

## CAPÍTULO 3. MODELIZACIÓN NUMÉRICA DEL PROCESO DE ABSORCIÓN.

### 3.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presenta el desarrollo de modelos matemáticos para la simulación del sistema reaccionante.

Se ha dividido en dos partes. En la primera se modela el estudio de las reacciones gas-sólido no catalíticas, con deposición de producto sólido, o variación de las propiedades del mismo, aplicables a la absorción y regeneración de los sorbentes para desulfuración. En la segunda se hace lo correspondiente con los reactores de lecho fluidizado en los que tendrían lugar las reacciones anteriores.

Se ha intentado abarcar la mayor parte de posibilidades en las reacciones gas-sólido, de forma que se pueda incluir cualquier tipo de sorbente de los citados en el capítulo 2: tanto para aquéllos cuyo óxido activo esté mezclado o soportado con un inerte, como para los que no lo esté; con incremento o decremento del volumen, es decir con variación del área superficial o porosidad. En general, se consideran los efectos cinéticos, difusivos, de transferencia de masa entre fases, además de aspectos estructurales en la partícula de sólido. En el capítulo 5 estos modelos se aplicarán a un sorbente experimental, integrados en los modelos de reactores.

En los reactores se han considerado los fluidizados de burbujas, así como los de lecho móvil y fijo, aunque en estos dos últimos no se han realizado pruebas experimentales que permitan su validación.

### 3.2. ESTUDIO CINÉTICO CON VARIACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL SÓLIDO

El proceso de purificación del gas consiste en reacciones gas-sólido no catalíticas con deposición de producto sólido. A causa de esto las características del sólido, tales como porosidad, diámetro de poro, distribución de diámetros, área superficial, composición química, y otras, varían con el grado de conversión de la reacción.

Las reacciones, tal como se ha visto en el capítulo 2, se pueden expresar como:



En la que b, c, d son los coeficientes estequiométricos, A el reactante gaseoso, B el sorbente sólido, y C y D los productos gas y sólido respectivamente.

Se acepta que tanto las reacciones de absorción, como las de regeneración, son de primer orden respecto al reactante gaseoso (esto se comprobará experimentalmente en el capítulo 5):

$$-\frac{1}{V_s} \frac{dn_A}{dt} = k_v C_A \quad (3.2)$$

La reacción gas-sólido consiste en varios pasos en serie:

- Transferencia del gas reactante desde el seno del gas hasta la superficie del sólido.
- Difusión a través de los poros del sólido.
- Difusión a través de la capa de sólido reaccionado que rodea al reactante sólido que todavía ha de reaccionar.
- Reacción gas-sólido no catalítica.
- Difusión del producto gaseoso a través de la capa de sólido reaccionado.
- Difusión a través de los poros, hacia la superficie de la partícula.
- Transferencia de masa desde la superficie del sólido al seno del gas.

Hay varias posibilidades para tratar matemáticamente toda esta serie de pasos:

- Modelos de núcleo sin reaccionar, figura 3.1, o de conversión progresiva, figura 3.2. Son los utilizados comúnmente [Levenspiel, 1981].
- Modelos que se podrían denominar estructurales, ya que tienen en cuenta la evolución de la estructura del sólido: de gránulo (figura 3.3) [Szekeley, 1976], de poro [Froment, 1979] [Petersen, 1957] (figura 3.4), con distribución de tamaños en gránulos y poros o sin distribución de tamaños [Sotirchos, 1987], con solapamiento de formas [Lindner, 1981] [Sotirchos, 1988] (figura 3.5) o sin solapamiento, con inertes [Ramachandran, 1982] (figura 3.6) o sin ellos.

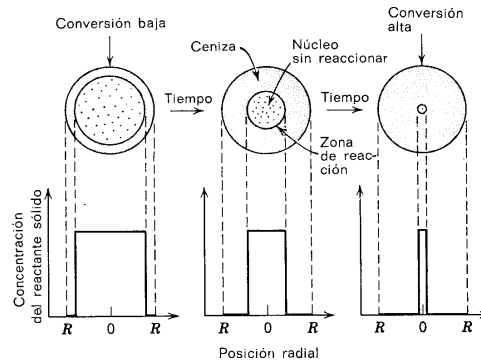


Figura 3.1. Esquema del modelo cinético de núcleo decreciente (MND) o de núcleo sin reaccionar [Levenspiel, 1981].

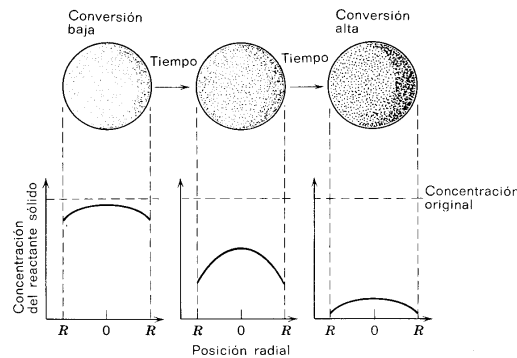


Figura 3.2. Esquema del modelo cinético de conversión progresiva [Levenspiel, 1981].

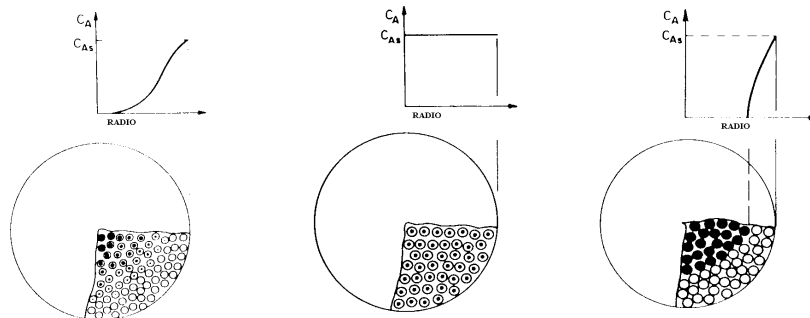


Figura 3.3. Esquema del modelo de gránulo sin superposición: a) velocidad controlada por todas las resistencias (difusión en poros, cinética y en capa de producto), b) controlada por cinética, c) controlada por difusión en poro intergranular [Szekeley, 1976].

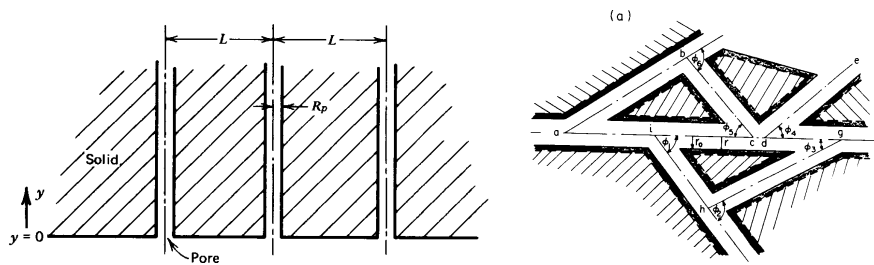


Figura 3.4. Esquema del modelo de poro sin superposición de formas [Froment, 1979] y con superposición [Petersen, 1957].

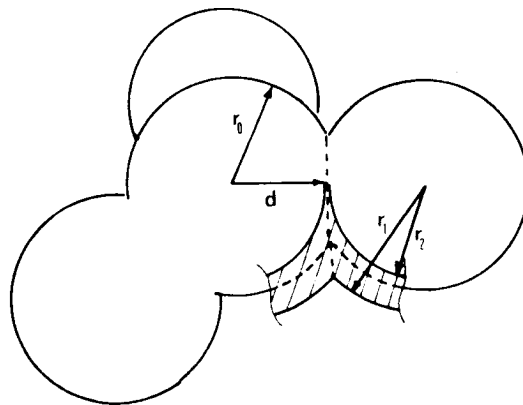


Figura 3.5. Esquema correspondiente a modelo de gránulo con solapamiento [Lindner, 1981]

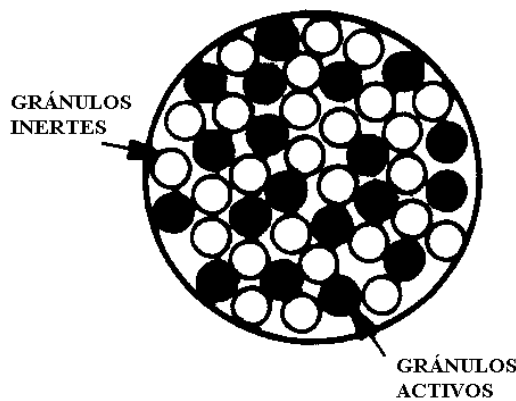


Figura 3.6. Modelo de gránulo con inertes [Ramachandran, 1982].

Los que permiten el solapamiento de formas se han desarrollado últimamente para explicar las variaciones, los máximos, que se producen en las reacciones tales como las de gasificación de carbón, en la que se da una volatilización del sólido, o las de absorción de  $\text{SO}_{2(g)}$  con  $\text{CaO}_{(s)}$ , en la que los poros de esta última especie van disminuyendo del tamaño, hasta obturarse, impidiendo la total conversión o aprovechamiento del sólido. Han dado buen resultado en estos casos, por lo que se están extendiendo a todos aquellas reacciones gas-sólido en las que se da deposición de producto sólido.

Los modelos de gránulo han sido muy estudiados para modelizar cambios estructurales en medios porosos que reaccionan con una mezcla gaseosa. En modelos de estructura de grano, la fase sólida del

medio poroso se visualiza como una matriz densa de gránulos sólidos de alguna forma geométrica (usualmente con forma cilíndrica, esférica o de plato), la cuál no está superpuesta, y que reacciona según el modelo MND.

Szekeley y colaboradores [Szekeley, 1976] realizaron un completo trabajo en la aplicación del modelo de grano en el estudio de reacciones gas-sólido con producto sólido utilizando diferentes expresiones cinéticas.

Cuando los modelos de gránulo se aplican a reacciones gas-sólido con producto sólido, se asume que el gránulo de reactante sólido decreciente está envuelto en una capa de producto sólido de espesor uniforme. Los modelos de gránulo superpuesto se desarrollaron para reacciones gas-sólido con producto sólido [Lindner, 1981], e inicialmente se les denominaba de 'sólido sinterizado'. El desarrollo de los modelos está basado en la suposición de que tanto las superficies de poro (superficies en contacto con el gas, con el hueco), como las superficies de reacción (las que separan la capa de cenizas o producto de reacción del reactante sólido no reaccionado, según la visión propuesta por el modelo de núcleo decreciente o de núcleo sin reaccionar (MND) y que sigue considerándose válida para los gránulos que componen la partícula o pellet), se pueden representar por dos poblaciones de gránulos superpuestos (las formadas por las zonas externas y las internas de los gránulos) que comparten los mismos centros (gránulos en forma de esfera), los mismos ejes longitudinales (cilindros) o planos (los que tienen forma de plato) de simetría.

Estos modelos se aplicaron inicialmente a la sulfatación con  $\text{SO}_2$  de  $\text{CaO}$  calcinado [Kakaras, 1995]. Los resultados obtenidos revelan una fuerte dependencia sobre la reactividad global del sólido poroso de la superposición de los gránulos y del tipo de distribución del tamaño de grano. La comparación de los resultados con las predicciones de los modelos de poro aleatorio mostró que, en general, las estructuras capilares tienen mayores reactividades que los propios gránulos.

La mayoría de modelos presentados en bibliografía y utilizados para analizar la reactividad y la evolución de datos de reacciones gas-sólido consideran poblaciones de gránulos no superpuestos de tamaño uniforme. Szekeley y Porpster [Szekeley, 1975] presentaron modelos estructurales que contemplaban distribuciones de tamaño de gránulo. Dichos autores hicieron un extenso cálculo computacional probando varias distribuciones de tamaño, las cuáles se vio tenían una marcada influencia en el comportamiento conversión-tiempo de las reacciones gas-sólido. Específicamente se encontró que había grandes diferencias en los resultados al considerar distribuciones de tamaño frente a considerar únicamente un tamaño promedio en modelos de grano uniforme.

Como se asume que cada grano reacciona independientemente, el modelo de grano predice una disminución progresiva de la superficie de reacción. Para un número de sistemas gas-sólido esto contradice la evidencia experimental que sugiere un máximo en la superficie de reacción con la conversión. Lindner y Simonsson [Lindner, 1981] mostraron que este inconveniente de los modelos de gránulos puede ser obviado si se permite que los gránulos se superpongan o 'sintericen' (figura 3.5). Un sistema de cilindros de longitud infinita de igual radio, e intersecciones aleatorias, y un agregado de esferas truncadas de tamaño también uniforme, se utilizó por los anteriores autores para modelizar cambios en reacciones gas-sólido con producto sólido. La noción de modelos de gránulo con superposición fue también estudiado por Sotirchos [Sotirchos, 1987], que mostró que el análisis de Avrami [Avrami, 1940] de reacciones de transformación de fase, puede ser utilizado para derivar expresiones analíticas o semianalíticas para las propiedades estructurales de medios porosos, cuya fase sólida está representada por una población de gránulos superpuestos de tamaño uniforme o con una distribución de tamaño. Estas expresiones se utilizaron en las reacciones de gasificación de sólidos porosos.

Después del inicio de la reacción, en que empieza a aparecer el producto sólido, el sólido poroso se caracteriza esencialmente por una estructura de tres fases descrita por dos superficies móviles, figura 3.4, la interfase reactante sólido-capas de producto y la superficie que configura los poros. Aunque la distancia de difusión en la capa de producto es considerablemente menor que la escala de difusión en la estructura porosa, el valor de la difusividad en la capa de sólido es considerablemente menor, en algunos órdenes de magnitud. Por ello pueden existir gradientes de concentración significativos en esta capa, incluso sin haber gradientes en la fase gas. Bajo tales condiciones, la concentración del reactante gas en la interfase de reacción no es uniforme, y gránulos de diferente tamaño puede exhibir velocidades de reacción

diferentes. Se puede complicar adicionalmente el proceso si el producto sólido ocupa más volumen que la cantidad equivalente de reactante sólido, pudiendo aparecer obstrucción de poros.

Adicionalmente a los diferentes modelos de gránulo, varios modelos de poro han aparecido para reacciones gas-sólido con producto sólido [Bathia 1983, 1985]. Los modelos de poro representan el espacio vacío de las partículas sólidas por una población de cilindros usualmente capilares. Una clase general de modelos para poro aleatorio se realizó por el grupo de Sotirchos [Sotirchos 1985, 1987] para su utilización cuando el control es cinético o de la difusión en la capa de producto. Los modelos toman en consideración los efectos de la superposición de los poros sobre el flujo en la capa de producto y sobre la evolución de las superficies de reacción y de poros, y pueden describir casi todos los fenómenos que se dan en reacciones gas-sólido con formación de producto sólido incluyendo la formación de espacio de poro inaccesible.

En este estudio se presentan modelos de gránulo superpuesto para reacciones gas sólido con producto sólido. Las ecuaciones son lo suficientemente generales para, con unas modificaciones mínimas, poder ser aplicado a cualquier población de gránulos superpuestos.

En esta tesis se han desarrollado algoritmos para la resolución numérica de cualquiera de las posibilidades que se deseen resolver, aplicando posteriormente las que se ha considerado más apropiadas. En lo que sigue se explican las bases de los modelos y las simplificaciones que conducen de uno a otro, es decir se desarrollan los modelos más completos, con los que se pueden obtener todos los apuntados en los párrafos anteriores.

El modelo más completo es el de formas de tamaño distribuido con inertes y superposición, no estudiado hasta ahora, que se desarrolla a continuación.

### 3.2.1. REACCIÓN EN UNA PARTÍCULA DE SÓLIDO (PELLET).

El balance de masa de gas, para una partícula esférica, en coordenadas esféricas es:

$$\frac{\partial(\varepsilon_p C_p)}{\partial t} = D_e \nabla^2 C_p - R_v \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon_p C_p)}{\partial t} = \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e r^s \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - R_v \quad (3.4)$$

la velocidad de reacción  $R_v$  se puede expresar, para reacciones de primer orden como:

$$R_v = k_v(X)C_p \quad (3.5)$$

es el producto de un coeficiente cinético volumétrico  $k_v$  (unidades:  $s^{-1}$ ), por una concentración de reactante gas en los poros del pellet,  $C_p$ .

La concentración  $C_p$  varía radialmente, por lo que se ha de evaluar esta velocidad de reacción en cada punto de la partícula de sólido, donde también se ha de obtener el coeficiente cinético  $k_v(X)$ , función de la conversión del sólido.

Para facilitar la resolución de balance de materia del gas en el interior del pellet, se puede suponer que el perfil de concentraciones en su interior se establece rápidamente, comparado con la variación en la conversión del sólido, mucho más lenta. Es decir se tendría estado pseudoestacionario, con lo que la ecuación del gas queda:

$$0 = \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e r^s \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - R_v = \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e r^s \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - k_v(X)C_p \quad (3.6)$$

y para el reactante sólido:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = b \frac{\eta_s k_v(X)C_p}{(1 - \varepsilon_0)} \quad (3.7)$$

donde  $\eta_s$  es el volumen molar de reactante sólido sin poros,  $m^3/mol$ .

Ambas ecuaciones se han de resolver simultáneamente.

El coeficiente cinético depende de la conversión. Para el modelo de reacción gas-sólido elegido, que tiene en cuenta la evolución de la estructura del sólido con el transcurso de la reacción, se ha de evaluar este coeficiente de una forma adecuada. Se ha de obtener el valor de  $k_v(X)$  teniendo en cuenta que en la partícula de sólido (pellet) se da toda una gama de valores de conversión  $X$ , por lo que el valor de  $k_v(X)$  es un valor ponderado. Para ello se expresa la ecuación cinética en función de la superficie de reacción del frente de reacción, y de un coeficiente cinético superficial intrínseco:

$$R_v = k_v(X)C_p = \int k_s C_r dS \quad (3.8)$$

el valor de esta integral varía con la conversión global del sólido. La superficie del frente de reacción  $dS$ , se define por unidad de volumen de sólido.

