2,8e-04
1433 K - 50%	1,1e-01	5,4e-03	-9,4e-04	2,7e-05
1433 K - 60%	1,1e-01	1,3e-02	-2,0e-03	6,3e-05
1433 K - 70%	1,1e-01	4,0e-02	-7,6e-03	3,5e-04

TABLA B.4 COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS QUE AJUSTAN LAS CURVAS CONVERSION VERSUS TIEMPO PARA LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACION EN CONTROL DIFUSIVO PARA EL CHAR DE RIO NEGRO.

TEMP. [K]	CHAR DE RIO NEGRO			
CONC. [% V/V]	C1	C2	C3	C4
1173 K -50%	0.006415	0.00005	-4.6e-07	8.30e-10
1173 K -60%	0.008497	0.000079	-1.1e-06	3.17e-09
1173 K -70%	9.7e-03	6.3e-05	-8.6e-07	1.9e-09
1253 K -50%	0.01975	0.001622	-0.00006	6.85e-07
1253 K - 60%	0.016961	0.002516	-0.00011	0.000001
1253 K -70%	0.018795	0.002549	-0.00011	0.000001
1293 K -50%	0.038339	0.00269	-0.00018	0.000003
1293 K -60%	0.047724	0.002741	-0.00022	0.000004
1293 K -70%	0.047356	0.003824	-0.00031	0.000006
1333 K -50%	6.4e-02	4.0e-03	-4.1e-04	8.8e-06
1333 K -60%	0.071942	0.004091	-0.00048	0.000011
1333 K -70%	0.074454	0.005183	-0.00062	0.000015
1353 K - 50%	0.065153	-0.00117	-3.60e-06	1.75e-07
1353 K - 60%	6.4e-02	-3.9e-04	-5.2e-05	9.6e-07
1353 K - 70%	1.3e-01	-5.6e-03	4.8e-05	1.0e-06
1373 K - 50%	1.0e-01	-2.6e-03	-2.0e-05	1.1e-06
1373 K - 60%	1.2e-01	-3.5e-03	-2.7e-05	1.9e-06
1373 K - 70%	1.3e-01	-4.7e-03	1.6e-05	1.4e-06
1393 K - 50%	1.1e-01	-3.8e-03	6.1e-06	1.2e-06
1393 K - 60%	1.3e-01	-5.2e-03	5.1e-05	7.4e-07
1393 K - 70%	1.3e-01	-4.0e-03	-8.8e-05	4.5e-06
1413 K - 50%	0.098747	0.004751	-8.05e-04	2.23e-05
1413 K - 60%	0.131036	-0.00111	-0.00044	1.47e-05
1413 K - 70%	0.136124	-0.00095	-4.96e-04	1.64e-05
1433 K - 50%	0.148991	-0.00488	-1.76e-04	8.64e-06
1433 K - 60%	0.194524	0.002169	-0.00236	1.18e-04
1433 K - 70%	0.203377	0.001633	-0.0027	1.51e-04

TABLA B.5 COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS QUE AJUSTAN LAS CURVAS
 CONVERSION VERSUS TIEMPO PARA LAS DISTINTAS CONDICIONES DE
 OPERACION EN CONTROL DIFUSIVO PARA EL CHAR DE RIO TURBIO
 DEMINERALIZADO.

TEMP. [K]	CHAR DE RIO TURBIO DEM.			
CONC. [% V/V]	C1	C2	C3	C4
1173 K -50%	0.017204	-0.00014	6.07e-07	-1.1e-09
1173 K -60%	0.01494	-0.00005	-1.8e-07	1.03e-09
1173 K -70%	0.015458	-0.00003	-6.0e-07	2.76e-09
1253 K -50%	0.030809	0.00123	-0.00006	5.88e-07
1253 K - 60%	0.037731	0.001121	-0.00007	7.49e-07
1253 K -70%	0.043015	0.000735	-0.00006	7.52e-07
1293 K -50%	0.059053	0.002412	-0.00022	0.000004
1293 K -60%	0.075704	0.001421	-0.00022	0.000004
1293 K -70%	0.049377	0.003636	-0.00028	0.000005
1333 K -50%	0.081215	0.00298	-0.00041	0.000009
1333 K -60%	0.072758	0.003558	-0.00038	0.000007
1333 K -70%	0.080795	0.00434	-0.00056	0.000013
1353 K - 50%	0.10514	0.000733	-0.0004	0.000011
1353 K - 60%	0.099517	0.004814	-0.0008	0.000022
1353 K - 70%	0.098118	0.00307	-0.0006	0.000016
1373 K - 50%	0.073924	0.006835	-0.0008	0.00002
1373 K - 60%	0.104806	0.008748	-0.00146	0.000047
1373 K - 70%	0.077148	0.021178	-0.00286	0.000093
1393 K - 50%	0.105243	0.016135	-0.00265	0.000094
1393 K - 60%	0.181334	-0.00586	-0.00041	0.000019
1393 K - 70%	0.121882	0.016209	-0.00297	0.000109
1413 K - 50%	0.089732	0.022139	-0.00329	0.000114
1413 K - 60%	0.115151	0.019864	-0.00344	0.000127
1413 K - 70%	0.05234	0.039301	-0.0053	0.000183
1433 K - 50%	0.057593	0.031444	-0.00428	0.000148
1433 K - 60%	0.065195	0.042919	-0.00684	0.00029
1433 K - 70%	0.113823	0.031844	-0.00586	0.000253

TABLA B.6 COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS QUE AJUSTAN LAS CURVAS CONVERSION VERSUS TIEMPO PARA LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACION EN CONTROL DIFUSIVO PARA EL CHAR DE RIO NEGRO DEMI-
NERALIZADO.

TEMP. [K]	CHAR DE RIO NEGRO DEM.			
CONC. [% V/V]	C1	C2	C3	C4
1173 K -50%	0.018532	-0.00009	-1.9e-07	1.82e-09
1173 K -60%	0.018641	0.000019	-2.2e-06	1.12e-08
1173 K -70%	0.019552	0.000044	-2.9e-06	1.46e-08
1253 K -50%	0.057128	-0.00087	0.000002	9.32e-07
1253 K - 60%	0.051774	0.002964	-0.00023	0.000004
1253 K -70%	0.056249	0.00174	-0.00016	0.000002
1293 K -50%	0.054048	0.00203	-0.00017	0.000003
1293 K -60%	0.080221	0.006523	-0.00074	0.000016
1293 K -70%	0.083857	0.007896	-0.00103	0.000028
1333 K -50%	0.064462	0.004165	-0.00042	0.000009
1333 K -60%	0.108603	0.005488	-0.00099	0.000028
1333 K -70%	0.097476	0.004623	-0.00079	0.000022
1353 K - 50%	0.05089	-0.00004	-0.00003	4.68e-07
1353 K - 60%	0.078556	0.003369	-0.00045	0.00001
1353 K - 70%	0.158612	-0.00322	-0.00053	0.000022
1373 K - 50%	0.077119	-0.00147	-0.00001	4.78e-07
1373 K - 60%	0.104495	-0.00378	0.000048	-5.6e-08
1373 K - 70%	0.140031	0.016203	-0.0035	0.000143
1393 K - 50%	0.06893	-7.1e-08	-0.00009	0.000002
1393 K - 60%	0.087085	0.00081	-0.00026	0.000006
1393 K - 70%	0.174702	-0.00818	-0.00005	0.000007
1413 K - 50%	0.090152	0.000459	-0.00023	0.000005
1413 K - 60%	0.140055	-0.002	-0.00042	0.000015
1413 K - 70%	0.177959	-0.00743	-0.00021	0.000014

APENDICE C

DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DEL MODELO DE DUDUKOVIČ Y LAMBA (1978)

Teniendo en cuenta las definiciones realizadas en las ecuaciones del capítulo V, haciendo $D_e^* = 1$ en las ecuaciones (23) y (26), se definen el número de Biot de masa como:

$$Bi_m = \frac{k_g r_{eq}}{D_e} \quad (1)$$

Utilizando la notación de Villadsen (1967), se reemplazan los operadores diferenciales por las sumas pesadas de los valores de la función de prueba en los puntos de colocación:

$$\left(\frac{\partial Y^{(n)}}{\partial \xi} \right)_{\xi = \xi_c} = \sum_{j=1}^{n+1} A_{ij}^{(n)} Y^{(n)}(\xi_j) \quad (2)$$

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial Y^{(n)}}{\partial \xi} \right) = \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij}^{(n)} Y^{(n)}(\xi_j) \quad (3)$$