### 3.2.2. EVOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL SÓLIDO.

Se utilizan los modelos de poro y de gránulo con superposición [Sotirchos 1985, 1987]. Son los más completos en reacciones gas-sólido con o sin producto sólido, como se ha visto en el apartado anterior. Los modelos de poro aleatorio consideran que el espacio inicial de poros del sólido sin reaccionar se pueden describir como una población de capilares de tamaño uniforme o no, aleatoriamente distribuidos en el espacio tridimensional. Para el modelo de poro, la población de cilindros se describe por la función de densidad  $l_0(R_0)$ , en la que  $l_0(R_0)dR_0$  es la longitud de ejes de poro por unidad de volumen pertenecientes a capilares en la gama de tamaños de  $[R_0, R_0+dR_0]$ . Para una distribución discreta de tamaños:  $R_{01}, R_{02}, R_{03}, \dots, R_{0N}$ , se puede obtener la longitud de poro mediante:

$$l_{0i} = \frac{1}{\pi R_{0i}^2} \ln \left[ \frac{1 - \sum_{j=i+1}^N \varepsilon_{0j}}{1 - \sum_{j=i}^N \varepsilon_{0j}} \right] \quad (3.9)$$

ecuación que se obtiene de la expresión que relaciona el volumen extendido con la porosidad:

$$1 - \varepsilon = e^{-V_{ext}} \quad (3.10)$$

Para dos tamaños de poro consecutivos, teniendo en cuenta que el volumen extendido (sin contar con las superposiciones entre poros) por unidad de volumen es:

$$V_{ext\ 0i} = \pi R_{0i}^2 l_{0i} = \ln \left( 1 - \sum_{j=i}^N \varepsilon_{0i} \right) - \ln \left( 1 - \sum_{j=i+1}^N \varepsilon_{0i} \right) \quad (3.11)$$

Para el modelo de gránulo distribuido con superposición, se obtiene una expresión semejante, pero en este caso, el volumen extendido corresponde al sólido [Sotirchos, 87], por lo que la ecuación de partida es:

$$1 - \phi = e^{-V_{ext}} \quad (3.12)$$

$$V_{ext\ 0i} = n_{0i} \frac{4}{3} \pi R_{0i}^3 = \ln \left( 1 - \sum_{j=i}^N \phi_{0i} \right) - \ln \left( 1 - \sum_{j=i+1}^N \phi_{0i} \right) \quad (3.13)$$

$$n_{0i} = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R_{0i}^3} \ln \left[ \frac{1 - \sum_{j=i+1}^N \phi_{0j}}{1 - \sum_{j=i}^N \phi_{0j}} \right] \quad (3.14)$$

generalizando para otros tipos de gránulos, no sólo gránulos esféricos como en este caso, mediante el uso de los factores de forma y factores geométricos: s, f (Tabla 3.1)

Tabla 3.1. Factores de forma y geométricos para diversos tipos de gránulos.

	Factor de forma: s	Factor geométrico: f	Dimensión característica
Gránulo tipo pastilla (slab)	0	2 A	Espesor/2
Gránulo cilíndrico	1	$\pi L$	R
Gránulo esférico	2	$4 \pi / 3$	R

se obtiene la siguiente expresión general:

$$n_{0i} = \frac{1}{fR_{oi}^{s+1}} \ln \left[ \frac{1 - \sum_{j=i+1}^N \phi_{oj}}{1 - \sum_{j=i}^N \phi_{oj}} \right] \quad (3.15)$$

$\phi_{0j}$  es la fracción de volumen de fase sólida que pertenece a gránulos de tamaño  $R_{0j}$  incluyendo la superposición con otros gránulos.

Se definen dos radios para la evolución de la estructura sólida con el transcurso de la reacción:  $R_p$ ,  $R_r$ , con las variables:  $q_p$ ,  $q_r$ ,

$$\begin{aligned} R_{pi} &= R_{0i} + q_p \\ R_{ri} &= R_{0i} + q_r \end{aligned} \quad (3.16)$$

utilizando estos radios se pueden definir las superficies y porosidades de poro y de frente de reacción de la tabla 3.2:

Tabla 3.2. Expresiones de superficies y porosidades del frente de reacción.

	Modelo de poro	Modelo de gránulo
Superficie	$S_{(r,p)i} = 2\pi(1 - \varepsilon_{(r,p)i})R_{(r,p)i}l_{0i}$	$S_{(r,p)i} = (s + 1)f\varepsilon_{(r,p)i}R_{(r,p)i}^s n_{0i}$
Porosidad	$\varepsilon_{(r,p)} = 1 - \exp\left(-\pi \sum_{i=1}^N R_{(r,p)i}^2 l_{0i}\right)$	$\varepsilon_{(r,p)} = \exp\left(-f \sum_{i=1}^N R_{(r,p)i}^{s+1} n_{0i}\right)$

La superficie total de poro o de reacción por unidad de volumen es:

$$S_{(r,p)} = \sum_{i=1}^N \sigma_{(r,p)i} \quad (3.17)$$

Para obtener la concentración  $C_r$  de gas reactante, así como la superficie de reacción del sólido (frente de reacción), se plantea un balance local de este reactante gas a través de la capa de producto sólido ya reaccionado, hasta alcanzar la superficie donde reacciona con el sólido:

$$\frac{\partial}{\partial R} \left[ S D_p \frac{\partial C}{\partial R} \right] = 0 \quad (3.18)$$

que puede integrarse con las condiciones de contorno siguientes:

1- La concentración en la superficie del poro es  $C_p$  :

$$\text{para } R=R_p, \quad C=C_p \quad (3.19)$$

2- Lo que alcanza la superficie de reacción es igual a lo que reacciona en ella. Es decir se supone también aquí estado pseudoestacionario:

$$\text{Para } R=R_r, \quad -D_p \frac{\partial C}{\partial R} = k_s C \quad (3.20)$$



Integrando una vez:

$$S D_p \frac{\partial C}{\partial R} = cte_1 \quad (3.21)$$

aplicando la segunda condición de contorno:

$$cte_1 = -S_r k_s C_r \quad (3.22)$$

sustituyendo  $cte_1$ , integrando de nuevo, y aplicando la primera condición de contorno:

$$dC = -\frac{S_r k_s C_r}{D_p} \frac{dR}{S} \quad (3.23)$$

$$C = -\frac{S_r k_s C_r}{D_p} \int_{R_p}^R \frac{dR}{S} + cte_2 \quad (3.24)$$

$$C = C_p - \frac{S_r k_s C_r}{D_p} \int_{R_p}^R \frac{dR}{S} \quad (3.25)$$

Para  $R=R_r$ , se tiene que  $C=C_r$ :

$$C_r = C_p - \frac{S_r k_s C_r}{D_p} \int_{R_p}^{R_r} \frac{dR}{S} \quad (3.26)$$

de donde se obtiene la concentración en la superficie o frente de reacción, en función de la existente en el poro:

$$C_r = \frac{C_p}{1 + \frac{S_r k_s}{D_p} \int_{R_p}^{R_r} \frac{dR}{S}} \quad (3.27)$$

La ecuación cinética queda ahora, sustituyendo este valor de  $C_r$ :

$$R_v = k_v(X)C_p = k_s \int C_r dS_r = \frac{C_p S_r(X)}{1 + \frac{S_r(X)k_s}{D_p} \int_{R_p}^{R_r} \frac{dR}{S}} \quad (3.28)$$

La relación entre los coeficientes cinéticos superficial (intrínseco) y volumétrico, es:

$$k_v(X) = k_s \frac{S_r(X)}{1 + \frac{S_r(X)k_s}{D_p} \int_{R_p}^{R_r} \frac{dR}{S}} \quad (3.29)$$

Si se supone concentración unitaria en los poros de la estructura, se puede resolver esta parte independientemente de la resolución de todo el pellet. Se obtiene la función  $k_v(X)$  desde  $X=0$ , hasta  $X=X_{\max}$ , es decir el coeficiente cinético medio referido a volumen, suponiendo una concentración unitaria, y estos valores pueden utilizarse para la resolución posterior de las ecuaciones del balance de sólido y gas en el pellet de sólido.

### 3.2.3. DIFUSIVIDAD EN LOS POROS DE LA ESTRUCTURA.

Al igual que este coeficiente cinético, se obtiene asimismo el valor de la difusividad efectiva del reactante a través de los poros del sólido conforme avanza la reacción:  $D_e(X)$ .

La difusividad para un gas a través de un medio poroso, se puede tomar [Szekely 1976]:

$$D_e = D_A \frac{\varepsilon}{\eta} \quad (3.30)$$

$\eta$  es la tortuosidad, cuyo valor está entre 1 y 10. Para un sistema discreto de poros, se tiene:

$$D_e = \frac{1}{\eta} \sum_{i=m}^N D_A(R_{pi}) \varepsilon_{pi} \quad (3.31)$$

donde  $m$  es el poro más pequeño no obturado, y  $\varepsilon_{pi}$  es la fracción de volumen de poros de tamaño  $R_{pi}$ :

$$\varepsilon_{pi} = \exp\left(-\pi \sum_{j=i+1}^N l_{0j} R_{pj}^2\right) - \exp\left(-\pi \sum_{j=i}^N l_{0j} R_{pj}^2\right) \quad (3.32)$$

Para una estructura de gránulos, la difusividad efectiva se calcula obteniendo el radio promedio de los poros con la expresión:

$$R_p = \frac{2\varepsilon_p}{S_p} \quad (3.33)$$

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\eta} D_A(R_p) \quad (3.34)$$

### 3.2.4. RESOLUCIÓN SECUENCIAL DE LOS MODELOS ESTRUCTURA Y PARTÍCULA.

Si se prescinde del efecto de la temperatura, es decir se supone que la partícula se mantiene en estado isotérmico, la evolución de la estructura del sólido a lo largo de la reacción, hasta conversión completa, o hasta la completa oclusión de los poros, es un proceso acumulativo. Es decir se obtiene el mismo resultado para dos concentraciones diferentes que actúen en intervalos de tiempo tales que cumplan la igualdad:

$$C' \Delta t' = C \Delta t \quad (3.35)$$

o expresado en forma integral, con una equivalencia de tiempos:

$$t' = \frac{1}{C'} \int_0^t C dt \quad (3.36)$$

Dudukovic [Dudukovic, 1976], Fue el primero en plantear este tipo de resolución, utilizaba un tiempo equivalente, que definía :

$$t_e = \int_0^t C dt \quad (3.37)$$

Por tanto, se plantea la resolución de modo secuencial, primero se calcula numéricamente el coeficiente cinético para cada valor de conversión del sólido, así como la difusividad. Estos pares de valores se utilizan posteriormente en la resolución de los balances de materia para la partícula completa de sólido. Con estos dos pasos se resuelve el tema de la reacción de una sola partícula de sólido.

### 3.2.5. OTROS MODELOS DE REACCIÓN GAS-SÓLIDO.

Son cronológicamente anteriores, más simples. No calculan la evolución de la estructura del sólido a lo largo de la reacción, y por tanto sólo necesitan un único balance de materia, el de la partícula completa.

Por orden de complejidad serían los de núcleo sin reaccionar (MND) o de conversión progresiva, y los de gránulo sin superposición.

*Núcleo sin reaccionar o de conversión progresiva.*

Desarrollado por Yagi y Kunii [Levenspiel, 1981]. Para partículas sin poros. Supone que el tiempo total de reacción de una partícula es la suma de los tiempos necesarios para cada uno de los tres procesos siguientes (en serie):

- Transferencia de reactante gas desde el seno del mismo hasta la superficie de la partícula.
- Difusión del reactante gas desde la superficie hasta el punto de reacción.
- Reacción química.

$$R_v = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_A S}{\frac{1}{k_g} + \frac{R(R-r_c)}{r_c D_e} + \frac{R^2}{r_c^2 k_s}} \quad (3.38)$$

en este caso la superficie S se refiere a la superficie exterior de la partícula esférica, no a la del frente de reacción.

Otra consideración es que la difusividad  $D_e$  empleada en este modelo, no tiene nada que ver con la difusividad del modelo anterior, pues engloba dos tipos de transporte, el que hay a través de los poros del sólido, y el existente en la capa de ceniza. Es ampliamente utilizado.

*Modelo de gránulo sin superposición.*

En éste vuelven a aparecer los dos tipos de difusividades, en poros y en la capa de producto sólido que el gas ha de atravesar hasta llegar a la superficie de reacción:

Se postula que el tiempo necesario para alcanzar una determinada conversión es la suma de los necesarios con resistencia puramente cinética, difusiva intergranular, o difusiva intragranular:

$$\frac{k_s C_A A_g}{F_g V_g} t = g_{F_g}(X) + \left[ \frac{(1-\varepsilon) k_s C_s F_p \frac{A_g}{V_g F_g}}{2D_{ep} \left( \frac{A_p}{V_p} \right)^2} p_{F_p}(X) + \frac{k_s C_s}{2D_{eg} \frac{A_g}{V_g}} p_{F_g}(X) \right] \quad (3.39)$$

Esta ecuación es una aproximación. Hay posibilidad de utilizarla para partículas de tipo esférico, pastilla o cilindro. También los gránulos pueden ser de cualquiera de los tres tipos. Para definirlos se utilizan los factores de forma  $F_p$  y  $F_g$ , para partícula y gránulo respectivamente, y que toman los valores: 1 para pastillas (slabs), 2 para cilindros, y 3 para esferas. Hay tres funciones geométricas, cuyos valores son:

$$g_{F_g}(X) = 1 - (1 - X)^{1/F_g} \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \text{slabs} \rightarrow F_p \quad o' \quad F_g = 1 &\Rightarrow p_{F_p} = p_{F_g} = X^2 \\ \text{cilindros} \rightarrow F_p \quad o' \quad F_g = 2 &\Rightarrow p_{F_p} = p_{F_g} = X + (1 - X) \ln(1 - X) \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\text{esferas} \rightarrow F_p \quad o' \quad F_g = 3 \Rightarrow p_{F_p} = p_{F_g} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$$

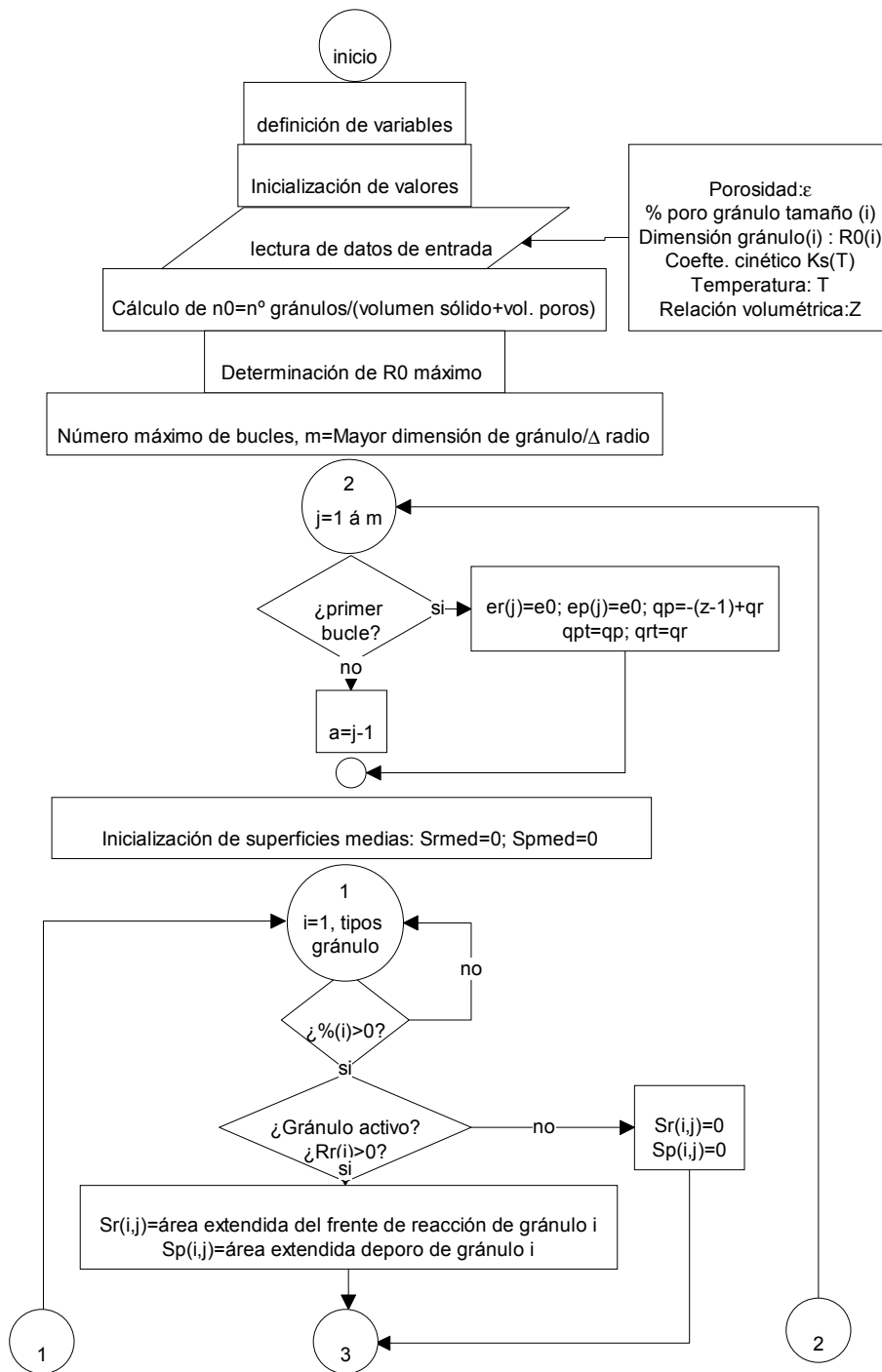
Este modelo de Szekeley [Szekeley, 1976] supone un avance respecto al de núcleo sin reaccionar, por cuanto es aplicable a partículas porosas, de ahí que se utilicen las dos difusividades: en poros, y a través de la capa de sólido reaccionado que recubre los gránulos individuales. Éstos gránulos reaccionan de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar.

Las limitaciones de aplicación de este modelo se dan por ejemplo cuando el volumen de producto sólido es superior al del reactante, con lo que varía la porosidad con la conversión del sólido, pudiendo llegar a la oclusión total de los poros y con ello de la posibilidad de alcanzar la conversión completa. Esto no se podría obtener con este modelo. Por otro lado cuando la superficie de reacción aumenta durante el transcurso de la misma, produciéndose un máximo en la velocidad de reacción, tampoco se puede modelizar.

### 3.3. ALGORITMOS DE RESOLUCIÓN DEL MODELO DE PORO O GRÁNULO DISTRIBUIDO.

La resolución de las ecuaciones de balance de materia de gas y sólido, teniendo en cuenta todas las posibilidades remarcadas, sólo es posible mediante la implementación en un algoritmo de cálculo numérico. Los diagramas de flujo para los tipos de gránulo distribuido, y de poro distribuido se presentan a continuación en la figura 3.7.