Los coeficientes pesados A_{ij} y B_{ij} están tabulados para un número de colocaciones cualquiera o se hallan mediante rutinas de computación. Diferenciando las ecuaciones anteriores respecto al tiempo adimensional (θ) y reemplazando en el balance de masa del gas y en la condición de borde en la superficie del pellet se obtienen las ecuaciones siguientes, para $Y_i(\theta) = Y(\xi_i, \theta)$:

$$\sum_{j=1}^{n+1} B_{ij} \frac{dY_j}{d\theta} + (B_{ii} - \phi^2 F(F^{-1}(-Y_i))) \frac{dY_i}{d\theta} = 0 \quad i=1, 2, n \quad (4)$$

$$\frac{1}{Bi_m} \sum_{j=1}^n A_{n+1,j} \frac{dY_j}{d\theta} + \left(\frac{1}{Bi_m} A_{n+1,n+1} + 1 \right) \frac{dY_{n+1}}{d\theta} = 1 \quad (5)$$

donde $Y_{n+1}(\theta) = Y(1, \theta)$. Las condiciones iniciales son:

$$\theta = 0 ; Y = 0 ; i = 1, 2, \dots, n, n+1. \quad (6)$$

Se reemplazó z como $f^{-1}(-Y)$ de acuerdo a la expresión que se detalla a continuación y que resulta de la integración del balance de masa del sólido reactivo. La concentración puntual del mismo puede obtenerse por la inversión de la ecuación (6):

$$f(z) = \int_1^z \frac{dz}{F(z)} = -Y \quad (7)$$

Las ecuaciones correspondientes a la conversión del sólido y al factor de efectividad están dadas por las ecuaciones (7) y (8):

$$x = \frac{v+1}{\phi^2} \frac{\partial Y}{\partial \xi} = \frac{v+1}{\phi^2} \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1j} Y_j \quad (8)$$

$$\eta_\tau = \frac{v+1}{\phi^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta \partial \xi} = \frac{dx}{d\theta} = \frac{v+1}{\phi^2} \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1j} \frac{dY_j}{d\theta} \quad (9)$$

Se pueden resolver las ecuaciones planteadas de la siguiente forma, sin diferenciar con respecto al tiempo:

$$\sum_{j=1}^{n+1} B_{ij} Y_j + (B_{ii} + \phi^2 f^{-1}(-Y_i)) = 0; \quad i=1, 2, \dots, n \quad (10)$$

$$\frac{1}{Bi_m} \sum_{j=1}^n A_{n+1j} Y_j + \left(\frac{1}{Bi_m} A_{n+1, n+1} + 1 \right) Y_{n+1} = \theta \quad (11)$$

No obstante, consume más tiempo encontrar la solución del conjunto de ecuaciones no lineales, (10) y (11), por prueba y error que hacerlo como se plantearon en las ecuaciones (4) y (5).

Cuando el orden p es mayor que uno la resolución de las

ecuaciones consiste en hallar para cada tiempo el valor de las incógnitas de las ecuaciones derivadas en (4) y (5), luego se integran por un procedimiento Runge-Kutta y, una vez hallados los valores de Y_1 para tiempo $\theta + d\theta$, se vuelve a repetir el proceso. La reacción termina cuando se llega a la conversión completa. En cambio, si el orden p es menor que la unidad esto no sucede así. Para un tiempo finito se consume totalmente el sólido ubicado en la superficie del pellet y se produce, para $\theta \geq \theta^I$, una zona de sólido completamente convertido que progresa con el tiempo hacia el interior. El tiempo adimensional está dado por:

$$\theta^I = f(0) + \frac{1}{Bi_m} \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j} Y_j(\theta^I) \quad (12)$$

A partir de este momento existen dos zonas, una de difusión pura a través del producto sólido formado, para el gas reactivo; otra de difusión-reacción, donde difunde y reacciona a la vez. Los balances de material para el reactivo gaseoso en ambas zonas son:

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial Y_D}{\partial \xi} \right) = 0; \quad 1 \geq \xi \geq \xi_c \quad (13)$$

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial Y_R}{\partial \xi} \right) - \phi^2 Y_R F(f^{-1}(-Y_R)) = 0; \quad \xi_c \geq \xi \geq 0 \quad (14)$$

Las condiciones de borde, de continuidad de flujos en la frontera móvil y también para la concentración de gas son:

$$\xi = 1; \quad \frac{\partial Y_D}{\partial \xi} = Bi_m (1 - Y_D) \quad (15)$$

$$\xi = \xi_c; \quad Y_D = Y_R \quad (16)$$

$$\xi = \xi_c ; \frac{\partial y_D}{\partial \xi} = \frac{\partial y_R}{\partial \xi} \quad (17)$$

Se definen también dos concentraciones de gas acumulada, una para cada zona y se introduce una transformación de coordenadas para las dos zonas del pellet:

<i>Zona de difusión</i>	<i>Zona de reacción</i>
$\tau = \theta$	$\tau = \theta$
(18a)	(18)

$\bar{\eta} = \frac{1-\xi}{1-\xi_c}$	$\eta = \frac{\xi}{\xi_c}$
(18b)	

La definición de concentración acumulada para la zona de difusión que es:

$$Y_D = \int_{\theta^r}^{\theta} y_D d\theta \quad (19)$$

y para la zona de reacción:

$$Y_R = \int_0^{\theta} y_R d\theta \quad (20)$$

Para la nueva coordenada se puede resolver el balance de masa en la zona de difusión pura con la ayuda de la condición de borde en la superficie del pellet ($\xi=1$), transformada con la ayuda de las definiciones anteriores y resulta:

$$Y_D = \tau - \tau^r + \frac{A(\tau)}{(1-\nu)(1-\xi_c)} (1 - (1 - (1-\xi_c)\bar{\eta})^{1-\nu}) + \frac{1}{Bi_m} \frac{A(\tau)}{1-\xi_c} \quad (21)$$

Donde Y_D está descripta en base a una función arbitraria del tiempo $A(\tau)$. La ecuación para la zona de reacción, haciendo el cambio de coordenadas tiene la forma:

$$\frac{1}{\xi_c^2} \frac{1}{\eta^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\eta^v \frac{\partial Y_R}{\partial \eta} \right) - \phi^2 (1 - f^{-1}(-Y_R)) = 0 \quad (22)$$

Luego de aplicar el método de las colocaciones ortogonales se llega al siguiente conjunto de ecuaciones algebraicas:

$$\frac{1}{\xi_c^2} \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij} Y_{Rj} - \phi^2 (1 - f^{-1}(-Y_{Ri})) = 0; i=1, 2, \dots, n \quad (23)$$

Diferenciando la ecuación de arriba con respecto al tiempo se obtiene un conjunto de n ecuaciones diferenciales ordinarias para la concentración de gas acumulada en la zona de reacción Y_{Ri} en los puntos de colocación:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi_c^2} \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij} \frac{dY_{Rj}}{d\tau} + \left[\frac{B_{ij}}{\xi_c^2} - \phi^2 F(f^{-1}(-Y_{Ri})) \right] \frac{dY_{Ri}}{d\tau} - \\ \frac{2}{\xi_c^3} \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij} Y_{Rj} \frac{d\xi_c}{d\tau} = 0 \end{aligned} \quad (24)$$

$i=1, 2, \dots, n$

Usando las otras dos condiciones de borde, haciendo previamente las transformaciones de coordenadas e introduciendo las definiciones de la concentración acumulada, tenemos las otras dos ecuaciones que faltan para resolver completamente la segunda etapa de la reacción.

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1j} \frac{dY_{Rj}}{d\tau} + \left(\frac{(\nu-1)^{n+1}}{\xi_c} \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1j} Y_{Rj} - \frac{1}{\xi_c} \sum_{j=1}^{n+1} B_{n+1j} Y_{Rj} + \frac{\xi_c^{1-\nu}}{(1-\xi_c)^2} A \right) \frac{d\xi_c}{d\tau} \\ + \frac{\xi_c^{1-\nu}}{1-\xi_c} \frac{dA}{d\tau} = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

$$\left(\sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j} Y_{Rj} + \frac{(1-\xi_c^{1-\nu}) \xi_c}{(1-\nu)(1-\xi_c)^2} A + \frac{A \xi_c}{Bi_m (1-\xi_c)^2} \right) \frac{d\xi_c}{d\tau} + \left(\frac{((1-\xi_c^{1-\nu}) \xi_c)}{(1-\nu)(1-\xi_c)} + \frac{\xi_c}{Bi_m (1-\xi_c)} \right) \frac{dA}{d\tau} = \xi_c \quad (26)$$

La posición de la frontera móvil en cualquier tiempo es la posición para la cual el reactivo sólido ha reaccionado completamente.

$$z(\xi_c, \theta) = z(1, \tau) = 0 = f^{-1}(-Y_R(1, \tau)) \quad (27)$$

Entonces,

$$Y_R(1, \tau) = Y_{n+1}(\tau) = -f(0) \quad (28)$$

Por último, tenemos que:

$$\frac{dY_{n+1}}{d\tau} = 0 \quad (29)$$

Las ecuaciones (24-26) proveen un conjunto de $n+2$ ecuaciones con $n+2$ incógnitas Y_{Ri} , ($i=1, 2, \dots, n$), ξ_c y A . Pueden ser integradas por una rutina cualquiera disponible con las siguientes condiciones iniciales:

$$\tau^I = \theta^I; \quad Y_{Ri} = Y(\xi_i, \theta^I); \quad \xi_c = 1; \quad A = \quad (30)$$

Debe notarse que para $\tau = \tau^I$, $\xi_c = 1$, existen términos indeterminados en las ecuaciones (24-26). Puede mostrarse que los valores iniciales de las derivadas para ξ_c y A están dados por:

$$\tau = \tau^I = \theta^I; \quad \frac{d\xi_c}{d\tau} = \frac{-1}{\sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j} Y_{Rj}} \quad (31)$$

$$\frac{dA}{d\tau} = 0$$

Los valores iniciales de las derivadas se calculan a partir de la ecuación (24). Luego de un incremento en el tiempo de integración las ecuaciones (24-26) se pueden integrar directamente. La conversión sólida y el factor de efectividad para la segunda etapa pueden calcularse ahora por medio de las ecuaciones siguientes:

$$x = 1 - \xi^{v+1} + \frac{v+1}{\phi^2} \xi^{v-1} \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1j} Y_j \quad (32)$$

APENDICE D

DESARROLLO DEL MODELO DE RAMACHANDRAN Y DUDUKOVIC (1985)

Sea la función $\Omega(y,z)$, propuesta para el modelo general del capítulo V, del tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$R = \frac{y z^P}{1 + K y} \quad (1)$$

Se resuelven las ecuaciones de los balances de masa, del sólido reactivo y del gas, de acuerdo a la técnica de colocaciones ortogonales y un punto de colocación óptima. Las condiciones de iniciales y de borde contemplan dos situaciones diferentes: la primera que no existe resistencia a la transferencia de materia en la película estanca, la segunda la considera importante. Aquí también existe un segundo período de velocidad de reacción, frontera móvil, cuando el orden p es menor que la unidad. A continuación se detallan las ecuaciones que resultan de considerar o no la resistencia a la transferencia de materia. Para una rápida referencia del uso del método de colocaciones ortogonales puede consultarse el libro de Finlayson (1972) o el de Villadsen y Stewart (1967).

CASO 1. PERIODO INICIAL

A. TRANSFERENCIA DE MATERIA EXTERNA DESPRECIABLE.

La ecuación del balance de masa para el gas reactivo y un punto de colocación óptima resulta:

$$1 - y_1 = \frac{\phi^2 y_1}{B_{12}(1 + K y_1)} z_1^P \quad (2)$$

Al derivar la ecuación (2) se hizo uso de la igualdad que presentan los coeficientes B_{11} y B_{12} ($B_{11} = -B_{12}$). Resolviendo la ecuación cuadrática en y_1 se obtiene:

$$y_1 = \frac{1}{2K} \left[\left((Pz_1^P + 1 - K)^2 + 4K \right)^{1/2} - (Pz_1^P + 1 - K) \right] \quad (3)$$

donde

$$z_{2t} = \exp\left(-\frac{t}{1+K}\right); \quad p=1$$

$$\left(1 - (1-p) \frac{t}{1+K}\right)^{1/(1-p)}; \quad p \neq 1$$
(4)

La ecuación del balance de mas para el sólido reactivo puede ser integrada en el punto de colocación óptima para dar el siguiente resultado:

$$t = \int_{z_{1t}}^1 \left(\frac{1}{y_1 z_1^p} + \frac{K}{z_1^p} \right) dz_1$$
(5)

donde z_{1t} es la concentración del sólido B en el punto de colocación interior después de haber transcurrido un tiempo de reacción t . Substituyendo en la integral anterior la ecuación correspondiente a la concentración del gas y_1 y resolviendo numéricamente, se averigua el valor de tiempo transcurrido para que el sólido cambie su concentración -en el punto interior- desde 1 hasta z_{1t} . La concentración del mismo en la superficie del pellet, correspondiente al tiempo t , se calcula como:

$$z_{2t} = \exp\left(-\frac{t}{1+K}\right); \quad p=1$$

$$\left(1 - (1-p) \frac{t}{1+K}\right)^{1/(1-p)}; \quad p \neq 1$$
(6)

La conversión de sólido, para el tiempo t , puede calcularse por la fórmula de cuadratura apropiada:

$$x = 1 - (1+v)(W_1 z_{1t} + W_2 z_{2t})$$
(7)

B. TRANSFERENCIA DE MATERIA APRECIABLE

Se incorpora una resistencia en la película de gas estanca, considerando un punto de colocación interior como hasta ahora. Utilizando la expresión de la primera derivada, la concentración del gas reactivo en la superficie, y_2 , puede relacionarse con la misma en el punto interior, y_1 , para un punto de colocación, como:

$$y_2 = \frac{Bi_m + A_{22} y_1}{Bi_m + A_{22}} \quad (8)$$

En la ecuación de arriba se utilizó la igualdad $A_{21} = -A_{22}$. Con la ayuda de la ecuación (8), la expresión de la concentración del gas reactivo (y_1) puede hallarse una ecuación parecida para P , definida como:

$$P = \frac{\phi^2}{B_{12}} \frac{Bi_m + A_{22}}{Bi_m} \quad (9)$$

Entonces, la relación entre z_{1t} y t dada por la ecuación (5) es válida aún, excepto por la modificación de P definido ahora por la ecuación (9).

La relación entre z_{1t} y z_{2t} se puede obtener por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dz_2}{dz_1} = \frac{y_2 z_2^P}{1 + K y_2} \frac{1 + K y_1}{y_1 z_1^P} \quad (10)$$

Esta ecuación puede reordenarse en una forma conveniente para su evaluación posterior de la siguiente manera:

$$\int_{z_{1t}}^1 \frac{dz_2}{z_2^P} = \frac{t}{K} \frac{Bi_m + A_{22}}{K} \int_{z_{1t}}^1 \frac{(1 + K y_1) dz_1}{y_1 z_1^P (Bi_m + A_{22} + K Bi_m + K A_{22} y_1)} \quad (11)$$

CASO 2. SEGUNDO PERIODO DE VELOCIDAD (FRONTERA MOVIL)

Para el caso de $p < 1$, la primera etapa de la reacción descrita anteriormente termina cuando el sólido reactivo en la superficie del pellet se agota completamente. El tiempo para el cual sucede esto se no existe resistencia a la transferencia externa de materia es:

$$t_c = \frac{(1+K)}{(1-p)} \quad (12)$$

En general, para valores finitos del Bi_m , el tiempo para el cual se forma la capa de producto sólido se obtiene el forma iterativa y no será tratado aquí en detalle.

Para $t > t_c$, el pellet está constituido por dos zonas: una compuesta por producto sólido donde el gas reactivo difunde sin reaccionar y otra donde ocurren simultáneamente la difusión y la reacción. Utilizando el mismo procedimiento que par el desarrollo de Dudukovič y Lamba en el modelo volútrico se define una transformación para realizar la inmovilización de la coordenada de la zona de reacción como:

$$\eta = \frac{x}{\lambda} \quad (13)$$

La región de integración, en el dominio de η , es ahora desde 0 hasta 1 y permanece fija con el tiempo. Aplicando la técnica para un punto de colocación interior, se obtienen las siguientes ecuaciones para las colocaciones y_{R1} e y_λ , el punto de colocación interior y en la frontera móvil respectivamente. Entonces, las ecuaciones resultan:

$$y_{R1} = \frac{1}{2K} [((P_\lambda z_1^{p+1} - K)^2 + 4K)^{1/2} - (P_\lambda z_1^{p+1} - K)] \quad (14)$$

donde P_λ es una función de λ y está definida como:

$$P_\lambda = \frac{\phi^2 \lambda^2}{B_{12}} \left(1 + A_{22} \left(\frac{\lambda^{v-1} - 1}{1-v} + \frac{\lambda^{v-1}}{Bi_m} \right) \right) \quad (15)$$

y la concentración del gas reactivo en la frontera móvil está dada por:

$$Y_\lambda = Y_{R2} \frac{1 + A_{22} \left(\frac{\lambda^{\nu-1} - 1}{1-\nu} + \frac{\lambda^{\nu-1}}{Bi_m} \right) Y_{R1}}{1 + A_{22} \left(\frac{\lambda^{\nu-1} - 1}{1-\nu} + \frac{\lambda^{\nu-1}}{Bi_m} \right)} \quad (16)$$

Las ecuaciones diferenciales que describen la caída de la concentración del sólido B, en el punto de colocación interior en la zona de reacción inmovilizada y para el movimiento de la interfase de reacción están descriptas por las ecuaciones siguientes:

$$\frac{dz_1}{dt} = \frac{A_{11} \eta_1 B_{22} (Y_\lambda - Y_{R1})}{A_{21} \phi^2 \lambda^2} - \frac{Y_{R1}}{1 + K Y_{R1}} z_1^p \quad (17)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\phi^2 \lambda} \frac{B_{22} (Y_\lambda - Y_{R1})}{A_{21} z_1} \quad (18)$$

Las condiciones iniciales para la integración de estas ecuaciones diferenciales se presentan a continuación:

$$t = t_c; \quad \lambda = 1; \quad z = z_{1,tc} \quad (19)$$

La conversión del sólido B par cualquier tiempo t puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$x = 1 - (1 + \nu) (W_1 z_{1t} + W_2 z_{2t}) \quad (20)$$

siendo ν el coeficiente correspondiente a la geometría ($\nu = 0, 1, 2$, para geometría plana, cilíndrica y esférica, respectivamente).