Estos algoritmos, implementados en programas FORTRAN, permiten calcular la evolución de la estructura del sólido con el avance de la reacción, evaluando para cada valor de conversión del reactante sólido, el área superficial de poro  $S_{sp}(X)$ , y de frente de reacción,  $S_{sr}(X)$ , la porosidad  $\varepsilon(X)$ , la difusividad del reactante gas en los poros del material  $D_e(X)$ , y el coeficiente cinético  $k_v(X)$ .



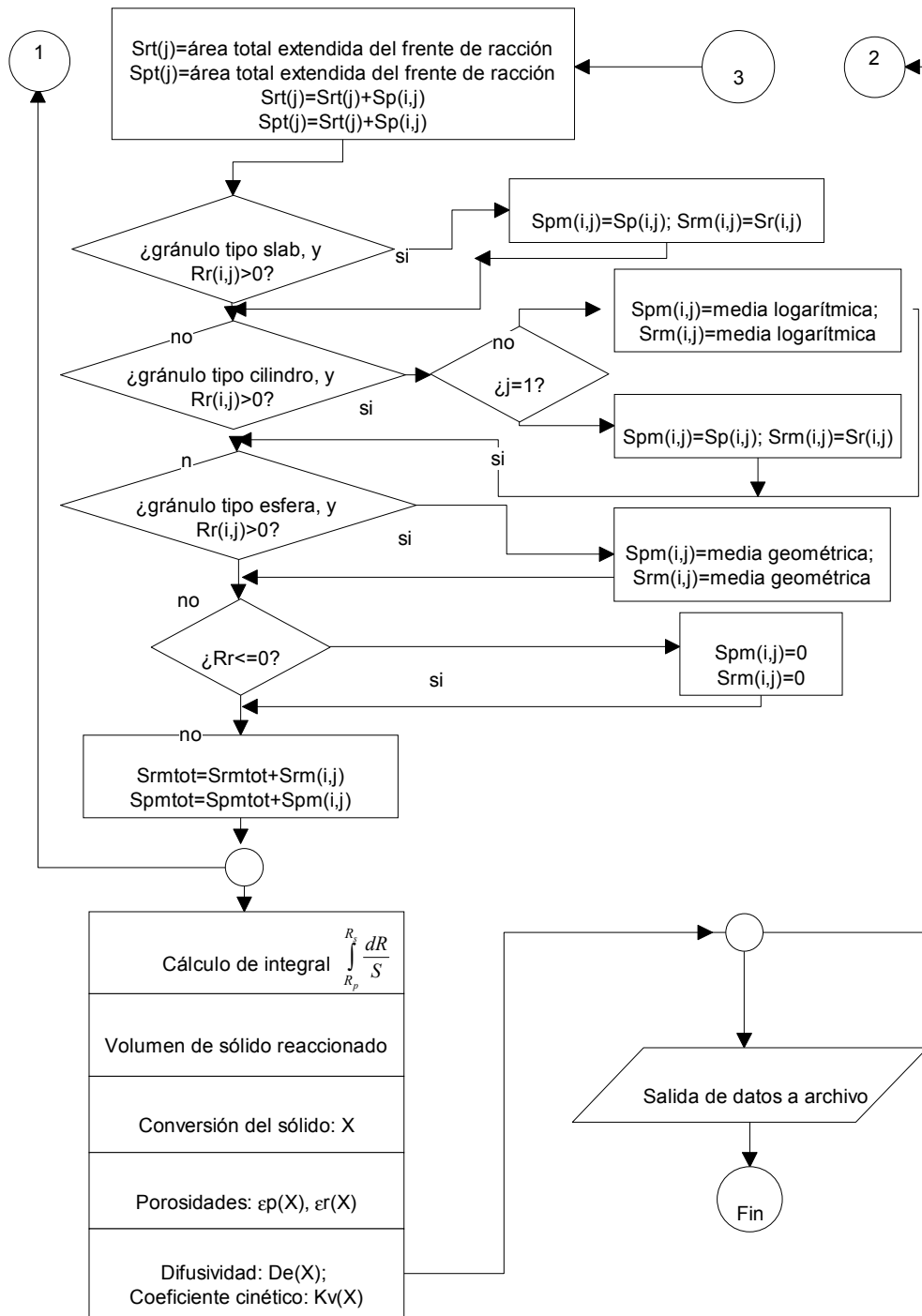
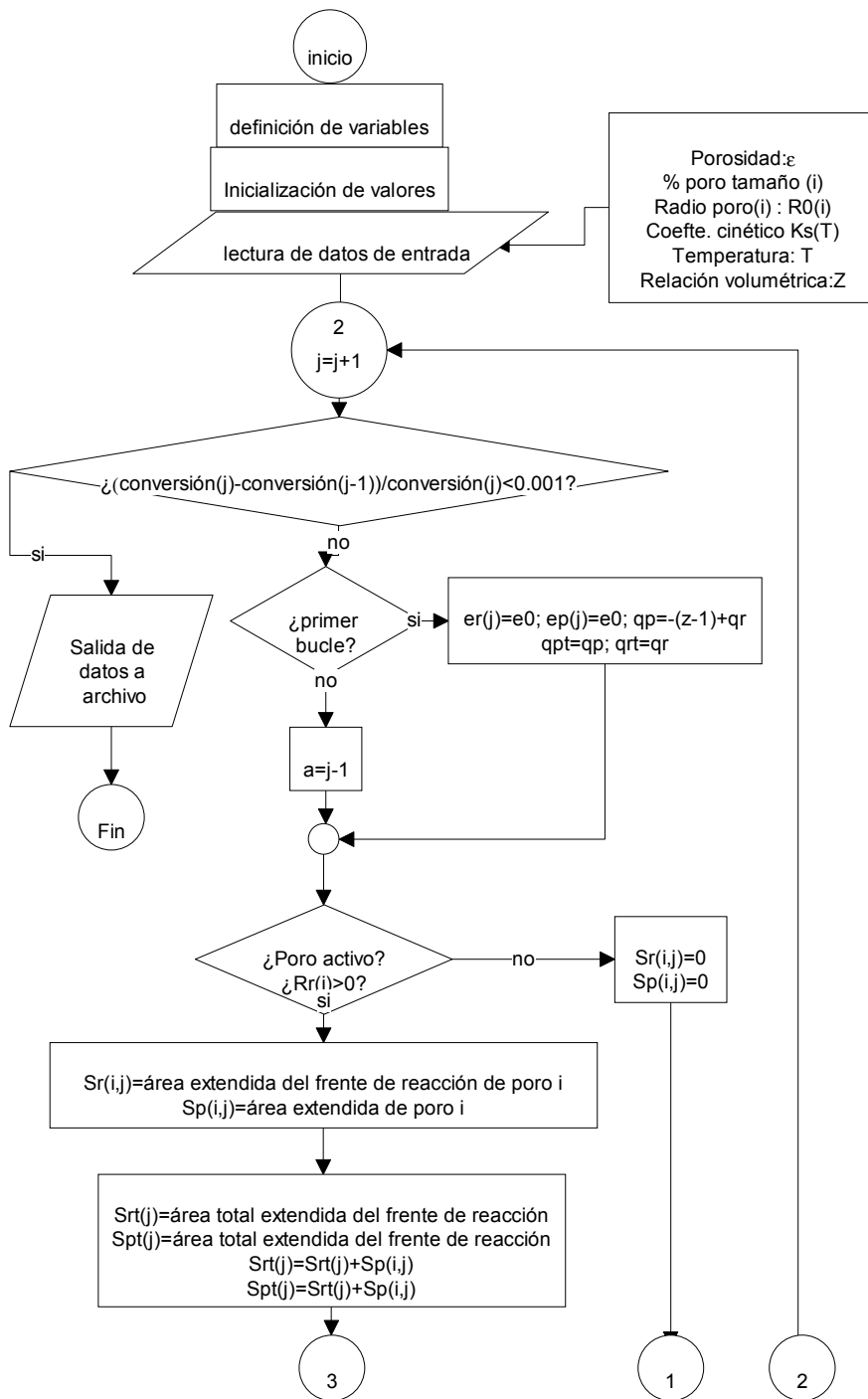


Figura 3.7.a. Algoritmo de resolución de la evolución estructural en el sólido con el modelo de gránulo distribuido.



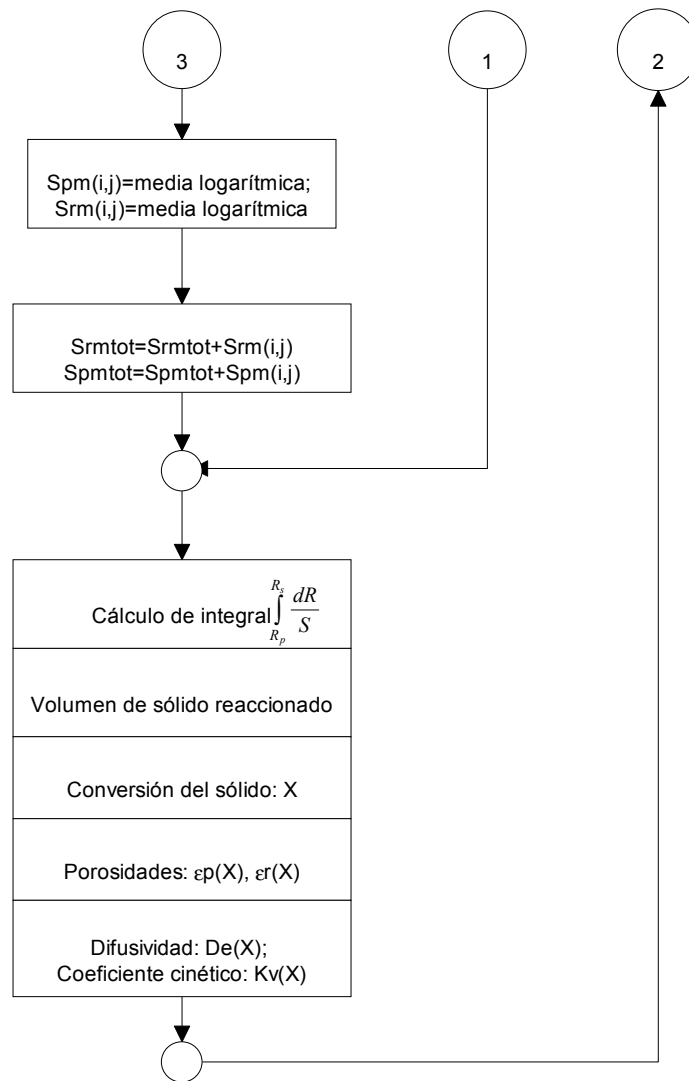


Figura 3.7.b. Algoritmo de resolución de la evolución estructural en el sólido con el modelo de poro distribuido.



### 3.4. RESOLUCIÓN DE MODELO DE PARTÍCULA O PELLET.

Una vez se han obtenido resultados de evolución de la estructura del sólido con la reacción, de difusividad del gas, y del valor de la velocidad de reacción, se ha de resolver para obtener para una partícula de sólido, cuál es la velocidad en función de la conversión global de la misma. Para ello se resuelve los balances de materia de gas y sólido, cuyas ecuaciones son:

Para el gas (simetría esférica):

$$\frac{\partial(\epsilon_p C_g)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 De \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) - k(X)C_g \quad (3.42)$$

y, para sólido:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{C_{s0}} b k(X)C_g \quad (3.43)$$

siendo:

$$C_{s0} = \frac{(1 - \epsilon_{p0})}{v_s} C_g \quad (3.44)$$

Se supone isothermicidad en el interior del pellet.

#### 3.4.1. RESOLUCIÓN NUMÉRICA.

Se ha solucionado utilizando dos métodos numéricos. Explícito e implícito. Se han desarrollado subrutinas propias porque las diferentes librerías matemáticas comerciales existentes, tales como la librería IMSL, que incluyen las rutinas de resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales: MOLCH y DMOLCH (simple y doble precisión), se han mostrado no aptas para este caso.

#### 3.4.2. MÉTODO EXPLÍCITO.

La ecuación del balance de masa del gas se puede transformar para facilitar su tratamiento según:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 De \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial(\epsilon_p C_g)}{\partial t} + r^2 k(X)C_g \quad (3.45)$$

$$r^2 De \frac{\partial C_g}{\partial r} = \int_0^R \left( r^2 \frac{\partial(\epsilon_p C_g)}{\partial t} + r^2 k(X)C_g \right) dr \quad (3.46)$$

que, con diferencias finitas, dividiendo la partícula esférica en sucesivas capas concéntricas o nodos, queda:

nodo central (nodo 1):

$$r_1^2 De_{1,i} \frac{C_{g2,i} - C_{g1,i}}{\Delta r} = \frac{r_1^3}{3} \left( \varepsilon_{p1,i} \frac{C_{g1,i+1} - C_{g1,i}}{\Delta t} + k(X_{1,i})C_{g1,i} \right) \quad (3.47)$$

en el que el primer término corresponde a difusión desde el nodo que envuelve a este nodo, nodo 2, el segundo a acumulación y el tercero a reacción.

odos 2 a n-1:

$$r_j^2 De_{j,i} \frac{C_{gj+1,i} - C_{gj,i}}{\Delta r} = r_{j-1}^2 De_{j-1,i} \frac{C_{gj,i} - C_{gj-1,i}}{\Delta r} + \left( \frac{r_j^3 - r_{j-1}^3}{3} \right) \left( \varepsilon_{pj,i} \frac{C_{gj,i+1} - C_{gj,i}}{\Delta t} + k(X_{j,i})C_{gj,i} \right) \quad (3.48)$$

nodo exterior, n:

$$r_n^2 k_g (C_{ext} - C_{gn,i}) = r_{n-1}^2 De_{n-1,i} \frac{C_{gn,i} - C_{gn-1,i}}{\Delta r} + \left( \frac{r_n^3 - r_{n-1}^3}{3} \right) \left( \varepsilon_{pn,i} \frac{C_{gn,i+1} - C_{gn,i}}{\Delta t} + k(X_{n,i})C_{gn,i} \right) \quad (3.49)$$

siendo:

$k_g$ , coeficiente de transferencia de masa gas exterior a superficie de partícula (m/s).

$C_{g,j,i}$  concentración de gas en los poros del nodo j, en el intervalo de tiempo i.

En el resto de variables el primer subíndice corresponde al número del nodo y el segundo al intervalo de tiempo.

Despejando las concentraciones del intervalo i+1:

nodo interior, 1:

$$C_{g1,i+1} = C_{g1,i} + \left\{ \left( r_1^2 De_{1,i} \frac{C_{g2,i} - C_{g1,i}}{\Delta r} \right) \frac{1}{\left( \frac{r_1^3}{3} \right)} - k(X_{1,i})C_{g1,i} \right\} \frac{\Delta t}{\varepsilon_{p1,i}} \quad (3.50)$$

odos intermedios, 2 a n-1:

$$C_{gj,i+1} = C_{gj,i} + \left\{ \left( r_j^2 De_{j,i} \frac{C_{gj+1,i} - C_{gj,i}}{\Delta r} - r_{j-1}^2 De_{j-1,i} \frac{C_{gj,i} - C_{gj-1,i}}{\Delta r} \right) \frac{1}{\left( \frac{r_j^3 - r_{j-1}^3}{3} \right)} - k(X_{j,i})C_{gj,i} \right\} \frac{\Delta t}{\varepsilon_{pj,i}} \quad (3.51)$$

nodo externo:

$$C_{gn,i+1} = C_{gn,i} + \left\{ \left( r_n^2 k_g (C_{ext} - C_{gn,i}) - r_{n-1}^2 De_{n-1,i} \frac{C_{gn,i} - C_{gn-1,i}}{\Delta r} \right) \frac{1}{\left( \frac{r_n^3 - r_{n-1}^3}{3} \right)} - k(X_{n,i}) C_{gn,i} \right\} \frac{\Delta t}{\epsilon_{pn,i}} \quad (3.52)$$

Las ecuaciones para la variación de la conversión en cada nodo:

$$X_{j,i+1} = C_{j,i} + \frac{1}{C_{s0}} bk(X_{j,i}) \Delta t \quad (3.53)$$

Los cálculos realizados se han comprobado utilizando balances de masa en cada uno de los nodos, y balances de masa para toda la partícula. Como se observa en las ecuaciones, para cada uno de los nodos se ha de cumplir que la cantidad de reactante que llega por difusión a un determinado nodo ha de ser igual a lo que se difunde hacia el nodo interior, más lo que se acumula en ese nodo, más lo que reacciona en ese nodo. El balance global para toda la partícula hace que lo que llega a la superficie de la misma ha de ser igual a lo que reacciona en todo el interior de la misma, más lo que se acumula en los poros de su interior.

Se ha escogido el incremento de tiempo mayor que cumple estos balances.

El diagrama de flujo simplificado del programa desarrollado en FORTRAN para la resolución de balances en un pellet de sólido es el de la figura 3.8.