APENDICE E

DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DEL MODELO DE XU Y HOFFMANN (1989)

En este apéndice se detallan la resolución de las ecuaciones diferenciales y las condiciones de borde del modelo volumétrico, en base al desarrollo propuesto por Xu y Hoffmann (1989), empleando la técnica de colocaciones ortogonales. Se plantean las ecuaciones en forma adimensional para las concentraciones de gas reactivo, sólido reactivo y la posición como:

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) + g(z) \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} - \phi^2(z, \theta) y F(z) = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial z}{\partial t} = & -K_v(0) \frac{b}{a} \exp\left(\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(t)}\right)\right) \frac{f(C_{Bo})}{C_{Bo}} \times \\ & \times \frac{C_{Ao}(x(t))}{C_{Ao}(0)} R_g t y F(z) \end{aligned} \quad (2)$$

El tiempo adimensional se define mediante la expresión:

$$\theta = \frac{b}{a} K_v(0) \frac{C_{Ao}(0) f(C_{Bo}) R_g T(0)}{C_{Bo}} t \quad (3)$$

El módulo de Thiele, modificado para considerar la variación de temperatura dentro del pellet, está dado por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \phi^2(z, t) = & \frac{L^2}{D_e(z)} k(0) \exp\left[\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(t)}\right)\right] \times f(C_{Bo}) R_g T(t) = \\ & \left(\frac{\phi}{\epsilon}\right)^2 \exp\left[\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(t)}\right)\right] R_g T(\theta) \end{aligned} \quad (4)$$

Además, $g(z)$ es la derivada adimensional de la difusividad

efectiva con respecto a z:

$$g(z) = \frac{\left(\frac{\partial D_e(z)}{\partial z} \right)}{D_e(z)} \quad (5)$$

Cuando la difusividad efectiva se determina por un modelo de poros al azar, y la difusividad tipo Knudsen tiene poca importancia, la relación entre la difusividad efectiva y la porosidad para una reacción de gasificación está dada por:

$$D_e(z) = \epsilon^2(z)D \quad (6)$$

y g(z) resulta:

$$g(z) = \frac{-2(1-\epsilon(0))}{\epsilon(0) + (1-\epsilon(0))(1-z)} \quad (7)$$

Las condiciones de borde correspondientes a los balances de masa para el gas y el sólido reactivo son las mismas en el desarrollo propuesto por Dudukovič y Lamba (1978) (cfr. Apéndice C).

La temperatura del pellet está relacionada con la conversión del sólido reactivo y con el tiempo θ por la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{d\theta} = C_1 \frac{dx}{1 - (1-v)x} + C_2(T - T_g) \quad (8)$$

con la siguiente condición inicial de temperatura:

$$\theta = 0 ; \quad T = T(0) \quad (9)$$

donde,

$$C_1 = \frac{\Delta H}{PMC_{ps}} \quad (10)$$

$$C_2 = \frac{S_g U}{\rho_s C_{ps}} \left[\frac{b}{a} K_v(0) \frac{C_{Ao}(0) f(C_{Bo}) R_g T(0)}{C_{Bo}} \right]^{-1} \quad (11)$$

La concentración del seno del gas reactivo puede también relacionarse con la conversión. Por ejemplo, si el gas reactivo es $1/q$ veces el necesario para que el reactivo sólido se consuma totalmente, la concentración del gas reactivo en el seno del fluido es:

$$C_{Ao} = C_{Ao}(0) (1 - q x) \quad (12)$$

A fin de simplificar las ecuaciones se introducen las siguientes expresiones:

$$h(x(\theta), \theta) = \frac{C_{Ao}(x(\theta))}{C_{Ao}(0)} \frac{T(\theta)}{T(0)} \quad (13)$$

$$r(x(\theta), \theta) = \exp\left(\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(\theta)}\right)\right) \quad (14)$$

y

$$f(x(\theta), \theta) = r(x(\theta), \theta) h(x(\theta), \theta) \quad (15)$$

Las ecuaciones para el balance de masa del sólido reactivo, la transformación integral, la funcionalidad entre z , la concentración acumulada de gas, el balance de masa del gas reactivo dentro del pellet y las condiciones de borde e iniciales resultan entonces:

$$\frac{\partial z}{\partial \theta} = - f(x(\theta), \theta) \text{ y } F(z) \quad (16)$$

$$Y = \int_0^{\theta} f(x(\theta), \theta) y d\theta \quad (17)$$

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} \right), \frac{g(f^{-1}(-Y))}{F(f^{-1}(Y))} \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} \frac{\partial Y}{\partial \xi} - \Phi^2(f^{-1}(-Y), \theta) F(f^{-1}(-Y)) \frac{\partial Y}{\partial \theta} = 0 \quad (18)$$

$$\xi = 0; \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} = 0 \quad (19)$$

$$\xi = 1; \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi \partial \theta} = B_{i_m} f(x(\theta), \theta) - B_{i_m} \frac{\partial Y}{\partial \theta} \quad (20)$$

$$\theta = 0, y = 0 \quad (21)$$

Reemplazando igual que antes los operadores diferenciales por las sumas pesadas propuestas por Villadsen (1967) y teniendo en cuenta que ahora los coeficientes B_{i_j} son reemplazados por coeficientes C_{i_j} , el balance de masa para el gas reactivo queda como:

$$\sum_{j=1}^{n+1} C_{i,j} \frac{\partial Y_j}{\partial \theta} + G(Y_i) \left(\sum_{j=1}^{n+1} A_{i,j} \frac{\partial Y_j}{\partial \theta} \right) \left(\sum_{j=1}^{n+1} A_{i,j} Y_j \right) + \Pi(Y_i, \theta) \frac{\partial Y_i}{\partial \theta} = 0 \quad (22)$$

($i=2, 3, \dots, n$)

donde,

$$G(Y) = \frac{g(f^{-1}(-Y))}{F(f^{-1}(-Y))} \quad (23)$$

$$\Pi(Y, \theta) = -\Phi^2(\Psi^{-1}(-Y), \theta) F(\Psi^{-1}(-Y)) \quad (24)$$

Las condiciones de borde luego de aplicar la técnica de colocaciones quedan como:

$$\sum_{j=1}^{n+1} A_{1,j} \frac{\partial Y_j}{\partial \theta} = 0 \quad (25)$$

$$\sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j} \frac{\partial Y_j}{\partial \theta} + B_{i_m} \frac{\partial Y_{n+1}}{\partial \theta} = B_{i_m} f(x(\theta), \theta) \quad (26)$$

y las iniciales son:

$$\theta = 0 \quad Y = 0 \quad (27)$$

y la conversión se calcula como:

$$x = 1 - (v+1) \sum_{j=1}^{n+1} f^{-1}(-Y_j) w_j \quad (28)$$

donde w_j son los factores de peso utilizados en la integración de la ecuación de la conversión por una técnica de cuadratura.

Las ecuaciones anteriores se reducen a la siguiente expresión en forma matricial:

$$M(Y, \theta) \frac{\partial Y_i}{\partial \theta} = B(\theta) \quad (29)$$

donde los elementos de la matriz $M(Y, \theta)$, M_{ij} , son:

$$\begin{aligned}
A_{i,j} & \quad i=1; j=1,2,\dots,n+1 \\
& \quad \quad \quad i=n+1, j=1,2,\dots,n \\
A_{i,j} + Bi_m & \quad i=j=n+1 \\
C_{i,j} + G(Y_i) \left(\sum_{k=1}^{n+1} A_{i,k} Y_k \right) & \quad i=2,3,\dots,n \\
& \quad \quad \quad j=1,2,\dots,n+1 \\
& \quad \quad \quad \quad \quad \quad i \neq j \\
C_{i,j} + G(Y_i) \left(\sum_{k=1}^{n+1} A_{i,k} Y_k \right) & \quad i=2,3,\dots,n \\
& \quad \quad \quad j=i
\end{aligned} \tag{30}$$

y los valores del vector $B(\theta)$ se definen como:

$$\begin{aligned}
B(\theta)_i & = 0 & i=1,2,\dots,n \\
B(\theta)_i & = Bi_m f(x(\theta), \theta) & i=n+1
\end{aligned} \tag{31}$$

Los valores de las derivadas pueden calcularse multiplicando por la inversa de la matriz, $M(Y, \theta)$, a ambos lados de la ecuación 29 :

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \theta} = M^{-1}(Y, \theta) B(\theta) \tag{32}$$

La integración en el dominio de θ puede realizarse utilizando un algoritmo tipo Runge-Kutta o bien alguna otra técnica numérica de integración.

En el caso que la resistencia a la transferencia de materia sea despreciable, la condición de borde en la superficie del pellet es que la concentración adimensional del gas reactivo es unitaria para toda la reacción. Luego de la aplicación de la transformación integral y el método de colocación, la ecuación resultante es como sigue:

$$\frac{\partial Y_{n+1}}{\partial \theta} = f(x(\theta), \theta) \tag{33}$$

Los elementos de la matriz \mathbf{M} y el vector \mathbf{B} sufren los siguientes cambios:

$$\begin{aligned}
 & A_{ij} \quad \begin{array}{l} i=1; \quad j=1,2,n+1 \\ 0 \quad \quad \quad i=n+1 \quad j=1,2,\dots,n \\ 1 \quad \quad \quad i=j=n+1 \end{array} \\
 & C_{i,j} + G(Y_i) \left(\sum_{k=1}^{n+1} A_{i,k} Y_k \right) A_{i,j} \quad \begin{array}{l} i=2,3,\dots,n \\ j=1,2,\dots,n+1 \\ j \neq i \end{array} \\
 & C_{i,j} + G(Y_i) \left(\sum_{k=1}^{n+1} A_{i,k} Y_k \right) A_{i,j} + \Pi(Y_i) \quad \begin{array}{l} i=2,3,\dots,n \\ j=i \end{array}
 \end{aligned} \tag{34}$$

$$\begin{aligned}
 & B(\theta)_i = 0 \quad i=1,2,\dots,n \\
 & B(\theta)_i = f(x(\theta), \theta) \quad i=n+1
 \end{aligned} \tag{35}$$

Si son requeridos los perfiles del gas y del sólido reactivo, pueden calcularse mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 & Y_i = \frac{\left(\frac{\partial Y_i}{\partial \theta} \right)}{f(x(\theta), \theta)} \\
 & z_i = f^{-1}(Y_i)
 \end{aligned} \tag{36}$$

PROBLEMAS CON FRONTERA MOVIL

De acuerdo a lo puntualizado por Dudukovič y Lamba (1978), si la expansión de $F(z)$ para valores pequeños de z es z^p , con $p < 1$, se produce en la superficie el consumo total de reactivo sólido para un tiempo finito θ^1 . Puede encontrarse este tiempo verificando el valor de z en la superficie para cada tiempo: es el valor de θ para el cual z cambia de positivo a negativo o bien cuando la concentración acumulada cambia de un valor menor que $-f(0)$ a otro mayor que $-f(0)$.