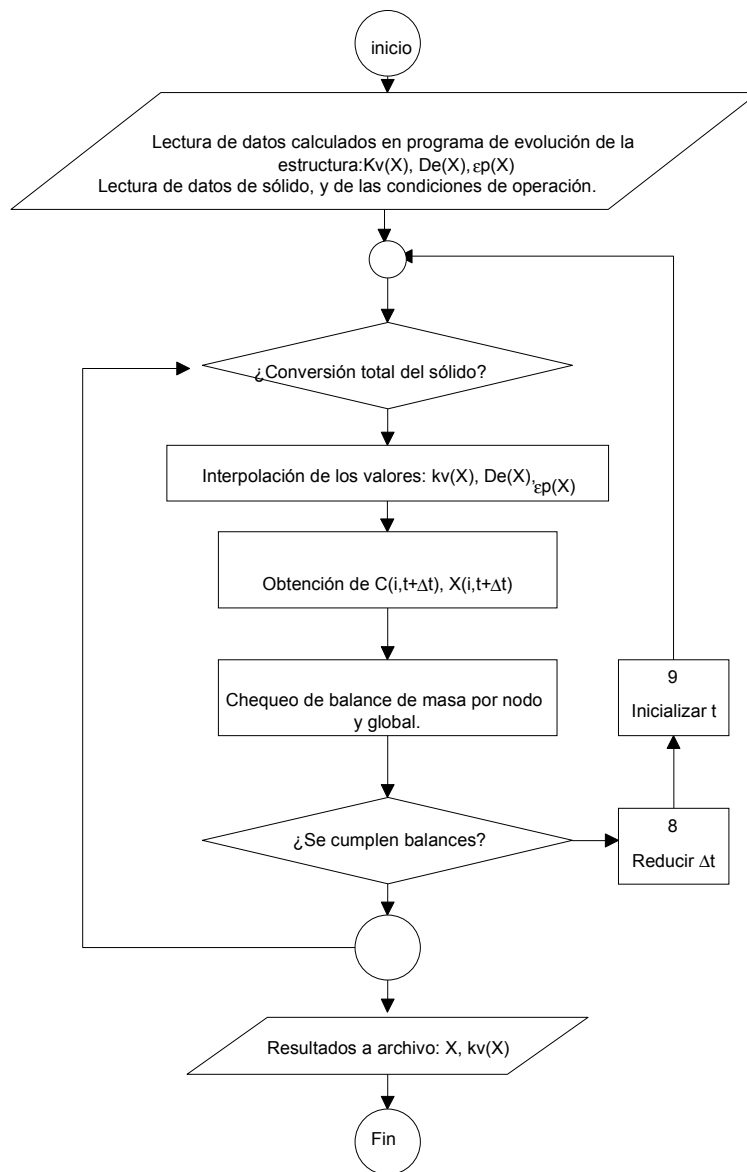


Figura 3.8. Algoritmo simplificado del programa de resolución de ecuaciones en pellet de sólido.

### 3.4.3. MÉTODO IMPLÍCITO.

Se ha supuesto estado cuasi-estacionario para resolver el sistema. Se supone que la variación de concentración en el interior del pellet es muy lenta comparada con la variación de conversión, es decir que se alcanza muy rápidamente el perfil de concentraciones en el interior de la partícula, y ésta se mantiene con una variación muy lenta comparada con la conversión.

Entonces se puede considerar el sistema como:

gas:

$$0 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 De \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) - k(X) C_g \quad (3.54)$$

sólido:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{C_{s0}} bk(X) C_g \quad (3.55)$$

La primera ecuación se puede discretizar considerando una serie de nodos en la partícula. El sistema resultante es lineal y puede resolverse sin mayor dificultad.

El sistema de ecuaciones queda ahora:

nodos 2 á n-1:

$$r_j^2 De_{j,i} \frac{C_{j+1,i} - C_{j,i}}{\Delta r} - r_{j-1}^2 De_{j-1,i} \frac{C_{j,i} - C_{j-1,i}}{\Delta r} - \left( \frac{r_j^3 - r_{j-1}^3}{3} \right) bk_{v,j,i} C_{j,i} = 0 \quad (3.56)$$

agrupando términos:

$$\frac{r_j^3 De_{j,i}}{\Delta r} C_{j+1,i} - \left( \frac{r_j^3 De_{j,i}}{\Delta r} + \frac{r_{j-1}^3 De_{j-1,i}}{\Delta r} + \frac{r_j^3 - r_{j-1}^3}{3} k_{v,j,i} \right) C_{j,i} + \frac{r_{j-1}^2 De_{j-1,i}}{\Delta r} C_{j-1,i} = 0 \quad (3.57)$$

nodo exterior:

$$r_n^2 k_g (C_f - C_{n,i}) - r_{n-1}^2 De_{n-1,i} \frac{C_{n,i} - C_{n-1,i}}{\Delta r} - \frac{r_n^3 - r_{n-1}^3}{3} k_{v,n,i} C_{n,i} = 0 \quad (3.58)$$

agrupando términos:

$$r_n^2 C_f k_g - \left( r_n^2 k_g + \frac{r_{n-1}^3 De_{n-1,i}}{\Delta r} + \frac{r_n^3 - r_{n-1}^3}{3} bk_{v,n,i} \right) C_{n,i} + \frac{r_{n-1}^2 De_{n-1,i}}{\Delta r} C_{n-1,i} = 0 \quad (3.59)$$

nodo central:

$$r_1^2 De_{1,i} \frac{C_{2,i} - C_{1,i}}{\Delta r} - \frac{r_1^2}{3} b k_{v1,i} C_{1,i} = 0 \quad (3.60)$$

y agrupando:

$$\frac{r_1^3 De_{1,i}}{\Delta r} C_{2,i} - \left( \frac{r_1^3 De_{1,i}}{\Delta r} + \frac{r_1^3}{3} b k_{v1,i} \right) C_{1,i} = 0 \quad (3.61)$$

La matriz de coeficientes del sistema de ecuaciones lineales queda para 5 nodos, número que se ha demostrado suficiente para el estudio de una partícula:

$$\left[ \begin{array}{ccccc} \frac{r_1^2 De_{1,i}}{\Delta r} + \frac{r_1^3}{3} k_{v1,i} & \frac{r_1^2 De_{1,i}}{\Delta r} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{r_1^2 De_{1,i}}{\Delta r} & \frac{r_1^2 De_{1,i}}{\Delta r} + \frac{r_2^2 De_{2,i}}{\Delta r} + \frac{r_2^3 - r_1^3}{3} k_{v2,i} & \frac{r_2^2 De_{2,i}}{\Delta r} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{r_2^2 De_{2,i}}{\Delta r} & \frac{r_2^2 De_{2,i}}{\Delta r} + \frac{r_3^2 De_{3,i}}{\Delta r} + \frac{r_3^3 - r_2^3}{3} k_{v3,i} & \frac{r_3^2 De_{3,i}}{\Delta r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{r_3^2 De_{3,i}}{\Delta r} & \frac{r_3^2 De_{3,i}}{\Delta r} + \frac{r_4^2 De_{4,i}}{\Delta r} + \frac{r_4^3 - r_3^3}{3} k_{v4,i} & \frac{r_4^2 De_{4,i}}{\Delta r} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{r_4^2 De_{4,i}}{\Delta r} & r_5^2 k_g + \frac{r_4^2 De_{4,i}}{\Delta r} + \frac{r_5^3 - r_4^3}{3} k_{v5,i} \end{array} \right] \quad (3.62)$$

La matriz de términos independientes queda:

$$\left[ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ r_5^2 b k_g C_f \end{array} \right] \quad (3.63)$$

### 3.5. MODELIZACIÓN DE UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.

Hay varias posibilidades en la modelización de lecho fluidizado de burbujeo (Bubbling Fluidized Bed en su denominación inglesa: BFB). Para incluir todo los aspectos que pueden influir en el sistema se ha planteado un desarrollo que integra el conocimiento presente y conceptos del reactor avanzados.

Se muestra en figura 3.9 un esquema de las diferentes partes de un BFB multietapa.

A continuación se explican las diferentes zonas que se contemplan en este tipo de reactor con vistas a su simulación matemática, para desarrollar posteriormente las ecuaciones en diferencias finitas que componen el modelo del reactor.

Este tipo de contactor para la reacción gas-sólido es sólo una de las posibilidades. Se han realizado también modelos para los tipos de lecho fijo, y lecho móvil.

#### 3.5.1. MODELO FLUIDODINÁMICO.

Las tres partes principales que se han considerado son: la zona de lecho de partículas existente justo sobre el distribuidor horizontal de entrada de gas, la zona de evolución de las burbujas de gas formadas y su ascensión, y la zona con menor densidad de sólido, situada sobre el lecho del mismo (freeboard).

Para posibilitar el funcionamiento de lechos en serie, de manera que el flujo se acerque en su funcionamiento al de pistón, se pueden utilizar diferentes pisos o etapas de reacción, tal como se muestra en la figura siguiente, con gas y sólido en contracorriente:

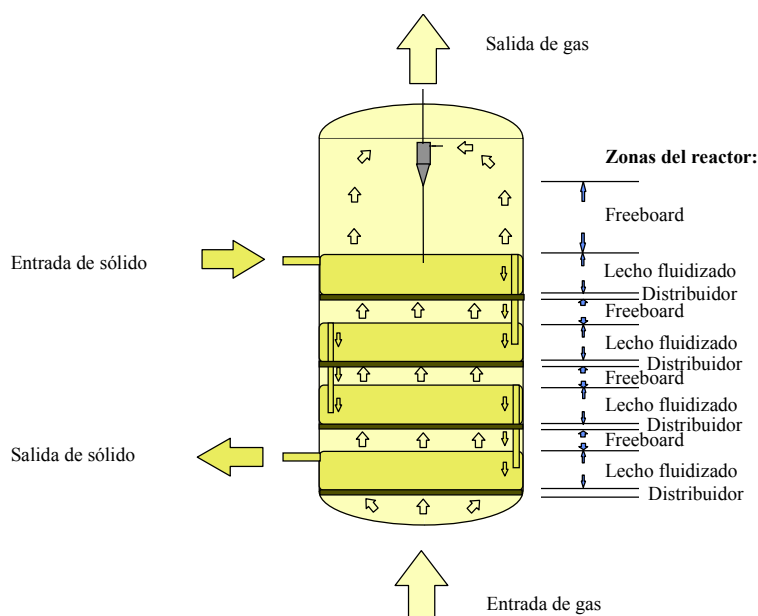


Figura 3.9. Esquema de un reactor de lecho fluidizado multietapa.



### 3.5.2. ZONA DEL DISTRIBUIDOR.

La mayor parte de la conversión de la reacción gas-sólido tiene lugar en la parte inferior del lecho de partículas [Yang 85]. Consecuentemente, la zona del distribuidor se ha considerado por separado para estudiar su influencia en el comportamiento del reactor. La figura 3.10 muestra el modelo que describe el flujo de gas considerado en esta región. La existencia de jets depende del tipo de distribuidor [Yates 84], empleando distribuidores de plato poroso, o constituidos por elementos que obligan al gas a realizar recorridos más o menos laberínticos, se eliminan. Pero al precio de incrementar la pérdida de carga del gas al atravesarlos. En cualquier caso se desarrolla esta zona modelizándola para conseguir un conjunto más completo.

El modelo realiza una separación de flujo entre el jet y la región densa con partículas. El límite de esta zona viene dado por la longitud de penetración del jet, en términos de  $L_j/D_{or}$  [Massimilla 85].

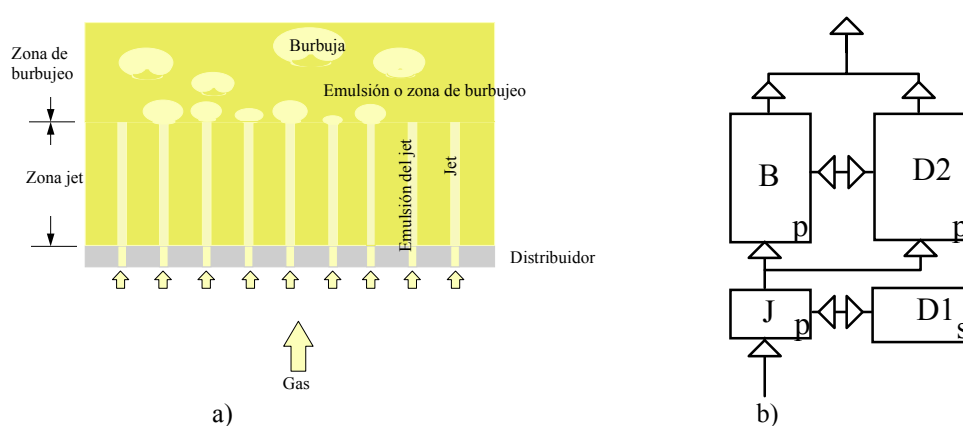


Figura 3.10. Esquema de la región del distribuidor de un BFB.

a) Esquema de la zona jet. b) Flujo de gas en la zona jet.

J=zona jet. B=Fase burbuja. D=Fase densa. p=flujo pistón. s=zona en calma.

Una vez se ha calculado al altura del jet, esta zona se divide entre zona densa o emulsión (la que contiene las partículas de sólido), y zona diluida (el jet).

Para el modelo se han considerado las siguientes hipótesis, de acuerdo a la figura 3.10. b):

- La porosidad en la zona densa es la que corresponde a la mínima velocidad de fluidización ( $e_{mf}$ ).
- La fase diluida está libre de sólido, y cada jet de gas tiene forma cilíndrica con un área transversal igual a la del orificio que origina el jet en el distribuidor.
- El gas del jet tiene una composición radial homogénea, con flujo pistón en dirección axial.
- El sólido en la fase densa se presume en mezcla perfecta debido a la alta turbulencia generada por los jets de gas.
- El coeficiente de transferencia de masa en la región jet se relaciona con el de la zona de burbujeo a través del llamado factor de mejora (enhancement factor) [Massimilla 85]. Se ha tomado un valor inicial de 50 para el mismo.
- La concentración del gas en la fase densa varía axialmente (eje vertical)

### 3.5.3. ZONA DE BURBUJAS.

La zona de burbujeo está descrita matemáticamente teniendo en cuenta una serie de detalles que condicionan su funcionamiento:

- el crecimiento de burbujas.
- la existencia de nubes alrededor de las burbujas.
- la variación de concentración del reactante con la altura en las diferentes fases: emulsión y estela o nube que rodea la burbuja.

Se ha planteado un modelo con tres fases para esta zona, tipo III según la clasificación de Kunii y Levenspiel [Kunii 91], con burbujas de tamaño variable. Se divide el lecho en varios compartimentos o nodos, con una versión que mejora la forma en que lo hicieron Kato y Wen en su 'Bubble Assemblage Model' en el que se permite el crecimiento de la burbuja por coalescencia [Kato 69]. La correlación que describe el crecimiento de la burbuja es el propuesto por Mori y Wen [Mori 75].

Se han considerado dos posibilidades para modelar esta región. Ambas corresponden a modelos de nivel III:

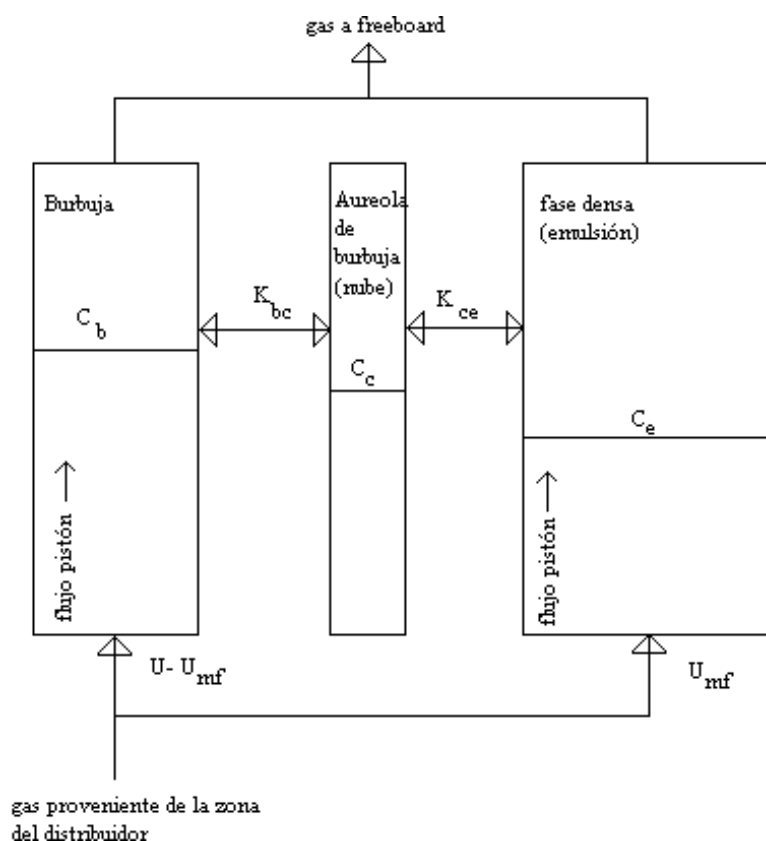


Figura 3.11. Esquema de flujo hidrodinámico en la zona de burbujas.

Se localiza entre la zona jet anterior y el límite superior del lecho de partículas expandido. En los modelos hidrodinámicos clásicos se consideran dos o tres zonas. Primera la subregión asociada con el gas que pasa en forma de burbujas. La segunda, no siempre incluida en los modelos de lecho fluidizado, está asociada con dos zonas densas que rodean a las burbujas: Nube y estela. La tercera está constituida por la fase densa o emulsión.

Estas tres subregiones son la base de la división vertical de la zona de burbujeo, siendo el tamaño de la burbuja el principal parámetro de esta zona. En vez de tomar un valor medio para este tamaño, se ha incorporado al modelo el crecimiento continuo de las misma, junto con el efecto de todas las variables dependientes (velocidad de ascensión, fracción volumétrica, coeficientes de intercambio, etc.)

Se consideran las siguientes hipótesis respecto a esta región:

- La fase diluida (burbujas) está libre de sólido.
- El sólido se considera en mezcla perfecta, debido al movimiento inducido por las burbujas.

### 3.5.4. REGIÓN SOBRE EL LECHO DE PARTÍCULAS (CÁMARA O FREEBOARD).

Otra zona de estudio dentro de los reactores de lecho fluidizado es la parte superior de los mismos, donde se produce no sólo por la separación y recuperación por gravedad de las partículas sólidas elutriadas desde la zona de burbujeo, sino también la reacción adicional del gas con este sólido.

Se ha adoptado el modelo propuesto por Briens y Bergougnou [Briens 86], y según el 'Freeboard-Entrainment Model' propuesto por Kunii y Levenspiel [Kunii 91].

Las variaciones de concentración de sólido se describen mediante leyes exponenciales en función de las características de partículas y de las condiciones de operación.

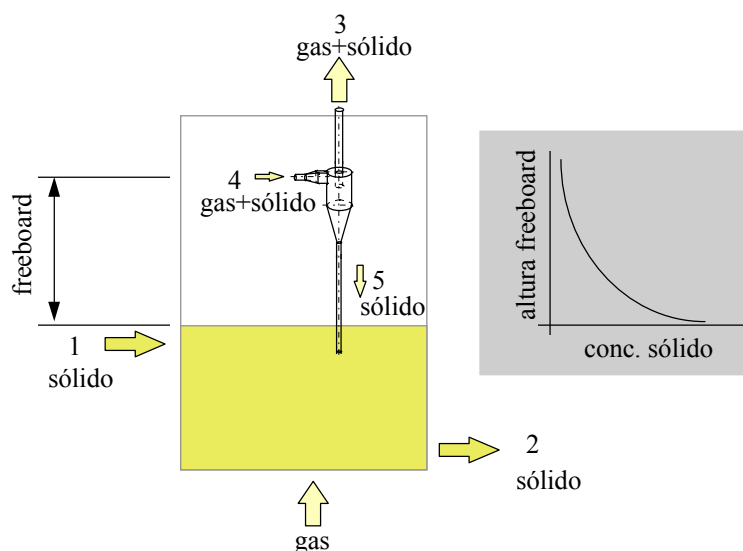


Figura 3.12. Esquema de la zona 'freeboard' de un BFB.