Cuando θ es mayor que θ^1 , el proceso de difusión-reacción en

la superficie más exterior se reduce a uno de difusión pura y éste puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial y_D}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (1 \geq \xi \geq \xi_c) \quad (37)$$

mientras que en el corazón del pellet la reacción continúa:

$$\frac{1}{\xi^v} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^v \frac{\partial y_R}{\partial \xi} \right) + g(z) \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y_R}{\partial \xi} - \Phi^2(z, \theta) y_R F(z) = 0 \quad (\xi_c > \xi > 0) \quad (38)$$

mientras que las condiciones de borde son:

$$\begin{aligned} \xi = 1; \quad & \frac{\partial y_D}{\partial \xi} = Bi_m (1 - y_D) \\ \xi = \xi_c; \quad & y_D = y_R; \quad \frac{\partial y_D}{\partial \xi} = \frac{\partial y_R}{\partial \xi} \\ \xi = 0; \quad & \frac{\partial y_R}{\partial \xi} = 0 \end{aligned} \quad (39)$$

Integrando la ecuación 38 una vez se tiene:

$$\left(\frac{\partial y_D}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} - \xi^v \left(\frac{\partial y_D}{\partial \xi} \right)_{\xi=\xi} = 0 \quad (40)$$

Substituyendo la primera condición de borde en la ecuación anterior se obtiene la expresión:

$$y_D = y_{D;t-1} + Bi_m (1 - y_{D;t-1}) \ln(\xi); \quad \xi_c < \xi < 1 \quad (41)$$

con

$$\ln(\xi) = \int_1^{\xi} \xi^{-v} d\xi = \begin{cases} -(1-\xi) & (v=0) \\ \ln \xi & (v=1) \\ 1 - \frac{1}{\xi} & (v=2) \end{cases} \quad (42)$$

donde $y_{D|\xi=1}$ es la concentración en la superficie del pellet, como función del tiempo. $y_{D|\xi=1} = A(\theta)$ de acuerdo al trabajo de Dudukovič y Lamba (1978). La segunda condición de borde se convierte, reemplazando la derivada con respecto a la posición de la ecuación 41, en la expresión siguiente:

$$\frac{\partial y_R}{\partial \xi} = \xi^{-v} Bi_m (1 - y_D)_{\xi=1} \quad (\xi = \xi_c) \quad (43)$$

La última expresión puede obtenerse directamente de la siguiente ecuación de continuidad:

$$N |_{\xi=1} = N |_{\xi=\xi_c} \quad (44)$$

o bien

$$S_p D_e \left(\frac{\partial y_D}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} = S_r D_e \left(\frac{\partial y_R}{\partial \xi} \right)_{\xi=\xi_c} \quad (45)$$

siendo

$$\frac{S_p}{S_r} = \xi_c^{-v} \quad (46)$$

Introduciendo la transformación de las coordenadas a fin de inmobilizar la coordenada de reacción (del frente de reacción móvil):

$$\begin{aligned} \tau &= \theta \\ \zeta &= \frac{\xi}{\xi_c} \end{aligned} \quad (47)$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\zeta}{\xi_c} \frac{d\xi_c}{d\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (48)$$

que aplicadas a Y_R resultan:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\xi_c} \frac{\partial}{\partial \zeta} \quad (49)$$

$$\frac{\partial Y_R}{\partial \theta} = \frac{\partial Y_R}{\partial \tau} - \frac{\xi}{\xi_c} \frac{d\xi_c}{d\tau} \frac{\partial Y_R}{\partial \zeta} \quad (50)$$

$$\frac{\partial Y_R}{\partial \tau} = \frac{\partial Y_R}{\partial \theta} + \frac{\zeta}{\xi_c} \frac{d\xi_c}{d\tau} \frac{\partial Y_R}{\partial \zeta} \quad (51)$$

Las ecuaciones resultantes de aplicar nuevamente la técnica de colocaciones ortogonales son:

$$\sum_{j=1}^{n+1} C_{ij} \frac{\partial Y_{R,j}}{\partial \theta} + G(Y_{R,i}) \left(\sum_{j=1}^{n+1} A_{ij} \frac{\partial Y_{R,j}}{\partial \theta} \right) \left(\sum_{j=1}^{n+1} A_{ij} Y_{R,j} \right) + \xi_c^2 \Pi(Y_{R,i}, \tau) \frac{\partial Y_{R,i}}{\partial \theta} = 0 \quad (i=2, 3, \dots, n) \quad (52)$$

$$\sum_{j=1}^{n+1} A_{ij} \frac{\partial Y_{R,j}}{\partial \theta} = 0 \quad (i=1) \quad (53)$$

$$\sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j} \frac{\partial Y_{R,j}}{\partial \theta} + \frac{\xi_c^{1-\nu} Bi_m}{1 - Bi_m \ln(\xi_c)} \frac{\partial Y_{R,n+1}}{\partial \theta} = \frac{\xi_c^{1-\nu} Bi_m (x(\theta), \theta)}{1 - Bi_m \ln(\xi_c)} \quad (54)$$

Los valores de $Y_{R,i}$ pueden ser obtenidos a partir de la forma discreta de la ecuación 50 integrandola por métodos numéricos en el dominio del nuevo tiempo adimensional tau. Los valores de la derivada de ζ_c con respecto a la nueva coordenada en el tiempo (tau), pueden obtenerse si se parte del hecho que la derivada de la concentración acumulada Y_R con respecto al tiempo, en la superficie, es cero. La ecuación queda:

$$\frac{\partial Y_{R,n+1}}{\partial \tau} = \frac{\partial Y_{R,n+1}}{\partial \theta} + \frac{1}{\xi_c} \frac{d\xi_c}{d\tau} \frac{\partial Y_{R,n+1}}{\partial \zeta} = 0 \quad (55)$$

$$\frac{d\xi_c}{d\tau} = \frac{-\xi_c \frac{\partial Y_{R,n+1}}{\partial \theta}}{\sum_{j=1}^{n+1} A_{n+1,j} Y_{R,j}} \quad (56)$$

La ecuación para la conversión es la misma que utilizan Dudukovič y Lamba:

$$x = (v+1) \xi^{v+1} \sum_{j=1}^{n+1} f^{-1}(-Y_{Rj}) w_j \quad (57)$$

VIII. NOMENCLATURA

A_{IJ}	coeficientes de los operadores de primer orden en la técnica de colocaciones ortogonales.
a	coeficiente estequiométrico del reactivo gaseoso A.
B_{IJ}	coeficientes de los operadores de segundo orden en la técnica de colocaciones ortogonales.
B_1, B_2	parámetros definidos para el modelo volumétrico. Tabla II.2
B_1^1, B_2^2	parámetros definidos para el modelo de granos. Tabla II.4
Bi_m	número de Biot de masa.
Bi_h	número de Biot de calor.
b	coeficiente estequiométrico del reactivo sólido B.
C	concentración (mol m^{-3}).
C_p	capacidad calorífica ($\text{kcal mol}^{-1} \text{kg}^{-1}$).
c	coeficientes de los polinomios de ajuste de los datos experimentales x-t.
D	difusividad del gas reactivo ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
D^*	difusividad adimensional del gas reactivo.
DR	parámetro de la ecuación de Dubinin-Radushkevich.
d	relación entre las capacidades caloríficas del sólido producto y el sólido reactivo.
d_p	diámetro de la partícula (m).
E	energía necesaria para pasar desde un nivel a otro.
E_a	energía de activación (kcal mol^{-1}).
F	parámetro definido en el modelo de Petersen. Ec. 52 del capítulo II.
ΔH	calor de reacción para la gasificación a T_0 . (kcal mol^{-1}).
h	coeficiente de transferencia de calor ($\text{kcal/m}^2 \text{s K}$).
j	coeficiente estequiométrico del producto gaseoso J.
K	constante de adsorción de los reactivos sobre la

	superficie del sólido.
K_0	constante de velocidad del modelo de poros al azar ($\text{mol}^{-n} \text{m}^{3n+1} \text{min}$). Ec. 24 del capítulo II.
K_s	constante de velocidad (m/s).
K_v	constante de velocidad del modelo volumétrico ($\text{mol}^{-n} \text{m}^{3n} / \text{min}$).
K_∞	factor preexponencial del modelo volumétrico ($\text{mol}^{-n} \text{m}^{3n} / \text{min}$).
K_∞^*	factor preexponencial del modelo de poros al azar ($\text{mol}^{-n} \text{m}^{3n} / \text{min}$).
K_G	constante adimensional para el modelo de granos. Tabla II.4
k	conductividad térmica (kcal/ m s K).
k_g	coeficiente de transferencia de materia (m/s).
L	longitud de los poros en la matriz sólida (m/m ³).
$L_{0.5}$	longitud más probable de los poros para el 50% de conversión (m).
l	longitud del cristal (m).
m	masa de sólido reactivo (mg).
N_{av}	Número de Avogadro.
N_0, N_1	parámetros estructurales del modelo de Gavalas.
N	número de electrones en un determinado nivel de energía.
n	orden de reacción respecto del gas reactivo.
$P(\text{CO}_2)$	Presión parcial de dióxido de carbono (mmHg o atm).
PM	peso molecular.
p	orden de reacción respecto sólido reactivo.
q	coeficiente estequiométrico del producto sólido Q.
R	velocidad de reacción adimensional.
R_g	constante universal de los gases ($\text{atm-m}^3/\text{mol K}$).
r	radio (m).
S	superficie (m ²).