### 3.5.5. SISTEMA DE CICLONES.

Con el fin de posibilitar un balance de partículas global del sistema, se ha incluido el funcionamiento de captadores ciclónicos, que permiten simular el retorno selectivo de las fracciones de sólido capturadas por los mismos. De esta forma, se consigue realizar un fraccionamiento de partículas, en función de su tamaño y densidad, tal como ocurre en los sistemas reales, en los que las partículas finas producidas por rotura o atrición, son arrastradas fuera del reactor.

Aunque se suelen utilizar etapas de ciclones en serie de un máximo de 2-3 etapas, no se ha impuesto esta limitación al modelo, pudiendo tomarse el número de etapas serie-paralelo que se deseen.

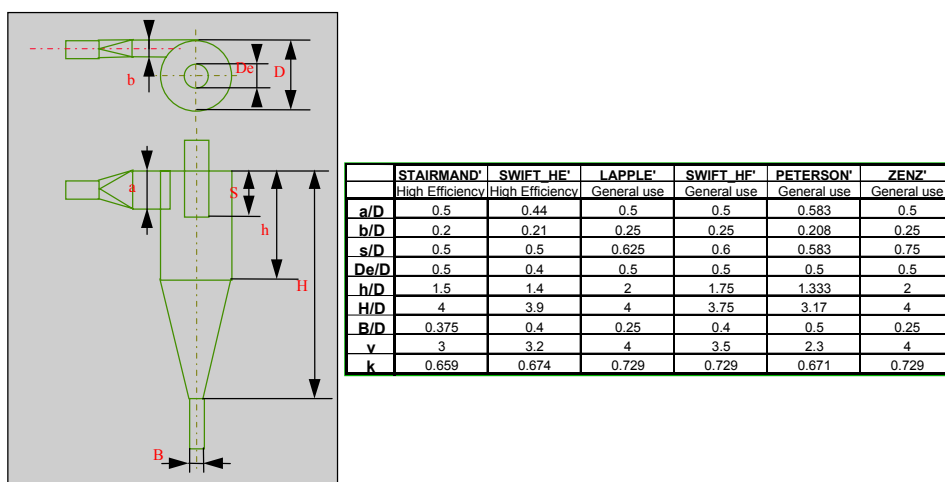


Figura 3.13. Tipos de ciclones considerados en simulación.

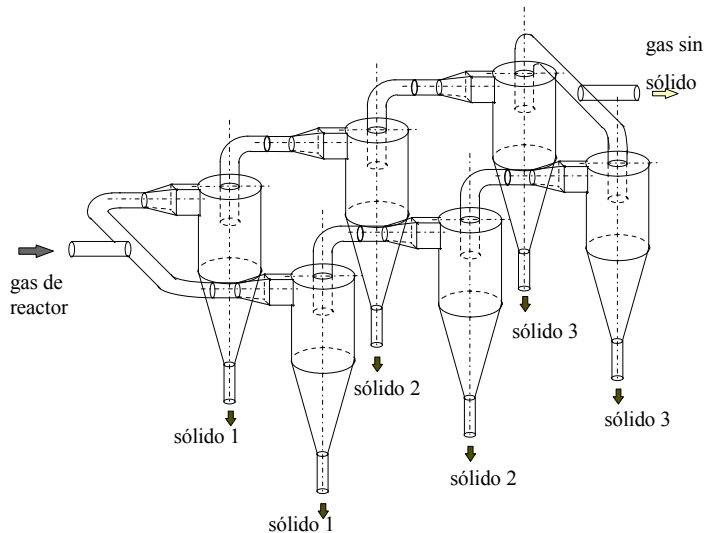


Figura 3.14. Ejemplo ilustrativo de posibilidades de modelización en sistemas de captación de finos con ciclones.

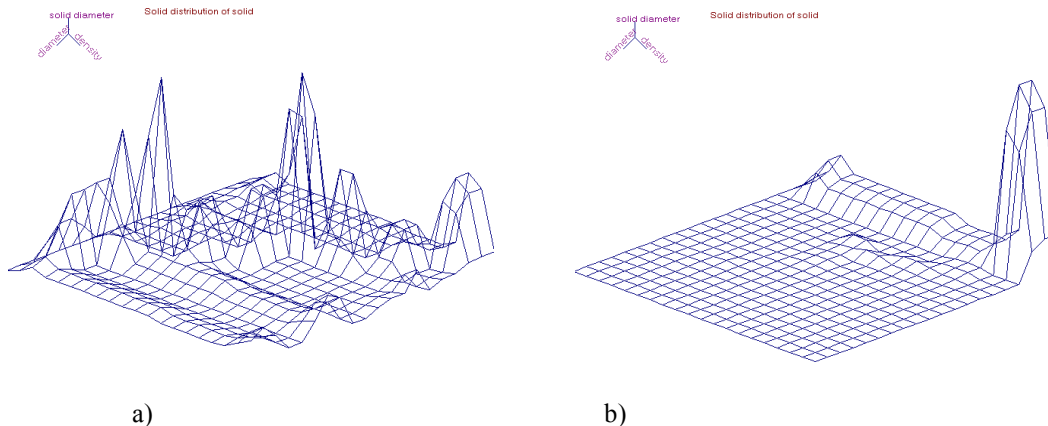


Figura 3.15. Ejemplo de distribución sólida en tamaño y densidad dentro del reactor BFB [Perales 97].  
 a) Sólido en la fase densa o de burbujeo. b) Sólido no capturado por ciclones.

### 3.5.6. FENÓMENOS DE ATRICIÓN.

La atrición de partículas, debido al movimiento y fricción con otras partículas o las paredes del reactor se ha considerado con una ley proporcional. El cambio en el tamaño de las partículas afecta a la hidrodinámica de la totalidad del sistema.

Se ha asumido que la atrición produce un polvo fino que no es capturado por los ciclones.

## 3.6. BALANCE DE UN REACTANTE GAS EN UN LECHO FLUIDIZADO DE BURBUJAS.

### 3.6.1. BALANCES DE MASA Y CALOR.

Se realiza mediante elementos finitos, una vez se ha obtenido la división horizontal del lecho utilizando el programa de resolución hidrodinámica, así como el resto de características: velocidades de gas y fracciones de volumen de gas y sólido en cada una de las zonas.

Se parte pues de una serie de nodos estratificados que se agrupan en tres clases diferentes:

- a) nodos pertenecientes a la zona justo encima del distribuidor ('zona grid')
- b) nodos de la zona de burbujeo, y
- c) nodos de la zona de freeboard.

En la zona jet, se considera que los nodos horizontales son atravesados por cilindros de gas del mismo diámetro que las perforaciones del distribuidor. En estos jets se considera que existe una fracción volumétrica de sólido  $(1 - \epsilon_{gi})$ . Se ha tomado esta posibilidad entre otras tales como jets cónicos, porque no es una zona bien estudiada, y por ello se ha tendido a la sencillez. La zona no ocupada por los jets se considerada formada por sólido que se mantiene con una fracción de gas  $\epsilon_{ge}$ .

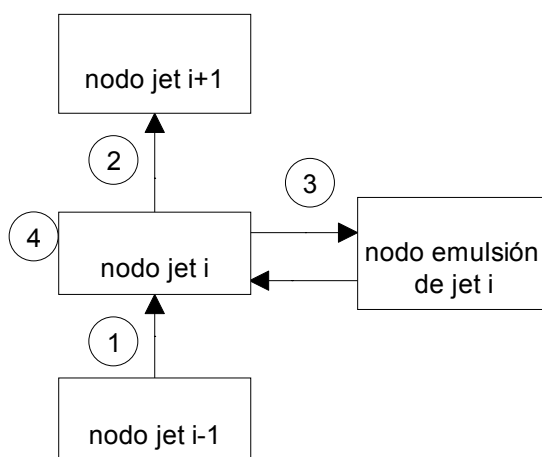
El balance molar de reactante gas es:

**JET DE ZONA GRID:**

Despreciando el efecto del transporte de reactante gas por difusividad, queda la ec. diferencial:

$$\frac{u_0}{n_j A_j} \left( -\frac{dC_{gj}(z)}{dz} \right) - K_{je}(z) [C_{gj}(z) - C_{ge}(z)] - [1 - \varepsilon_{gj}(z)] \int_{\rho} \int_{\Theta} k_v(\Theta, \rho) C_{gj}(z) dF^V(\Theta, \rho) - \varepsilon_{gj}(z) \frac{dC_{gj}(z)}{dt} = 0.0 \quad (3.64)$$

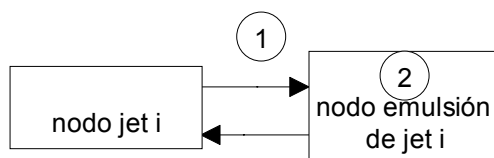
y por elementos finitos:



[(1)Gas entra desde nodo inferior]- [(2)Gas sale a nodo superior]- [(3)Gas transferido a emulsión]- [(4)Gas reacciona]- [(4)Gas acumula]=0.0

$$u_0 A_R C_{gj}(i-1, t) - u_0 A_R C_{gj}(i, t) - \Delta z(i) n_j A_j A_R K_{je}(i) [C_{gj}(i, t) - C_{ge}(i, t)] - \Delta z(i) n_j A_j A_R [1 - \varepsilon_{gj}(i)] \left[ \sum_l \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_{gj}(i, t) - \Delta z(i) n_j A_j A_R \varepsilon_{gj}(i) \frac{C_{gj}(i, t + \Delta t) - C_{gj}(i, t)}{\Delta t} = 0.0 \quad (3.65)$$

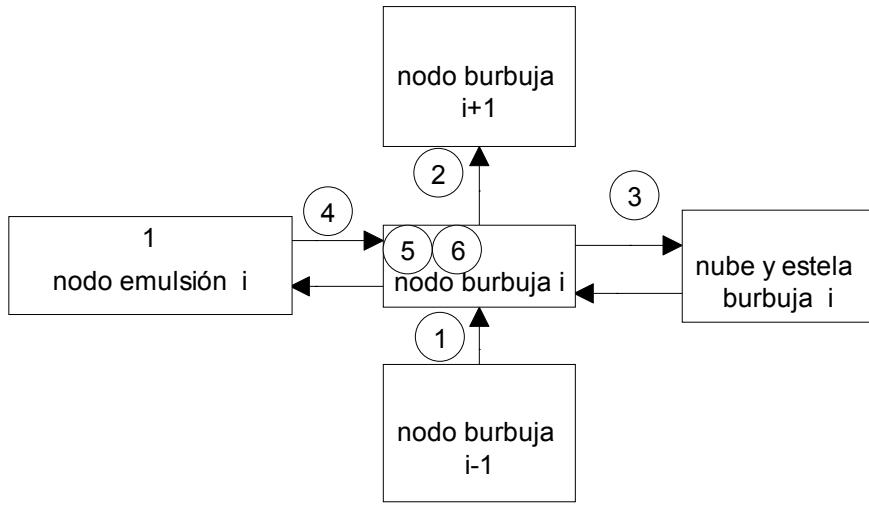
**EMULSIÓN DE ZONA GRID:**



[(1)Gas transferido a jet]- [(2)Gas reacciona]- [(2)Gas acumula]=0.0

$$\begin{aligned} & \Delta z(i) n_j A_j A_R K_{je}(i) [C_{gi}(i, t) - C_{ge}(i, t)] - \\ & \Delta z(i) [1 - n_j A_j] A_R [1 - \varepsilon_{ge}(i)] \left[ \sum_l \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_{ge}(i, t) - \\ & \Delta z(i) [1 - n_j A_j] A_R \varepsilon_{ge}(i) \frac{C_{ge}(i, t + \Delta t) - C_{ge}(i, t)}{\Delta t} = 0.0 \end{aligned} \quad (3.66)$$

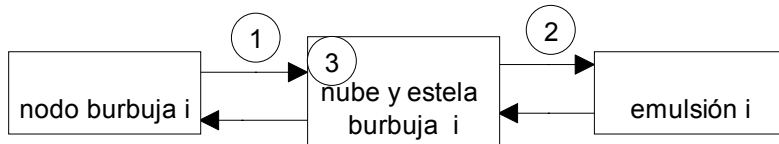
**BURBUJA:**



[(1)Gas entra desde nodo inferior]- [(2)Gas sale a nodo superior]- [(3)Gas transferido a nube y estela de la burbuja]+ [(4)Gas entra desde emulsión por incremento de flujo visible]- [(5)Gas reacciona]- [(6)Gas acumula]=0.0

$$\begin{aligned} & [u_0 - u_{mf}] \Psi(i-1) A_R C_B(i-1, t) - [u_0 - u_{mf}] \Psi(i) A_R C_B(i, t) - \Delta z(i) A_R \delta(i) K_{bc}(i) [C_B(i, t) - C_C(i, t)] + \\ & + [u_0 - u_{mf}] [\Psi(i) - \Psi(i-1)] A_R C_E(i, t) - \Delta z(i) A_R \delta(i) [1 - \varepsilon_b(i)] \left[ \sum_{lm} F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_B(i, t) - \\ & \Delta z(i) A_R \delta(i) \varepsilon_b(i) \frac{C_B(i, t + \Delta t) - C_B(i, t)}{\Delta t} = 0.0 \end{aligned} \quad (3.67)$$

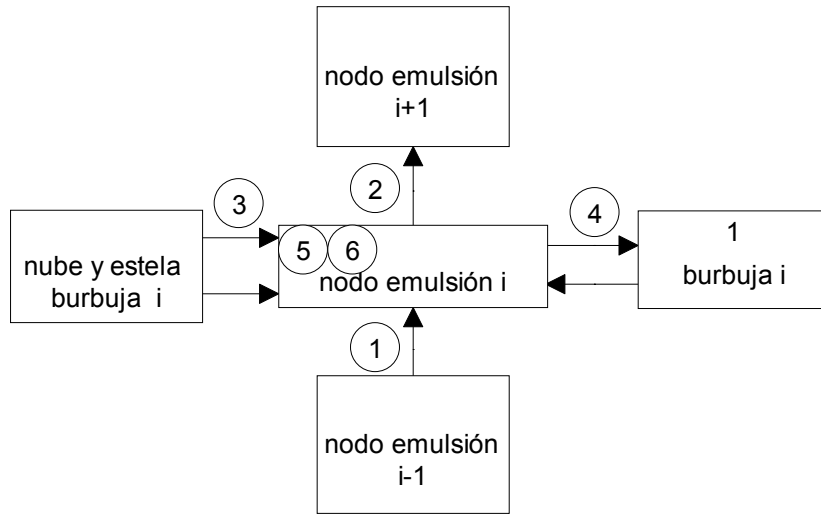
**ESTELA Y NUBE QUE RODEA A LA BURBUJA:**



[(1)Gas transferido a nube y estela a/desde la burbuja]- [(2)Gas transferido a/desde emulsión]- [(3)Gas reacciona]- [(3)Gas acumula]=0.0

$$\begin{aligned} & \Delta z(i) A_R \delta(i) K_{bc}(i) [C_B(i, t) - C_C(i, t)] + \Delta z(i) A_R \delta(i) K_{ce}(i) [C_E(i, t) - C_C(i, t)] \\ & - \Delta z(i) A_R \delta(i) f_c(i) [1 - \epsilon_c(i)] \left[ \sum_1 \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_C(i, t) - \\ & - \Delta z(i) A_R \delta(i) f_c(i) \epsilon_c(i) \frac{C_C(i, t + \Delta t) - C_C(i, t)}{dt} = 0.0 \end{aligned} \quad (3.68)$$

EMULSIÓN DE LA ZONA DE BURBUJEO:

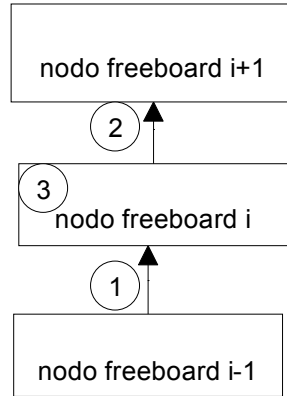


[(1)Gas entra desde nodo inferior]- [(2)Gas sale a nodo superior]- [(3)Gas transferido a nube y estela de la burbuja]- [(4)Gas transferido a burbuja por incremento del flujo visible]- [(5)Gas reacciona]- [(6)Gas acumula]=0.0

$$\begin{aligned} & \{u_0 [1 - \Psi(i-1)] - u_{mf} \Psi(i-1)\} A_R C_E(i-1, t) - \{u_0 [1 - \Psi(i)] - u_{mf} \Psi(i)\} A_R C_E(i, t) + \\ & + \Delta z(i) A_R \delta(i) K_{ce}(i) [C_E(i, t) - C_C(i, t)] + \\ & - [u_0 - u_{mf}] [\Psi(i) - \Psi(i-1)] A_R C_E(i, t) - \\ & - \Delta z(i) A_R [1 - \delta(i) - \delta(i) f_c(i)] [1 - \epsilon_c(i)] \left[ \sum_1 \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_E(i, t) \\ & - \Delta z(i) A_R [1 - \delta(i) - \delta(i) f_c(i)] \epsilon_c(i) \frac{C_E(i, t + \Delta t) - C_E(i, t)}{dt} = 0.0 \end{aligned} \quad (3.69)$$



FREEBOARD:



[(1)Gas entra desde nodo inferior]- [(2)Gas sale a nodo superior]- [(3)Gas reacciona]- [(3)Gas acumula]=0.0

$$\begin{aligned}
 & u_0 A_R C_F(i-1, t) - u_0 A_R C_F(i, t) - u_0 A_R \Delta z(i) [1 - \varepsilon_f(i)] \left[ \sum_l \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_F(i, t) - \\
 & - u_0 A_R \Delta z(i) \varepsilon_f(i) \frac{C_F(i, t + \Delta t) - C_F(i, t)}{\Delta t} = 0.0
 \end{aligned}
 \tag{3.70}$$