S_0	área superficial inicial por unidad de volumen (m^{-1}).
s	área proyectada de la molécula de CO_2 adsorbida (Å^2).
T	temperatura absoluta (K).
t	tiempo de reacción (min).
$t_{0.5}$	tiempo de reacción para el 50% de conversión (min).
U	coeficiente global de transferencia de calor ($kcal/m^2$ hr K).
u	velocidad del gas (m/s).
V	volumen de mercurio intrudado(ml) o volumen de la partícula.
v	función de distribución de tamaños de poros.
W	peso molar de dióxido de carbono líquido adsorbido (gr /ml).
w	coeficientes para la integración por cuadratura en la técnica de colocaciones ortogonales.
x	conversión del sólido reactivo (-).
Y	concentración adimensional de gas acumulada dentro del sólido.
y	$= C_A/C_{Ab}$,concentración adimensional de gas reactivo.
Z_v	relación de volúmenes molares entre el sólido producto y el sólido reactivo.
z	$= C_B/C_{Bo}$, concentración adimensional de sólido reactivo.

Letras griegas:

α	velocidad superficial en el modelo de Gavalas (min^{-1}).
β	módulo de Biot de masa modificado.
γ	parámetro de reacción $= E_a / R_g T$.
δ	parámetro adimensional de la ecuación de calor en el modelo volumétrico.
ϵ	porosidad de la matriz sólida.
η	factor de efectividad.
θ	tiempo adimensional.

κ	constante de la ecuación (1) del capítulo IV.
λ	longitud de onda del XRD. Ec. (1) del capítulo IV.
μ	viscosidad del gas ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ξ	posición radial adimensional $=r/r_0$.
ρ	densidad del sólido (kg m^{-3}).
τ	tortuosidad.
ν	factor de forma de la geometría.
ϕ	módulo de Thiele clásico.
ψ	parámetro estructural del modelo de poros al azar.
σ	tensión superficial (dynas/cm).
Ω	velocidad de reacción por unidad de volumen de sólido, en $\text{mol m}^{-3} \text{min}^{-1}$.
ω	parámetro definido en la Tabla II.7
ζ	parámetro del modelo de Lee y col. Cap.II.
Γ	parámetro definido por la ec. (17) del capítulo V.
θ	ángulo de Bragg (rad).
γ	ángulo de contacto del mercurio (rad).
Λ	módulo de reacción $= 6 \phi^2$.

Subíndices:

a	de CO_2 adsorbido por la muestra.
ap	aparente.
b	condición del seno del fluido.
c	referido al tiempo crítico o a la frontera móvil.
d	referido a la altura del cristal.
e	referido a las propiedades efectivas.
elem	referido a un elemento.
est	referido a un estándar.
eq	equivalente.
f	referido a la película de gas estanca.

g referido a la unidad de masa.
Hg referido al mercurio.
i referido a la interfase.
m molar.
ma referido a los macroporos.
mez referido a la mezcla de gases.
nd sin limitaciones para la transferencia de materia.
o referido al estado inicial.
par referido a la partícula.
p referido al poro.
r referido a la reacción química.
s referido al sólido o condiciones de superficie.
t referido a un tiempo dado.
v relativo al volumen.
w referido al ancho del cristal
x relativo a un nivel de conversión fija.
A referido al gas reactivo.
B referido al sólido reactivo.
C referido al carbón.
G referido a un grano del pellet.
J referido al producto gaseoso.
K de tipo Knudsen.
Q referido al sólido producto.

IX. BLIOGRAFIA

- ADANES, J. Y COL., FUEL, VOL. 64, JUNIO, 801-804, (1985).
- ADSCHIRI, T., FURUSAWA, T., CHEM. ENG. SCI., VOL. 42, N°6, 1313-1317, (1987).
- ADSCHIRI, T. Y COL., CHEM. ENG. SCI., VOL. 42, N°6, 1319-1322, (1987).
- ADSCHIRI, T. Y COL., FUEL, 65, 1688, (1986).
- ALFANO, O. M. Y ARCE, P. E., LAT. AM. J. HEAT MASS TRANSF., 6, 191-221, (1982).
- AMARASEKERA, G. Y COL., FUEL, VOL 74, N°1, 115-118, 1995.
- ANNAMALAI, T, Y COL., PROG. ENERGY COMB. SCI., VOL 199, 383-446, (1995).
- ANTHONY, D. Y HOWARD, J., AICHE J., 22, 4, 625-656, (1976).
- ARTHUR, J.R, TRANS. FARADAY SOC., 47, 164-178, (1951).
- AUSMAN, J.M., CHEM. ENG. SCI., 17, 323, (1962).
- AUSTIN, L.G. Y WALKER, P.L., AICHE J., 1, 9, 303, (1963).
- BALE, H Y COL., FUEL, VOL 65, 1185-1188, SEPTIEMBRE 1986.
- BALLAL, G., Y ZYGOURAKIS, K., IEE RES., 26, 1787-1796, (1987).
- BALLAL, G., Y ZYGOURAKIS, K., AICHE J., VOL. 34, N°3, 426-432, (1988).
- BALLAL, G., IEC RES., 26, 911-921, (1987).
- BELLMAN, R. Y COL., CHEM. ENG. SCI., VOL 32, 1051-1054, (1977).
- BEND, S. L. Y COL., FUEL, 71, 493-501, (1991).
- BEVERIDGE, G.S.G., GOLDIE, P.J., CHEM. ENG. SCI., 23, 912, (1968).
- BHATIA, S.K., AICHE J., VOL 29, N02, 281-189, (MARZO 1983).
- BHATIA, S.K. Y PERLMUTTER, D.D., AICHE J., VOL 27, N°2, 247-254 (1981a).
- BHATIA, S.K. Y PERLMUTTER, D.D., AICHE J., VOL 27, 226 (1981b).
- BHATIA, S.K., AICHE J., VOL 33, N010, 1707-1719, (OCTUBRE 1987).
- BHATIA, S.K. Y PERLMUTTER, D.D., AICHE J., VOL 26, N03, 379-385 (1980).

BLACKWOOD, J.D. Y COL., AUSTR. J. APPL. SCI., 13, N°3, 199, (1962).

BOWEN, J.H., CHENG, C.K., CHEM. ENG. SCI., 24, 1829, (1969).

BREN, G., MATHEMATICAL MODELLING OF COAL CONVERSION PROCESSES, WAPENVELD, HOLANDA, (1990).

CALEMMA, V., RADOVIC, L. FUEL, VOL 62, July, 1027-1030, (1991).

CALVELO, A., SMITH, J.M., 853, CHEMECA'70, Proc. Conf. N°3, 1, (1970).

CALVELO, A., CUNNINGHAM, R.E., J. CATAL., 17, 1, (1970).

CANNON, K.J., DENBIGH, K.J., CHEM. ENG. SCI., 6, 145, (1957).

CARRASCO MARIN, F. Y COL., LANGMUIR, 2758, (1993).

CUKIERMAN, A. L., DELLA ROCCA, P. A., BONELLI, P. R., CASSANELLO, M. C., RESEARCH TRENDS, EN PRENSA.

CUNNINGHAM, R.E. & CALVELO, A., IND. ENG. CHEM. FUND., VOL 9, N°3, 505-507 (1970).

CZECHOWSKI, F. Y COL., FUEL PROC. TECH., 29, 57-73, (1991).

CHIDA, T., TADAKI, T., INT. CHEM. ENG., 22, 503, (1982).

CHRISTMAN, P.G., EDGAR, T.F., AICHE MEETING, CHICAGO, (1980).

CHRISTMAN, P.G., EDGAR, T.F., AICHE J., 29, 388, (1983).

CHROTOWSKI, J.W., GEORGAKIS, C., ACS Symp. Ser., 65, 225, (1978).

DEL BORCHI, M. Y COL., CHEM. ENG. SCI., VOL 31, 1065-1069, (1976).

DO, D.D., CHEM. ENG. SCI., VOL 39, N010, 1519-1522, (1984).

DORAISWAMY Y SHARMA, HETEROGENEOUS REACTIONS, VOL 1, WILEY INTERSCIENCE, (1984).

DRAKELEY, Y COL., SOC. CHEM. IND. J. TRANS. AND COMM., 50, N°35, 319T, (1931).