### 3.6.3. PREPARACIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES PARA LA RESOLUCIÓN DEL BALANCE MOLAR DE GAS.

De las ecuaciones anteriores, se despejan las diferentes concentraciones de los nodos, resultando un sistema de ecuaciones por nodo:

*JET DE LA ZONA DEL DISTRIBUIDOR:*

$$\begin{aligned}
 & C_{gj}(i-1, t) \{u_0\} - \\
 & -C_{gj}(i, t) \left\{ u_0 + \Delta z(i) n_j A_j K_{je}(i) + \Delta z(i) n_g A_g [1 - \varepsilon_{gj}(i)] \left[ \sum_1 \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] \right\} + \\
 & +C_{ge}(i, t) \{ \Delta z(i) n_j A_j K_{je}(i) \} = \\
 & +\Delta z(i) n_g A_g \varepsilon_{gj}(i) \frac{C_{gj}(i, t + \Delta t) - C_{gj}(i, t)}{\Delta t}
 \end{aligned} \tag{3.71}$$

*EMULSIÓN DE LA ZONA DEL DISTRIBUIDOR:*

$$\begin{aligned}
 & C_{gj}(i, t) \{ \Delta z(i) n_j A_j K_{je}(i) \} - \\
 & -C_{ge}(i, t) \left\{ \Delta z(i) n_j A_j K_{je}(i) + \Delta z(i) [1 - n_g A_g] [1 - \varepsilon_{ge}(i)] \left[ \sum_1 \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] \right\} = \\
 & = \Delta z(i) [1 - n_g A_g] \varepsilon_{ge}(i) \frac{C_{ge}(i, t + \Delta t) - C_{ge}(i, t)}{\Delta t}
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

*BURBUJA DE LA ZONA DE BURBUJEO:*

$$\begin{aligned}
 & C_B(i-1, t) \{ [u_0 - u_{mf}] \Psi(i-1) \} - \\
 & C_B(i, t) \left\{ [u_0 - u_{mf}] \Psi(i-1) + \Delta z(i) \delta(i) K_{bc}(i) + \Delta z(i) \delta(i) [1 - \varepsilon_b(i)] \left[ \sum_1 \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] \right\} + \\
 & C_C(i, t) \{ \Delta z(i) \delta(i) K_{bc}(i) \} + \\
 & C_E(i, t) \{ [u_0 - u_{mf}] [\Psi(i) - \Psi(i-1)] \} = \\
 & = \Delta z(i) \delta(i) \varepsilon_b(i) \frac{C_B(i, t + \Delta t) - C_B(i, t)}{\Delta t}
 \end{aligned} \tag{3.73}$$

ESTELA Y NUBE EN LA ZONA DE BURBUJAS:

$$\begin{aligned}
 C_B(i, t) & \left\{ \Delta z(i) \delta(i) K_{bc}(i) \right\} + \\
 C_E(i, t) & \left\{ \Delta z(i) \delta(i) K_{ce}(i) \right\} - \\
 C_C(i, t) & \left\{ \Delta z(i) \delta(i) K_{bc}(i) + \Delta z(i) \delta(i) K_{ce}(i) + \Delta z(i) \delta(i) f_c(i) [1 - \varepsilon_c(i)] \left[ \sum_1 \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] \right\} = \\
 & = \Delta z(i) \delta(i) f_c(i) \varepsilon_c(i) \frac{C_C(i, t + \Delta t) - C_C(i, t)}{\Delta t}
 \end{aligned} \tag{3.74}$$

EMULSIÓN EN LA ZONA DE BURBUJEO:

$$\begin{aligned}
 C_E(i-1, t) & \left\{ u_0 [1 - \Psi(i-1)] - u_{mf} \Psi(i-1) \right\} + \\
 C_C(i, t) & \left\{ \Delta z(i) \delta(i) K_{ce}(i) \right\} - \\
 C_E(i, t) & \left\{ \begin{aligned} & u_0 [(1 - \Psi(i-1))] - u_{mf} \Psi(i-1) + \\ & \Delta z(i) \delta(i) K_{ce}(i) + \\ & [u_0 - u_{mf}] [\Psi(i) - \Psi(i-1)] + \\ & \Delta z(i) [1 - \delta(i) - \delta(i) f_c(i)] [1 - \varepsilon_e(i)] \left[ \sum_1 \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] \end{aligned} \right\} = \\
 & = \Delta z(i) [1 - \delta(i) - \delta(i) f_c(i)] \varepsilon_e(i) \frac{C_E(i, t + \Delta t) - C_E(i, t)}{\Delta t}
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

FREEBOARD:

$$\begin{aligned}
 C_F(i-1, t) & \left\{ u_0 \right\} - \\
 C_F(i, t) & \left\{ u_0 + \Delta z(i) [1 - \varepsilon_f(i)] \left[ \sum_{lm} F^V(l, m) k_v(l, m) \right] \right\} = \\
 & = u_0 \Delta z(i) \varepsilon_f(i) \frac{C_F(i, t + \Delta t) - C_F(i, t)}{\Delta t}
 \end{aligned} \tag{3.76}$$

Para el estudio en estado estacionario, las derivadas respecto al tiempo se igualan a cero, anulándose por tanto los términos a la derecha de la igualdad. En el estudio dinámico se sustituye esta derivada por los incrementos finitos correspondientes, y se reordena la ecuación resultante.

### 3.6.4. BALANCE TÉRMICO.

Los esquemas son los mismos del balance molar de gas.

TEMPERATURA EN ZONA JET.

[(1)  $\Delta H$  entra desde nodo inferior]- [(2)  $\Delta H$  sale a nodo superior]- [(3)  $\Delta H$  transferido a nube y estela de la burbuja]- [(4)  $\Delta H$  de reacción]- [(4)  $\Delta H$  acumula]=0.0

$$\begin{aligned}
 & u_0 A_R \rho_g C_{p_g} T_{g_i}(i-1, t) - u_0 A_R \rho_g C_{p_g} T_{g_i}(i, t) - \Delta z(i) n_j A_j A_R K_{Hj_e}(i) [T_{g_i}(i, t) - T_{g_e}(i, t)] + \\
 & \Delta z(i) n_j A_j A_R [1 - \varepsilon_{g_i}(i)] \left[ \sum_l \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_{g_i}(i, t) (-\Delta H_r) - \\
 & - \Delta z(i) n_j A_j A_R \varepsilon_{g_i}(i) \rho_g C_{p_g} \frac{T_{g_i}(i, t + \Delta t) - T_{g_i}(i, t)}{\Delta t} = 0.0
 \end{aligned} \tag{3.77}$$

TEMPERATURA EN ZONA BURBUJAS.

[(1)  $\Delta H$  entra desde nodo inferior]- [(2)  $\Delta H$  sale a nodo superior]- [(3)  $\Delta H$  transferido a nube y estela de la burbuja]- [(4)  $\Delta H$  reacción]- [(4)  $\Delta H$  acumula]=0.0

$$\begin{aligned}
 & [u_0 - u_{mf}] \Psi(i-1) A_R \rho_g C_{p_g} T_B(i-1, t) - [u_0 - u_{mf}] \Psi(i) A_R \rho_g C_{p_g} T_B(i, t) - \\
 & - \Delta z(i) A_R \delta(i) K_{Hbc}(i) [T_B(i, t) - T_C(i, t)] + \\
 & + [u_0 - u_{mf}] [\Psi(i) - \Psi(i-1)] A_R \rho_g C_{p_g} T_E(i, t) + \\
 & + \Delta z(i) A_R \delta(i) [1 - \varepsilon_b(i)] \left[ \sum_l \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_B(i, t) (-\Delta H_r) - \\
 & - \Delta z(i) A_R \delta(i) \varepsilon_b(i) \rho_g C_{p_g} \frac{T_B(i, t + \Delta t) - T_B(i, t)}{\Delta t} = 0.0
 \end{aligned} \tag{3.78}$$

TEMPERATURA EN ZONA DE FREEBOARD.

[(1)  $\Delta H$  entra desde nodo inferior]- [(2)  $\Delta H$  sale a nodo superior]- [(3)  $\Delta H$  reacción]- [(4)  $\Delta H$  acumula]=0.0

$$\begin{aligned}
 & u_0 A_R \rho_g C_{p_g} T_F(i-1, t) - u_0 A_R \rho_g C_{p_g} T_F(i, t) + \\
 & A_R \Delta z(i) [1 - \varepsilon_f(i)] \left[ \sum_l \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] C_F(i, t) (-\Delta H_r) - \\
 & - A_R \Delta z(i) \varepsilon_f(i) \rho_g C_{p_g} \frac{T_F(i, t + \Delta t) - T_F(i, t)}{\Delta t} = 0.0
 \end{aligned} \tag{3.79}$$

TEMPERATURA DE LA EMULSIÓN.

Se toma la hipótesis de que la temperatura del sólido es uniforme independientemente de la fase donde se halle. Es razonable, ya que se supone CSTR para el sólido en todo el reactor. Aunque en el freeboard la composición de partículas varíe con la altura. Se hace por ello un balance global, tomándose 0°C como base de entalpías:

$[(1)\Delta H \text{ entra en corrientes de entrada de sólido}] + [(2)\Delta H \text{ entra en corriente de entrada de gas}] - [(3)\Delta H \text{ sale en descarga de sólido}] - [(4)\Delta H \text{ sale en sólido atricionado}] - [(5)\Delta H \text{ sale con gas}] + [(6)\Delta H \text{ transferido desde burbujas y desde jet}] + [(7)\Delta H \text{ de reacción}] - [(8)\Delta H \text{ transferido a superficies de refrigeración}] - [(9)\Delta H \text{ acumula}] = 0.0$

$$[\text{Entalpia entra con solido}] = \left\langle \sum_k \sum_l \sum_m \left\{ N_{Kl} F^N(l, m) V(l, m) \rho(l, m) C_p(l, m) T_s^0(k) \right\} \right\rangle \quad (3.80)$$

$$[\text{Entalpia entra con gas}] = A_R \left\{ u_0 [1 - \Psi(1)] + u_{mf} \Psi(1) \right\} \rho_g C_p T_g^0 \quad (3.81)$$

$$[\text{Entalpia sale en solido sin atriccinar}] = \sum_l \sum_m \left\{ N_{out} F^N(l, m) V(l, m) \rho(l, m) C_p(l, m) T_e(t) \right\}$$

$$[\text{Entalpia sale en solido atricionado}] = \sum_l \sum_m \left\{ N_R F^N(l, m) A_p(l, m) \left( -\frac{1}{2} \frac{d\Theta}{dt} \right) \rho(l, m) C_p(l, m) T_e(t) \right\}$$

$$[\text{Entalpia sale en gas}] = A_R \left\{ u_0 [1 - \Psi(n)] + u_{mf} \Psi(n) \right\} \rho_g C_p T_e(t) \quad (3.82, 83, 84)$$

$$[\text{Entalpia intercambiada con burbujas}] = \sum_i \left\{ A_R \Delta z(i) \delta(i) K_{HBE} [T_e(t) - T_B(i, t)] \right\} \quad (3.85)$$

$$[\text{Entalpia intercambiada con jet de gas}] = \sum_i \left\{ A_R \Delta z(i) n_j \Theta_j K_{HJE} [T_e(t) - T_{GJ}(i, t)] \right\} \quad (3.86)$$

$$[\text{Entalpia de reaccion}] =$$

$$A_R (-\Delta H_R) \left[ \sum_l \sum_m F^V(l, m) k_v(l, m) \right] \left\{ \left[ \sum_{\text{nodos grid}} \left\{ \Delta z(i) [1 - \delta_j(i)] [1 - \epsilon_{ge}(i)] C_{GE}(i, t) \right\} \right] + \left[ \sum_{\text{nodos burb.}} \left\{ \Delta z(i) [1 - \delta(i) - \delta(i) f_c(i)] [1 - \epsilon_e(i)] C_E(i, t) + \Delta z(i) \delta(i) f_c(i) [1 - \epsilon_n(i)] C_N(i, t) \right\} \right] \right\} \quad (3.87)$$

$$[\text{Entalpia intercambiada con superficie de refrigeracion}] = S_w h_w [T_e(t) - T_w] \quad (3.88)$$

$$[\text{Entalpia intercambiada con burbujas por incremento del factor } \Psi] =$$

$$\sum_{\text{nodo 2 de burbujeo}}^{\text{fin burbujeo}} \left\{ A_R [u_0 - u_{mf}] [\Psi(i) - \Psi(i-1)] \rho_g C_p T_e(t) \right\} \quad (3.89)$$

[Acumulacion de entalpia en emulsion] =

$$\frac{Te(t + \Delta t) - Te(t)}{\Delta t} \left( \begin{array}{l} \sum_l \sum_m \{N_R F^N(l, m) V(l, m) \rho(l, m) C_p(l, m)\} + \\ \left[ \sum_{\text{nodos jet}} \{A_R \Delta z(i) C_{p_g} [1 - n_j A_j] \varepsilon_{ge}(i)\} \right] + \\ \left[ \sum_{\text{nodos zona burbujeo}} \{A_R \Delta z(i) C_{p_g} [\delta(i) f_c(i) \varepsilon_n(i) + \langle 1 - \delta(i) - \delta(i) f_c(i) \rangle \varepsilon_e(i)]\} \right] \end{array} \right) \quad (3.90)$$

### 3.6.5. CONDICIONES INICIALES Y DE CONTORNO.

#### CONDICIONES INICIALES.

Para el estudio del sistema en estado dinámico, normalmente se toman las siguientes condiciones iniciales:

$C_{gi}, C_{ge}, C_B, C_E, C_N, C_F = C_0$ ,  $t=0$ ; para todo  $i$ . Es decir se supone que el reactor contiene una gas a la misma concentración que la de entrada.

$T_{gi}, T_{ge}, T_B, T_E, T_N, T_F = T_{g0}$ ,  $t=0$ ; para todo  $i$ . Se toma una temperatura inicial única para todo el gas del interior del reactor.

$T_s = T_{s0}$ ,  $t=0$ ; Se considera temperatura uniforme para todo el sólido como hipótesis de trabajo. La temperatura inicial es un valor de entrada.

#### CONDICIONES DE CONTORNO.

$C_{entrada} = C_0$ , para  $z = -0.0$ . El signo menos significa que se tiene la concentración de entrada un infinitésimo antes de entrar en contacto con el gas. Para  $z = 0.0$ , si existe reacción, y en estado estacionario, la concentración será inferior a ese valor. Se toma la concentración de entrada al nodo inferior =  $C_0$ ,  $t = 0$ ; siendo  $C_0$  la concentración de la corriente de entrada al reactor. Hay que hacer notar que esta concentración no se dará normalmente en ninguno de los nodos del reactor, a no ser que no exista reacción.

*Condiciones de interfase (de contorno):*

-Se ha de cumplir que el caudal molar de gas que sale de la zona jet sea el que se introduce en la zona de burbujeo, altura  $z_B$ . Para un balance diferencial:

$$u_0 C_{gi}(z_B) = \Psi(z_B) [u_0 - u_{mf}] C_B(z_B) + \langle u_0 [1 - \Psi(z_B)] + u_{mf} \Psi(z_B) \rangle C_E(z_B) \quad (3.91)$$

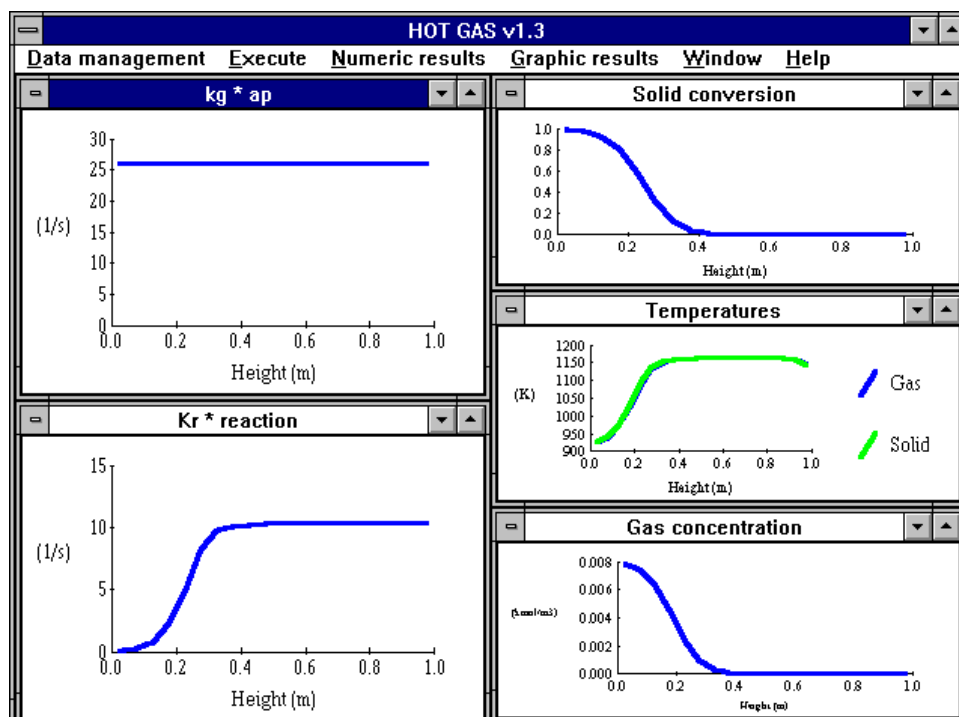
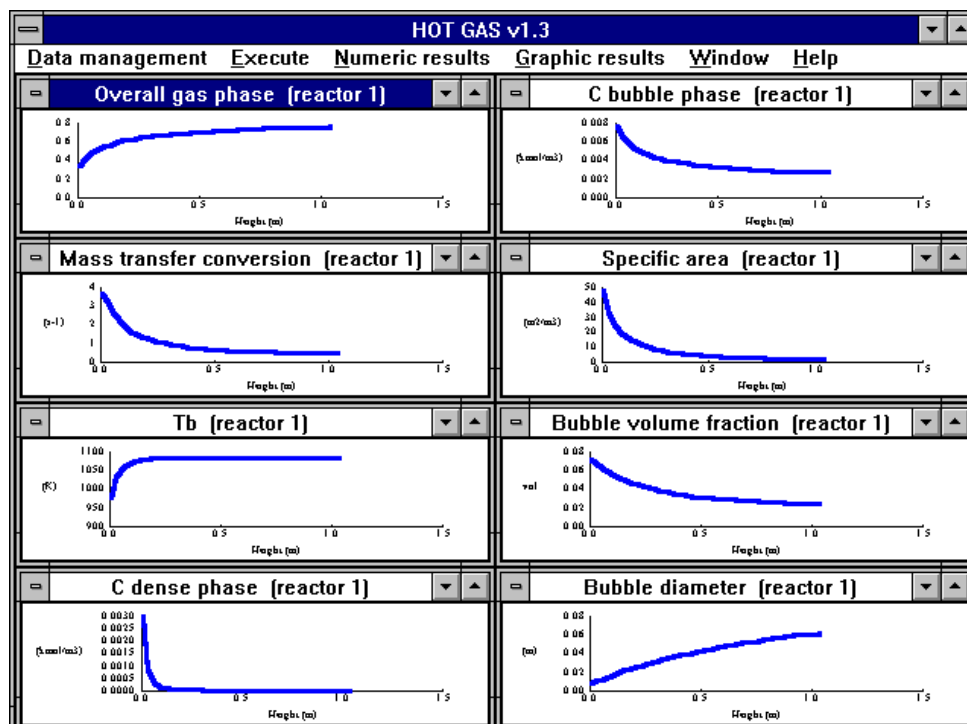
-Igualmente entre la zona de burbujeo y el freeboard. Altura  $z_f$ :

$$\Psi(z_f) [u_0 - u_{mf}] C_B(z_f) + \langle u_0 [1 - \Psi(z_B)] + u_{mf} \Psi(z_B) \rangle C_E(z_f) = u_0 C_F(z_f) \quad (3.92)$$

Para esta dos últimas condiciones también es válido lo dicho para la condición de contorno de la entrada del gas del reactor.

### 3.7. RESULTADOS.

Para facilitar la tarea de análisis de los sistemas se han desarrollado una serie de interfaces. Se muestran unos ejemplos de estas pantallas, y de la forma como se presentan los resultados.



Figuras 3.16- 3.17. Ejemplos de pantallas de la interfase de usuario [Perales 1996].

### 3.7.1. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.

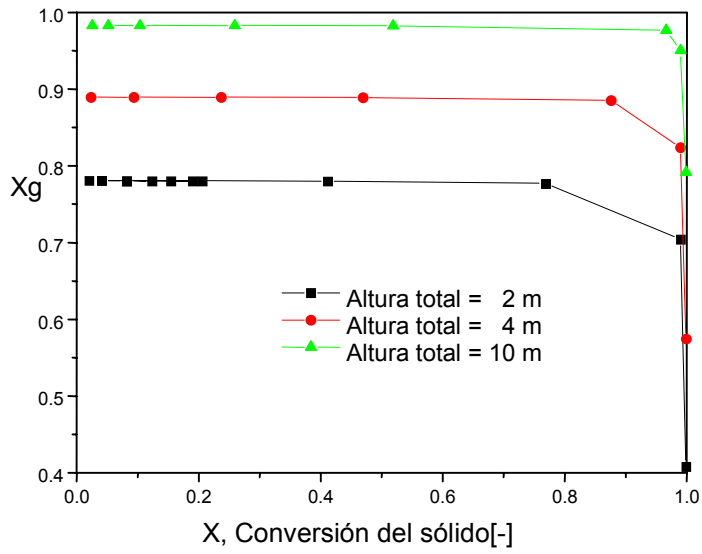
Se ha comprobado el funcionamiento de los modelos con simulaciones de comportamiento de un BFB, utilizando el sorbente estudiado por Tamhankar a base de óxido de hierro, descrito en el capítulo 2. El análisis de sensibilidad de las diferentes variables que intervienen [Perales 1995] permite obtener efectivamente información acerca de cómo operaría un reactor de estas características con el sorbente. Esta información puede ser empleada en el diseño y optimización del equipo.

A continuación se muestra gráficamente el efecto de las variable más importantes en el funcionamiento mediante simulación, que servirá para una primera comprobación de la coherencia del modelo desarrollado. El estudio de escenarios reales comportará un ajuste más detallado de los parámetros del modelo, según ha sido previsto.

*Efecto de la conversión del sólido en el nivel de purificación del gas.*

Aquí queda patente que al ser la velocidad de reacción dependiente de la conversión del sólido, cuanto mayor sea la conversión del mismo menor la velocidad de reacción (capítulo 2), al ser el BFB en lo que respecta al sólido de flujo de mezcla perfecta, el efecto es de disminuir el grado de purificación del gas conforme aumenta la conversión del sólido. Para el tipo de sólido empleado, esto empezaría a notarse para muy altas conversiones del sólido, y más cuanto menor la altura del lecho.

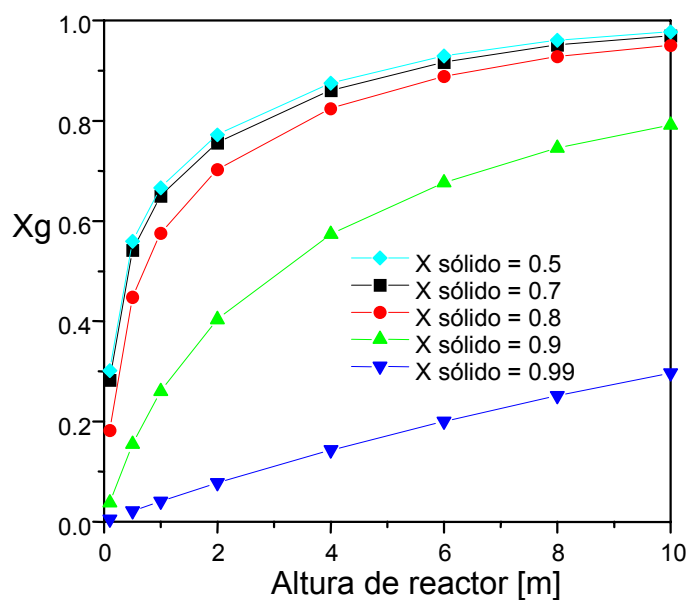




Ug = 0.15 m/s  
 Diámetro de reactor = 5.80 m  
 Tipo de sólido = [Tamhankar 81]  
 Caudal de gas = 50 Nm<sup>3</sup>/s  
 Tipo de gas = Gasificador Shell  
 H<sub>2</sub>S conc. = 4000 ppm  
 Temperatura = 350°C  
 Presión = 30 Bar  
 Diámetro de sólido = 100 micras

Fig. 3.18. Efecto de la conversión del sólido en conversión del gas ( $X_g$ ), para diferentes alturas de reactor, en una sola etapa.

Efecto de la velocidad de reacción gas-sólido en la conversión del gas en función de la longitud del reactor.



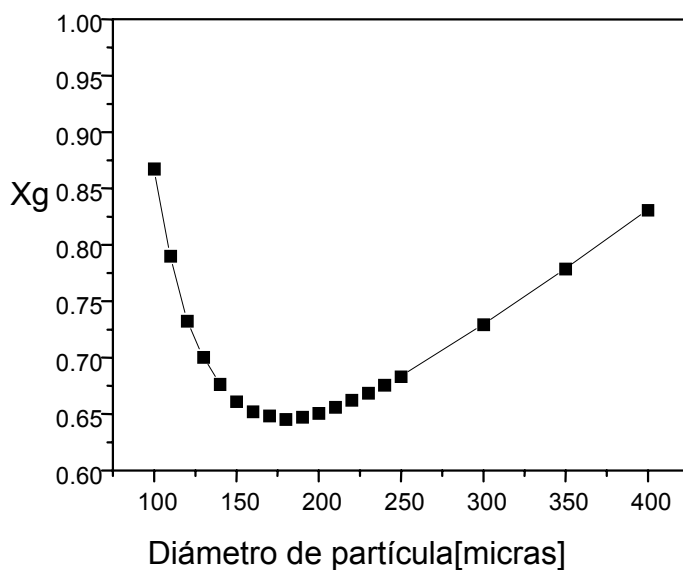
$U_g$	=	0.15 m/s
Diámetro de reactor	=	5.80 m
Tipo de sólido	=	[Tamhankar 81]
Caudal de gas	=	50 Nm <sup>3</sup> /s
Tipo de gas	=	Gasificador Shell
H <sub>2</sub> S conc.	=	4000 ppm
Temperatura	=	350°C
Presión	=	30 Bar
Diámetro de sólido	=	100 micras

Fig. 3.19. Efecto de la conversión del sólido en la purificación del gas, en función de la altura del reactor .

Como cabría esperar, cuanto mayor es la altura del lecho de partículas que ha de atravesar el gas, mayor el tiempo de residencia del mismo, y con ello mayor grado de purificación. El efecto de la conversión del sólido empleado (caudal del mismo) es la esperada, de disminución de la velocidad de reacción gas-sólido y con ello disminuye la conversión del gas. Para las dimensiones del reactor empleado, el tiempo de residencia del gas permite que este efecto se vea bastante amortiguado.

*Efecto del tamaño de partícula de sólido.*

En función de las condiciones de operación, se observa un mínimo en la absorción del contaminante, que indicaría que en la operación habría que huir de ese tamaño de partícula, si se tiene ya definido el dimensionado del reactor, el caudal de gas a tratar y las condiciones de operación.



Ug	=	0.15 m/s
Diámetro de reactor	=	5.80 m
Tipo de sólido	=	[Tamhankar 81]
Caudal de gas	=	50 Nm <sup>3</sup> /s
Tipo de gas	=	Gasificador Shell
H <sub>2</sub> S conc.	=	4000 ppm
Temperatura	=	350°C
Presión	=	30 Bar

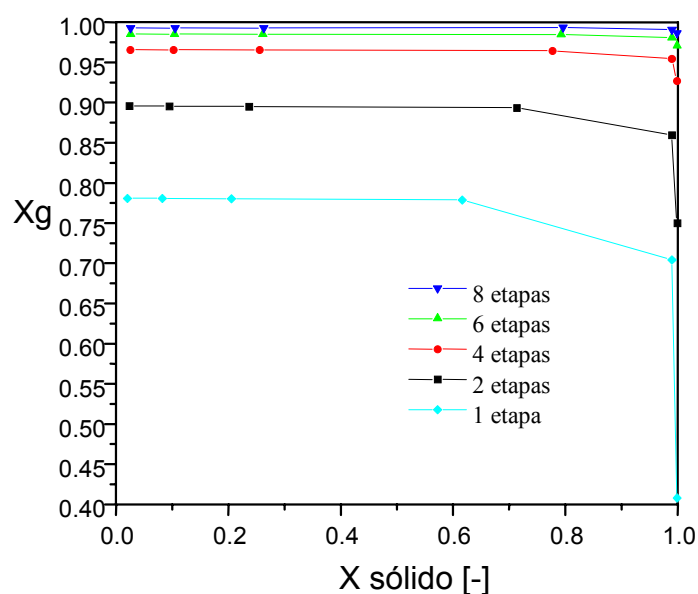
Fig. 3.20. Influencia del tamaño de partícula en la purificación del gas.

*Influencia del número de etapas en que se divide la altura total del reactor.*

Manteniendo constante la altura de lecho de partículas de sólido, éste se divide en varios tramos como en la figura 3.9, de forma que el gas pasa sucesivamente por cada una de estas etapas. En cada tramo se obliga al gas a pasar a través de un distribuidor, antes de entrar en la etapa correspondiente, iniciando el crecimiento de la burbuja desde él. La ventaja de esta distribución es que el gas que en una etapa asciende en forma de burbuja, con una reducida transferencia de masa con el sólido, se homogeneiza en el freeboard con el resto del gas ascendente, iniciando de nuevo el ciclo en una nueva etapa de reactor.

Cada una de las etapas de reactor, se calcula subdividiéndola en nodos con el modelo matemático. No hay que confundir etapa, que tiene posibilidad de existencia física, y nodo, que es un mero artificio matemático.

Al final se ha de conseguir la convergencia del cálculo, ya que la concentración de salida del gas de una etapa es la de entrada en la inmediatamente superior. Igualmente ocurre con el sólido, cuya conversión de salida de una etapa es la de entrada en la inmediatamente inferior. Gas y sólido circulan así en contracorriente (figura 3.9)



$U_g$	=	0.15 m/s
Diámetro de reactor	=	5.80 m
Tipo de sólido	=	[Tamhankar 81]
Caudal de gas	=	50 Nm <sup>3</sup> /s
Tipo de gas	=	Gasificador Shell
H <sub>2</sub> S conc.	=	4000 ppm
Temperatura	=	350°C
Presión	=	30 Bar
Diámetro de sólido	=	100 micras
Altura de reactor	=	2 m

Fig. 3.21. Efecto del número de etapas en la purificación del gas, para un mismo caudal de sólido y gas, con igual conversión final de aquél, para una altura total del medio de reacción en un lecho fluidizado de 2 metros.

Para un reactor de altura de lecho de partículas de 2 metros, el nivel de absorción de ácido sulfhídrico por el óxido de hierro es muy dependiente del número de etapas en que esto se haga. Lógicamente se emplea el mismo caudal de sólido en todas las posibilidades, pero en cada caso las velocidades de reacción son diferentes en cada una de las etapas, determinando la conversión final del gas.

En el siguiente ejemplo, figura 3.22, se especifica la diferencia en conversión del sólido entre 1 ó 2 etapas, y su influencia en la conversión del gas:

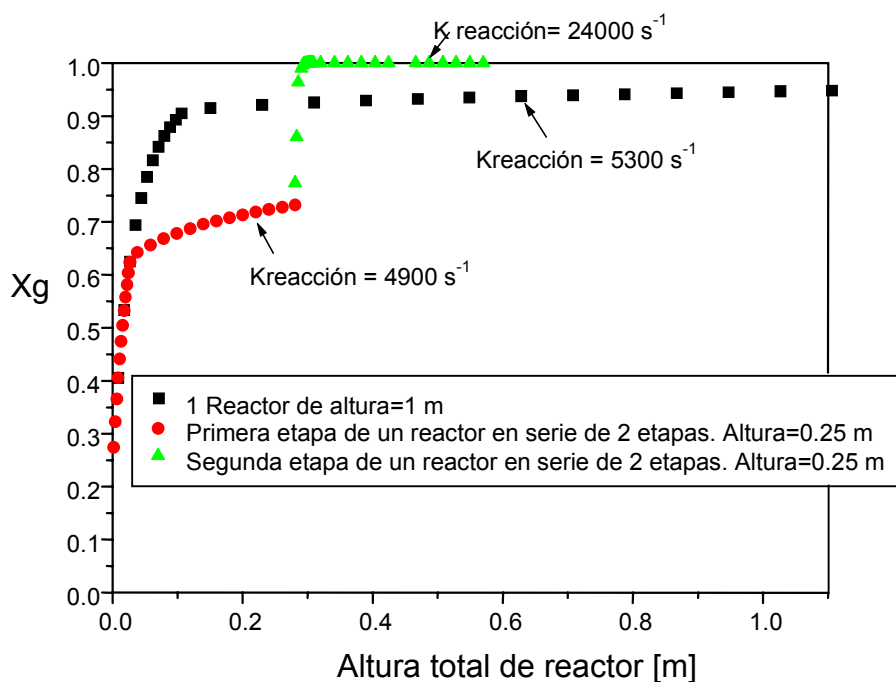


Fig. 3.22. Efecto del número de etapas en serie en la purificación del gas, especificando las velocidades de reacción que se tienen en cada etapa, dependientes de la conversión del sólido. El sólido es óxido de hierro según cinética de Tamhankar [Tamhankar 81].

*Influencia del tipo de flujo del gas en la fase densa o emulsión.*

Se han estudiado dos posibilidades: Flujo pistón y mezcla completa (CSTR). Son los dos extremos que enmarcan las posibilidades de flujo. En las figuras siguientes [Perales 1995] se muestran los resultados, para partículas de dos diámetros diferentes 69 y 200 micras sometidas a las condiciones de la tabla 3.3, en un reactor de 1 a 6 etapas.

Tabla 3.3 Condiciones de operación empleadas para simular diferentes tipos de flujo en las figuras 3.23 a 3.26.

Composición del gas (%) (planta ELCOGAS, Puertollano)		
	CO	56%
	H <sub>2</sub>	20%
	CO <sub>2</sub>	4%
	N <sub>2</sub>	9%
	H <sub>2</sub> O	10%
	H <sub>2</sub> S	1%
Características del sólido (Tamhankar 81) :		
	Diámetro	69µm ó 200µm
	Densidad	2250 kg/m <sup>3</sup>
	Porosidad del sólido	0.43%
	Área superficial	4.97 m <sup>2</sup> /g
	Volumen de poro	0.2030 cc/g
	wt% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45%
	wt% SiO <sub>2</sub>	55%
	Conversión inicial	0.0%
	Conversión final	99%
Dimensiones del reactor:		
	Diámetro	1 m
	Altura estática	3 m (de una a seis etapas)
Condiciones de operación:		
	Presión	25 Bar
	Temperatura	650 C
	Velocidad del gas	1/2 velocidad terminal 0.065 m/s (69µm) 0.220 m/s (200 µm)
	Caudal de gas	184 m <sup>3</sup> /h (69µm) 622 m <sup>3</sup> /h (200µm)

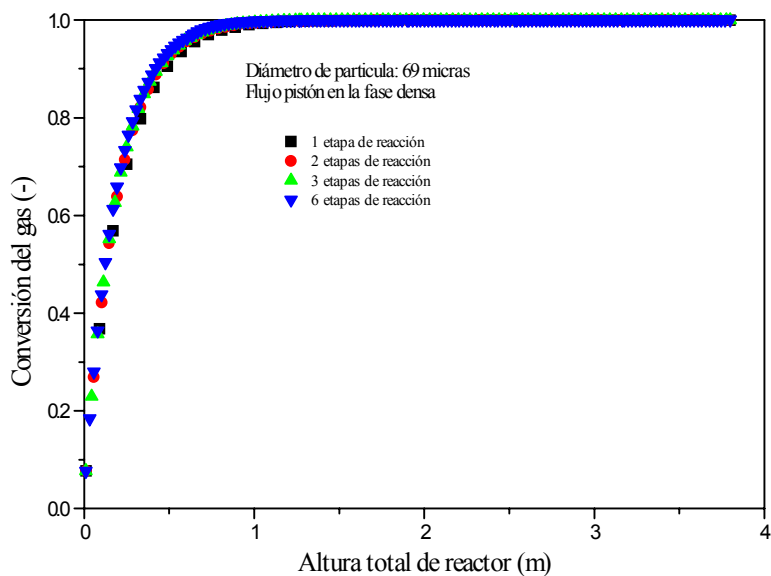


Fig. 3.23. Conversión de gas conseguida respecto a la altura del reactor. Una a seis etapas. Flujo pistón en la fase densa. Partículas de 69 micras.