DUBININ, M.M Y RADUSCHKEVICH, L.V., PROC. ACAD. SCI. USRR 55,331 (1947).

DUDUKOVIČ, M.P.M, AICHE J., VOL 22, NO 5, 945-952, (SEPTIEMBRE 1978).

DUDUKOVIČ, M.P.- H.S. LAMBA, CHEM. ENG. SCI., VOL 33, 303-314, (1978).

- DUDUKOVIČ, M.P.M, CHEM. ENG. J., 16, 117-135, (1978).
- DUTTA, S. Y COL., IND. ENG. CHEM. PROC. DES. DEV, VOL. 16, N°1, 20-30(1977).
- ELLIOT, M. A. Y COL., CHEMISTRY OF COAL UTILIZATION, SUPPLEMENTARY VOLUME, H. H. LOWRY Ed., (1963).
- ERGUN, S., U.S. BUREAU OF MINES, BULLETIN, 598, (1962).
- ERK, H.F.-DUDUKOVIČ, M.P., IEC PROC. DES. DEV., VOL 23, 330-334, (1984).
- ERK, H.F.-DUDUKOVIČ, M.P., IEC FUND, VOL 22, 55-61, (1983).
- EVANS, J.W., RANADE, M.G., CHEM. ENG. SCI., 35, 1261, (1980).
- FABRIS, A. Y ORTIZ, Y., REPORT TO THE WORLD SOLAR SUMMIT, HARARE, ZIMBAWE, SEPTIEMBRE 15-17, 1996.
- FAN, L.S. Y COL., CHEM. ENG. J., 13, 13, (1977).
- FERNANDEZ-MORALES, I., Y COL., FUEL, VOL 64, 666-672, (1985).
- FERNANDEZ-GONZALES, C. Y COL., FUEL, VOL 65, 991-996, (1986).
- FINLAYSON, B., THE METHOD OF WEIGHTED RESIDUALS AND VARIATIONAL PRINCIPLES, ACADEMIC PRESS, (1972).
- FREUND, H. Y COL., FUEL, 65, 1688, (1986).
- FUERTES, A.B. Y COL., CHEM. ENG. SCI., 49,22, 3813-3821, (1994).
- GADSBY, J. Y COL., PROC. R. SOC. A193, 357, (1948).
- GALE, T.K. Y COL., ENERGY & FUELS, 9, 518-524, (1995).
- GARCIA Y RADOVIC, FUEL, VOL.65,P.292, (1986).
- GARZA-GARZA, O.-DUDUKOVIČ, M.P., COMP. CHEM. ENG., VOL 6, N02, 131-139, (1982).
- GARZA-GARZA, O. Y DUDUKOVIČ,P., CHEM. ENG. J., 24, 35-45 (1982a).
- GARZA-GARZA, O. Y DUDUKOVIČ, M.P., COMPUTERS & CHEM. ENG., VOL 6,N02, 131-139 (1982b).
- GAVALAS, G. R., COAL PYROLISIS, COAL SCI. AND TECH. 4, ELSEVIER, (1982).
- GAVALAS, G. R. Y COL., CHEM. ENG. SCI., 45, N°6, 1443-1502, (1990).
- GAVALAS, G. R., AICHE J., VOL 26 N04, 577-585 (1980).
- GIDASPOW, D. Y COL., CHEM. ENG. SCI., 31, 337, (1976).

- GOWER, R.C., Ph D. THESIS, LEHIGH UNIVERSITY (1971).
- GRABOSKI, M Y BAIN, R., A SURVEY OF BIOMASS GASIFICATION, SERI, II, 21 (1979).
- GRAHAM, H.S., D.Sc. THESIS, M.I.T., (1947).
- GREGG, S.J. & SING, K.S.W., ADSORPTION SURFACE AREA AND POROSITY, P.218, ACADEMIC PRESS (1982).
- GRIM Y ROWLAND, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSES OF CLAY MINERALS AND OTHER HYDROUS MATERIALS, AM. MINERALOGIST, VOL 27, N° 11, 746-761, 1942.
- GULBRANSEN, E.A. Y COL., ELECTROCHEM. SOC. J., 12, N°1, 49, (1965).
- GUTIERREZ, M.Y COL., J. CHEM. TECH. BIOTECH., 1988, 41, 85-93(1987).
- HAMPARTSOUMIAN, E. Y COL., COMB. SCI. AND TECH., 92, 105-121, (1993).
- HASHIMOTO, K.& SILVESTON, P.L., AICHE J., VOL 19, N02, 268-277 (1973).
- HASHIMOTO, K Y COL., IND. ENG. CHEM. PROC. DES. AND DEV., 18, 73 (1979).
- HASHIMOTO, K & SILVESTON, P.L., AICHE J., VOL 19, N°2, 259-267 (1973).
- HOTTEL, M., PREP. AM. CHEM. DIV. FUEL CHEM. 10, (3), 58-72, (1966).
- HOWARD, J., ENERGY LAB. REPORT, DEPT. CHEM. ENG. M.I.T., (1978).
- HUANG, YING-HUA, YAMASHITA, H., TOMITA, A., FUEL PROC. TECH., 23, 75-84, (1991).
- HURT, R.H., SAROFIM, A.F., LONGWELL, J.P., b) FUEL, VOL. 70, SEPTIEMBRE, 1079-1082, (1991).
- HURT, R.H., SAROFIM, A.F., LONGWELL, J.P., a) ENERGY & FUELS, 5, 290, (1991).
- HÜTTINGER, K.J. Y COL., CARBON, 28, 457-465, (1990).
- ISHIDA, M & WEN, C.Y., AICHE J., VOL 14, N02, 311-317 (1968).
- ISHIDA, M & WEN, C.Y., CHEM. ENG. SCI., VOL 26, 1031 - 1041, (1971).
- IRIBARNE, A.P. Y COL., J. OF ENERGY RESOURCES TECH., 116, 1-9, (1994).

JOHNSON, J.L., KINETICS OF COAL GASIFICATION, JOHN WILEY & SONS, 1979, NEW YORK.

KASAOKA Y COL., INT. CHEM. ENG., 25, N°1, 160-175, (1985).

KATTA, K. Y COL., IND. ENG. CHEM. FUND., 20, 6, (1981).

KAWAHATA, M. & WALKER, P.L., FIFTH CARBON CONFERENCE , 2 , 251-263, PERGAMON, LONDON (1962).

KIMURA Y COL, J. OF CHEM. ENG. OF JAPAN, VOL. 14, N°6, 491-493, (1981).

KING, W.E., JONES, W.S., CHEM. ENG. SCI., VOL. 34, N°6, 1387-1392, (1979).

KULKARNI, B.D., DORAISWAMY, L.K., MODELING OF NONCATALYTIC GAS-SOLID REACTIONS, CHAPTER 26, HANDBOOK OF HEAT AND MASS TRANSFER, WILEY INTERSCIENCE, (1986).

KURAL, O., COAL, RESOURCES, PROPERTIES, UTILIZATION, POLLUTION, (1994).

KYOTANI, T. Y COL., FUEL PROC. TECH., 36, 209-217, (1993).

LAURENDAU, N.M., PROG. ENERGY SCI., 4, 221, (1978).

LECLOUX, A., CATAL. SCI. AND TECH., VOL. 2, ANDERSON AND M. BOUDART (ED.), AKAD. VERLAG, BERLIN, (1983).

LEE, S. Y COL., AICHE J., VOL 30, N°4, 583-593, (1984).

LIZZIO, A.A. Y COL., FUEL, 67, 1691, (1988).

LONG, F.J., J. CHEM. PHYS., 47, 361, (1950).

LOPEZ-PEINADO, A. Y COL., ADSORPTION SCIENCE & TECHNOLOGY, 2, 31-38 (1985).

MAHAJAM, O.P Y COL., FUEL, 58, 327 (1978).

MANTRI, V.B. Y COL., CHEM. ENG. SCI., VOL. 31, 779-785, (1976).

MATSUI, I. Y COL., FUEL, IND. ENG. CHEM. RES., 26, 91, (1987).

MATSUI, I. Y COL., CARBON, 21, 3, 320-321, (1983).

MAYERS, M.A. Y COL., J. AM. CHEM. SOC., 56, 70, (1934).

MAYERS, M.A. Y COL., J. AM. CHEM. SOC., 61, 2053, (1939).

MC BRIDE, G.T.(Jr), ScD. THESIS, CHEM. ENG., M.I.T., (1947).

MITCHELL, R.E. Y COL., 23rd. SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION, 1169-1176, PITTSBURGH, (1990).

MOHANTY, K.K. Y COL., CHEM. ENG. SCI., VOL. 37, 905-924, (1982).

MÜHLEN, H.J. Y COL., FUEL PROC. TECH., 36, 185-191, (1993).

MUIRA, K., HASHIMOTO, K., I&EC PROC. DES. DEV., 23, 138, (1984).

NEAVEL, R.C., SMITH, S.E., FUEL, VOL. 65, 312, (1986).

NG, S.H., FUNG, D.P., KIM, S., FUEL, VOL. 67, 700-706, MAYO, (1988).

OKA, N. Y COL., FUEL PROC. TECH., 15, 213, (1987).

OSAFUNE, K. Y COL., FUEL, VOL. 67, 384-388, MARZO (1988).

PERLMUTTER, D.D., AICHE J., VOL. 31, N°2, 344, (1985).

PETERSEN, E.E., AICHE J., 3, 443 (1957).

PETERSEN, E.E., IND. ENG. CHEM., 47, 1629, (1955).

POLANYI, M., VERTH. DTSCH. PHYS. GES., 16 1012 (1914).

PRASANNAN, P.A., DUDUKOVIČ, M.P., THE CHEM. ENG. J., 33, 19-25, (1986).

QUIROGA, O.D., AVANZA, J.R., FUSCO, A.J., MODELADO CINETICO DE LAS TRANSFORMACIONES FLUIDO-SOLIDO-REACTIVO, EDICION PREVIA, OCTUBRE (1994).

RADOVIC, L.B. Y COL., ENERGY & FUELS, 5, 68-74, (1991).

RADOVIC, L.B. Y COL., NATO ADV. RES. WORKSHOP, CARANDACHE, FRANCE, (1990).

RAMACHANDRAN, P.A., CHEM. ENG. SCI., 37, 1385, (1983).

RAMACHANDRAN, P.A., B.D. KULKARNI, ING. ENG. CHEM. PROCESS DES. DEV., 19, 717-719 (1980).

RAMACHANDRAN, P.A. & DUDUKOVIČ P., CHEM.ENG.SCI., VOL. 39, 669-680 (1984).

RAMACHANDRAN, P.A., DUDUKOVIČ, M.P., THE CHEM. ENG. J., 30, 62-69, (1985).

RAMACHANDRAN, P.A., SMITH, J.M., AICHE JOURNAL VOL. 23, 353, (1977a).

RAMACHANDRAN, P.A. & DORAISWAMY, L.K., AICHE JOURNAL VOL. 28, N°6, 881-899, (1982).

REHMAT, A., SAXENA, S.C., IND.ENG.CHEM. PROC. DES. DEV., 16, 502, (1977).

RELLICK, G.S. Y COL., CARBON, 13, 81-82, (1975).

REYES, S., JENSEN, J., CHEM. ENG. SCI., VOL. 40, N°9, 1723-1734, (1985).

ROSBERG, M., CHEM. ENG. TECH., 28, 181, (1956).

SANDMANN, C.W.Jr. Y COL., CHEM. ENG. COMM., VOL 58, 139- 164 , (1987).

SEARS, J.T. Y COL., IND. ENG. CHEM. PROC. DES. DEV., VOL. 19, 358,(1980).

SHAH, M.R., VASANDANI, A.G.M., JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS, VOL. 41, 1053-1061, 1994.

SHAH, N., OTTINO, J.M., CHEM. ENG. SCI., VOL. 42, N°1, 63-72, (1987).

SHAIMI, J. Y COL., CHEM. ENG. SCI., VOL 45, N°6, 1443-1502, (1990).

SHANKAR, K., YORTSOS, Y., CHEM. ENG. SCI., 31, 1159, (1983).

SHEN, J., SMITH, J.M., IND. ENG. CHEM. FUNDAM., 4, 293, (1969).

SIMONS, G.A., COMBUST. SCI. TECHNOL., 19, 227-235, (1979).

SIMONS, G.A., FINSON, M.L., COMBUST. SCI. TECHNOL., 19, 217, (1979).

SIMONS, G.A., LEWIS, P.F., MASS TRANSPORT AND HETEROGENEOUS REACTIONS IN POROUS MEDIA, SPRING MEETING CENTRAL STATES SECTION/ THE COMBUSTION INSTITUTION, CLEVELAND, OHIO, 1977.

SIMONSSON, D., IND. ENG. CHEM. PROC. DES. DEV., 18, 288, (1979).

SMITH, J.M., INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA, 3ª ED., CECSA, CAP. 9, LIN 5-11, 1986.

SOHN, H..Y., SZEKELY, J., CHEM. ENG. SCI., 28, 1169, (1973b).

SOHN, H..Y., SZEKELY, J., CAN. J.CHEM.ENG., 50, 674, (1972a).

SOHN, H..Y., SZEKELY, J., CHEM. ENG. SCI., 28, 1789, (1973a).

SOHN, H..Y., CHAUBAL, P.C., AICHE J., 1986, VOL. 32, N°9, 1574-1578, (1986).

SOHN, H.Y., SOHN, H.J., IND. ENG. CHEM. PROC. DES. DEV., 19, 237, (1980).

SOTIRCHOS, V.S., CROWLEY, J.A., IND. ENG. CHEM. RES., 26, 1766-1773, (1987).

SOUSA, J.C., TORRIANI, I.L., LUENGO, C.A., J. APPL. CRYST., 24, 803-808, (1991).

SRINIVAS, B., AMUNDSON, N.R., AICHE J., 26, 487, (1980b).

SRINIVAS, B., AMUNDSON, N.R., CAN. J. CHEM. ENG., 58, 476, (1980a).

STOPEŠ, M.C. Y WHEELER, R.V., MONOGRAPH ON THE CONSTITUTION OF COAL, HMSO, LONDON, 1918, P.1.

STRANGE, J.F. Y COL., CARBON, 16, 345, (1976).

SZEKELY, J., PROPSTER, J., CHEM. ENG. SCI., 28, 30, 1049, (1975).

SZEKELY, J., EVANS, J.W., MET. TRANS., 2, 1699, (1971b).

SZEKELY, J., EVANS, J.W., MET. TRANS., 2, 1691, (1971a).

SZEKELY, J., EVANS, J.W., CHEM. ENG. SCI., 25, 1091, (1970).

SZEKELY, J., EVANS, J.W., SOHN, H.Y., GAS SOLID REACTIONS, ACADEMIC PRESS, 1976, NEW YORK.

THIESSEN, R., U.S. BUR. MINES INF. CIRC. 7397, 53, (1947).

THIESSEN, R., PROC. FUEL ENGRES. CONF. APPALACHIAN COALS INC., 4, 211-279M (1936-37); 5, 112-175, (1937-8).

TINE, C.B.D., CHEM. RES. DES., VOL 63, 112-116, (1985).

TSENG, H.P., EDGAR, T.F., FUEL, 68, 1, 114-119, (1989).

TUDOSE, R.Z., BUL. INST. POLITECH. IASI, 16, 20, 241, (1970).

TURKDOGAN, E.T. Y COL., CARBON, 7, 101, (1969).

TURKDOGAN, E.T. Y COL., CARBON, 8, 39, (1970).

TURKDOGAN, E.T. Y COL., CARBON, 6, 467, (1968).

TURKDOGAN, E.T. Y COL., SME Trans. AIME, 254, 9, (1973).

TYLER, R.J., FUEL, 54, 90, (1975).

TYLER, R.J., CARBON, 14, 271, (1976).

ULERICH, N.H. Y COL., EPRI, FP-426 FIRST REPORT, (1977).

ULRICHSON, D.L., MAHONEY, D.J., CHEM. ENG. SCI., 35, 567, (1980).

VALENZUELA CALAHORRO, C. Y COL., J. CHEM. TECH. BIOTECH., 41, 27-40, (1988).

VILLA, L.T., QUIROGA, O.D., TRANS. I. CHEM. ENG., VOL 68, PARTE A, NOVIEMBRE, (1990).

VILLA, L.T., QUIROGA, O.D., TRANS. I. CHEM. ENG., VOL 70, PARTE B, MAYO, (1992).

VILLA, L.T., QUIROGA, O.D., CHEM. ENG. RES. DES., VOL 67, ENERO, (1989).

VILLADSEN Y MICHELSEN, SOLUTION OF DIFFERENTIAL EQUATION MODELS BY POLINOMIAL APPROXIMATION, PRENTICE HALL, (1972).

WAKAO, N.-SMITH, J.M., CHEM ENG. SCI., VOL 17, 825-834, (1962).

WALKER, P.L.(Jr.), FUEL , N°59, 809-811, (1980).

WALKER, P.L., Jr., AUSTIN, L.G. & NANDI, S.P. IN CHEMISTRY AND PHYSICS OF CARBON, VOL 2 P.257, DEKKER, NEW YORK (1966).

WALKER, P.L., Jr. Y COL., IND. ENG. CHEM., 45, 1073, (1953).

WEN, C.Y., COAL CONVERSION TECHNOLOGY, ADDISON WESLEY PUBLICATION COMPANY, 1979, LONDON

WEN, C.Y., WANG, S.C., IECH. , VOL 62, N°8, 30, (1970).

WEN, C.Y., IND. ENG. CHEM., VOL 60, N°9, 34-54 (1968).

WOLFF, W., J. PHYS. CHEM., 63, 653, (1959).

WU, P.C. Y COL., FUEL, 65, 205, (1988).

XU, J., HOFFMANN, U., CHEM. ENG. SCI., VOL 44, N°6, 1431-1440, (1989).

YANG, R.T. Y COL., AICHE J., 28, 237, (1982).

YANG, R.T. Y COL., AICHE J., 31, 1313-1319, (1985).

YOSHIDA, K. Y COL., CHEM. ENG. J. JAPAN, 2, 1170, (1969).

ZHU, Z-B. Y COL., AM. CHEM. SOC. DIV. FUEL CHEM., 34(1), 87-93, (1989).

ZYGOURAKIS, K. & COL, IND. ENG. CHEM. FUND., 21, 1-12, (1982).

ZYGOURAKIS, K. Y COL, AICHE J., 34, 2000-2040, (1988).