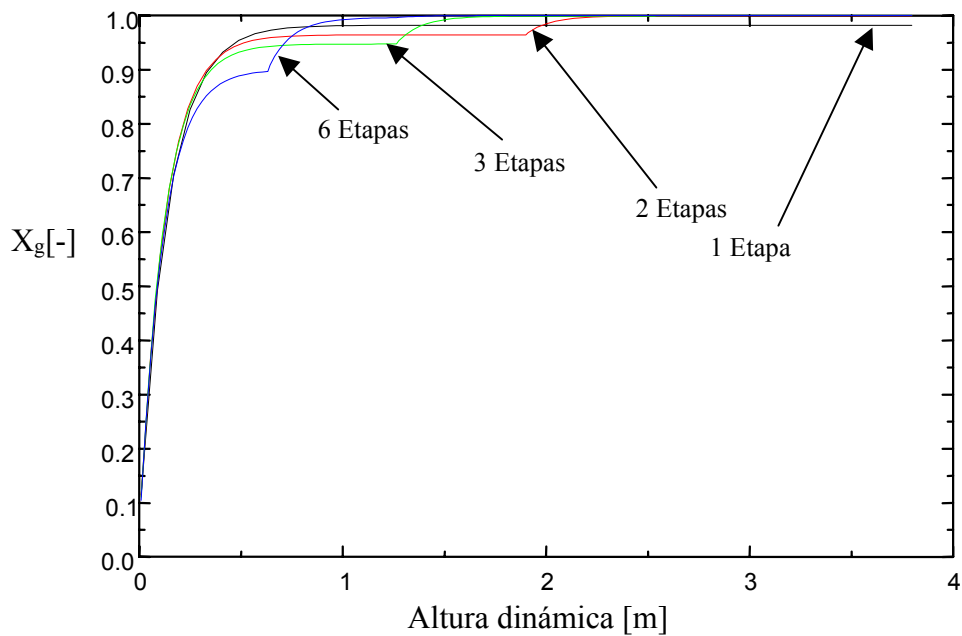


Fig. 3.24. Conversión de gas conseguida respecto a la altura del reactor. Una a seis etapas. Flujo CSTR en la fase densa. Partículas de 69 micras.

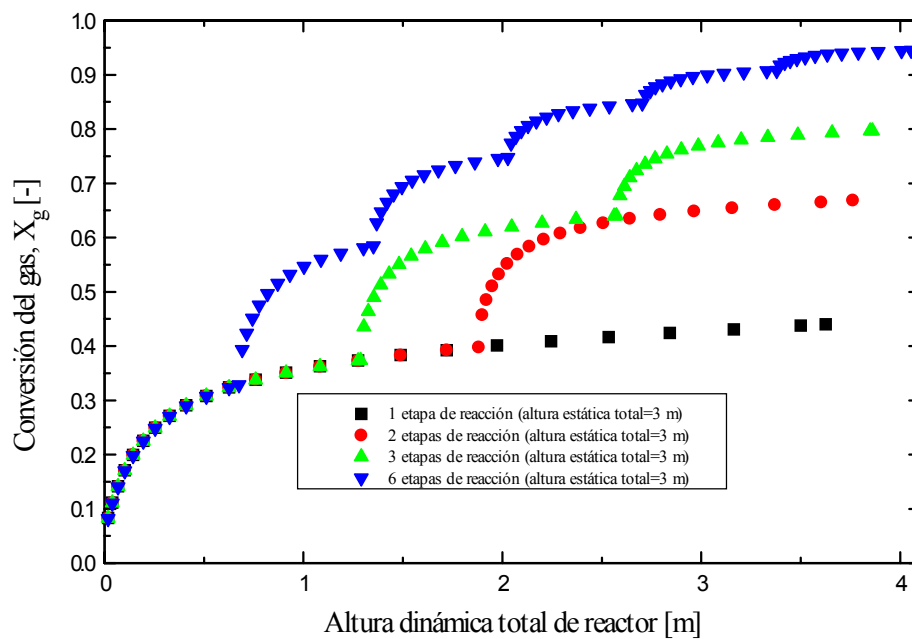


Fig. 3.25. Partículas de 200 micras. Resultados de modelización con flujo pistón en la emulsión.

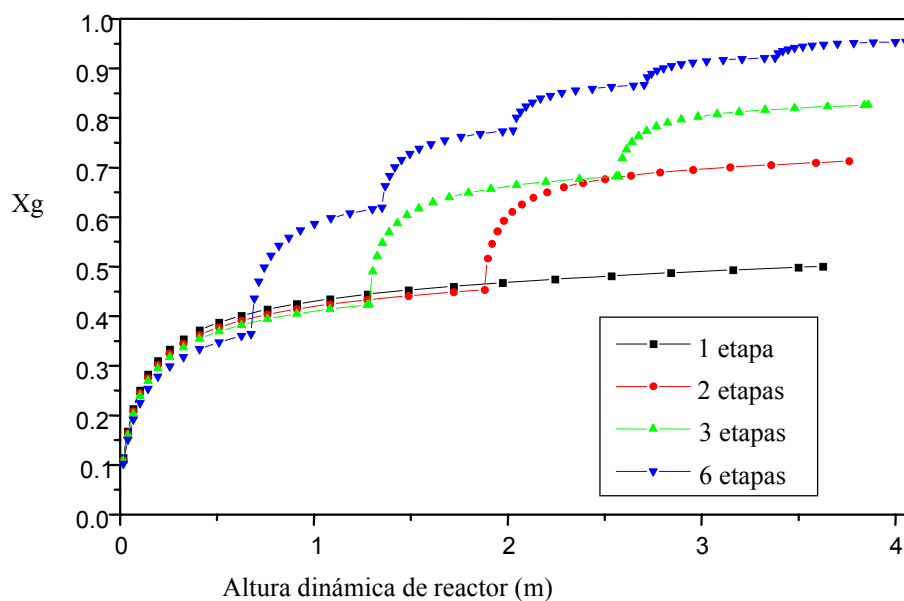


Fig. 3.26. Partículas de 200 micras. Flujo CSTR en la emulsión del lecho fluidizado.



Las diferencias obtenidas utilizando diferentes tipos de partículas provienen principalmente de que el caudal de gas a tratar está condicionado por la velocidad terminal de las partículas, tabla 3.3.

Utilizar flujo pistón o de mezcla completa para el gas que circula por la fase densa produce diferencias únicamente en el caso de las condiciones utilizadas en las partículas más pequeñas, porque la proporción en caudal que pasa por la emulsión respecto del total es más importante. Los datos experimentales pueden ayudar a discriminar entre ambos flujos en cuanto a cuál sea mejor o esté más cercano a las condiciones reales.

*Influencia del tipo de partícula según la clasificación de Geldart.*

Se muestran gráficamente los resultados de modelización para las condiciones del sistema detallado en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones de operación utilizadas en modelización a título de ejemplo para análisis de diseño de un sistema de purificación de gas.

Composición del gas (%) (planta IGCC ELCOGAS, Puertollano):	
CO	56%
H <sub>2</sub>	20%
CO <sub>2</sub>	4%
N <sub>2</sub>	9%
H <sub>2</sub> O	10%
H <sub>2</sub> S	1%
Características de las partículas de sólido:	
Diámetro	69µm, 250, 1000µm
Densidad	2250 kg/m <sup>3</sup>
Porosidad del sólido	0.43%
Área superficial	4.97 m <sup>2</sup> /g
Volumen de poro	0.2030 cc/g
wt% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45%
wt% SiO <sub>2</sub>	55%
Conversión entrada	0.0%
Conversión salida	90%
Dimensiones del reactor:	
Diámetro	1 m
Altura inicial	3 m (de 1 á 4 etapas con esa altura total)
Condiciones de operación:	
Presión	25 Bar
Temperatura	650°C
Velocidad del gas	desde mínima hasta turbulenta o de pistoneo (slagging)

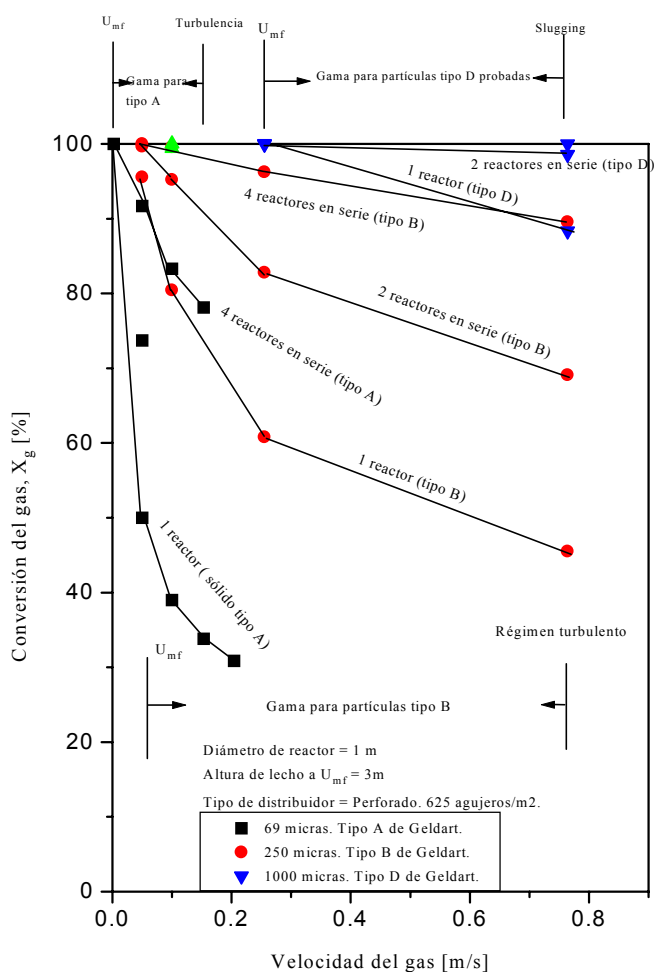


Figura 3.27. Influencia del tipo de partícula según la clasificación de Geldart en el comportamiento del sistema de purificación. Condiciones especificadas en tabla 3.4.

Partículas de 69 micras: Cada punto de la figura 3.27 se ha obtenido ejecutando los modelos del sistema, en los que se calculan los parámetros de funcionamiento del reactor. En las figuras siguientes se muestran los más importantes. En las mismas se puede evaluar la operación con una, dos o cuatro etapas en serie.

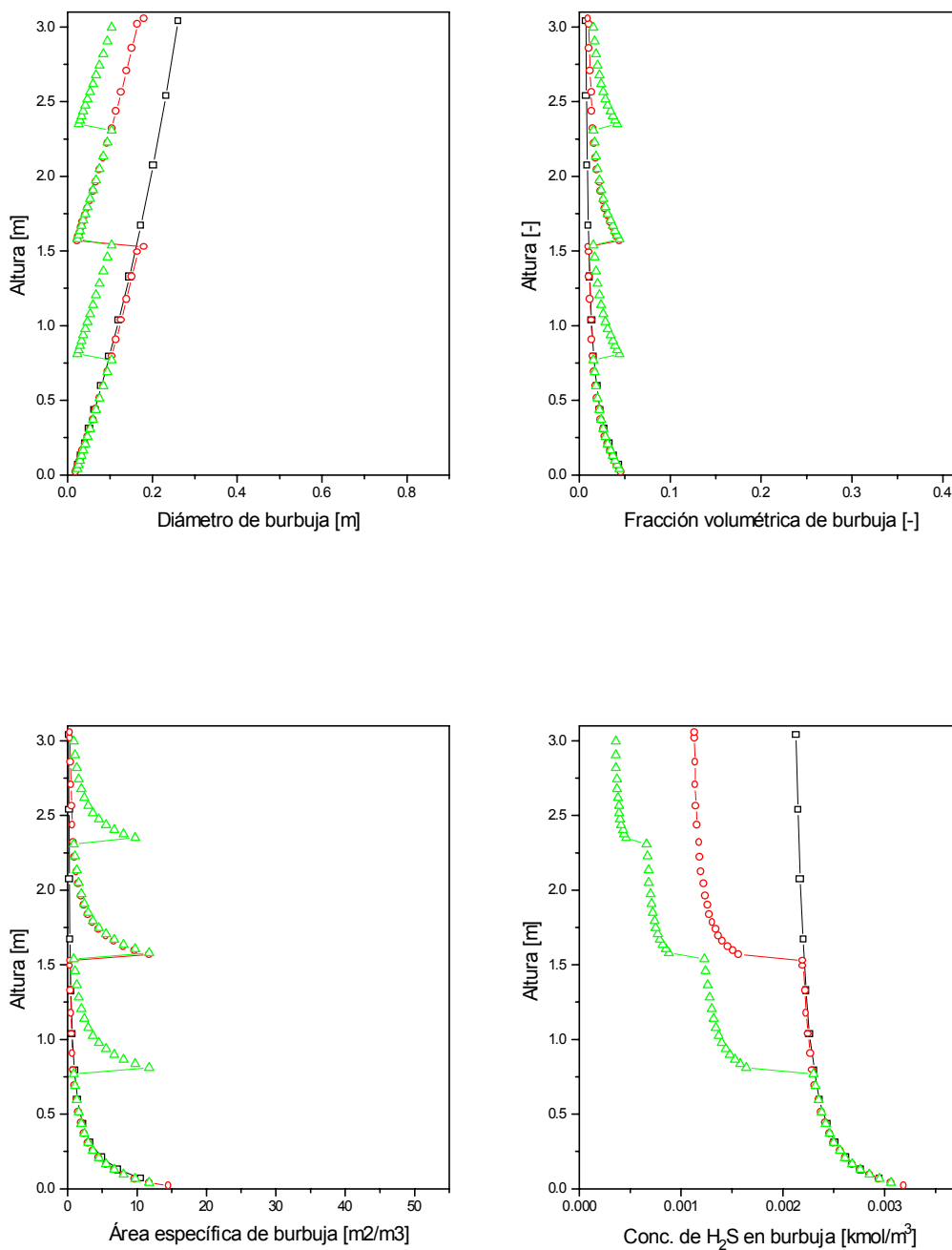


Figura 3.28.a. Variación de diferentes parámetros calculados según la longitud del lecho de partículas de 69 micras de tamaño (tipo A de Geldart).

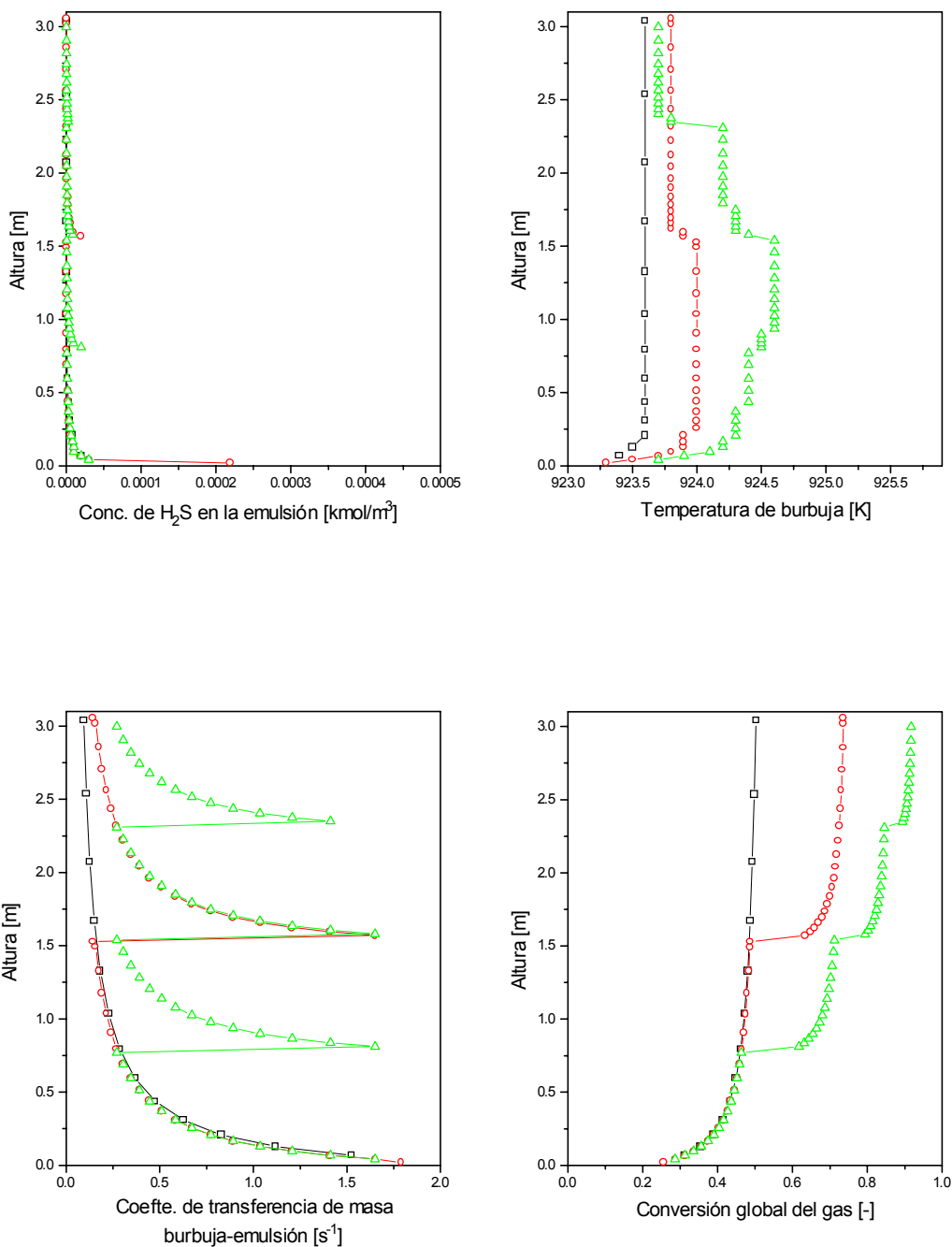


Figura 3.28.b. Variación de diferentes parámetros calculados según la longitud del lecho de partículas de 69 micras de tamaño (tipo A de Geldart). En la última gráfica se obtiene la conversión final del gas, en la que se muestran tres de los valores incluidos en la figura 3.27.

Partículas de 250 micras:

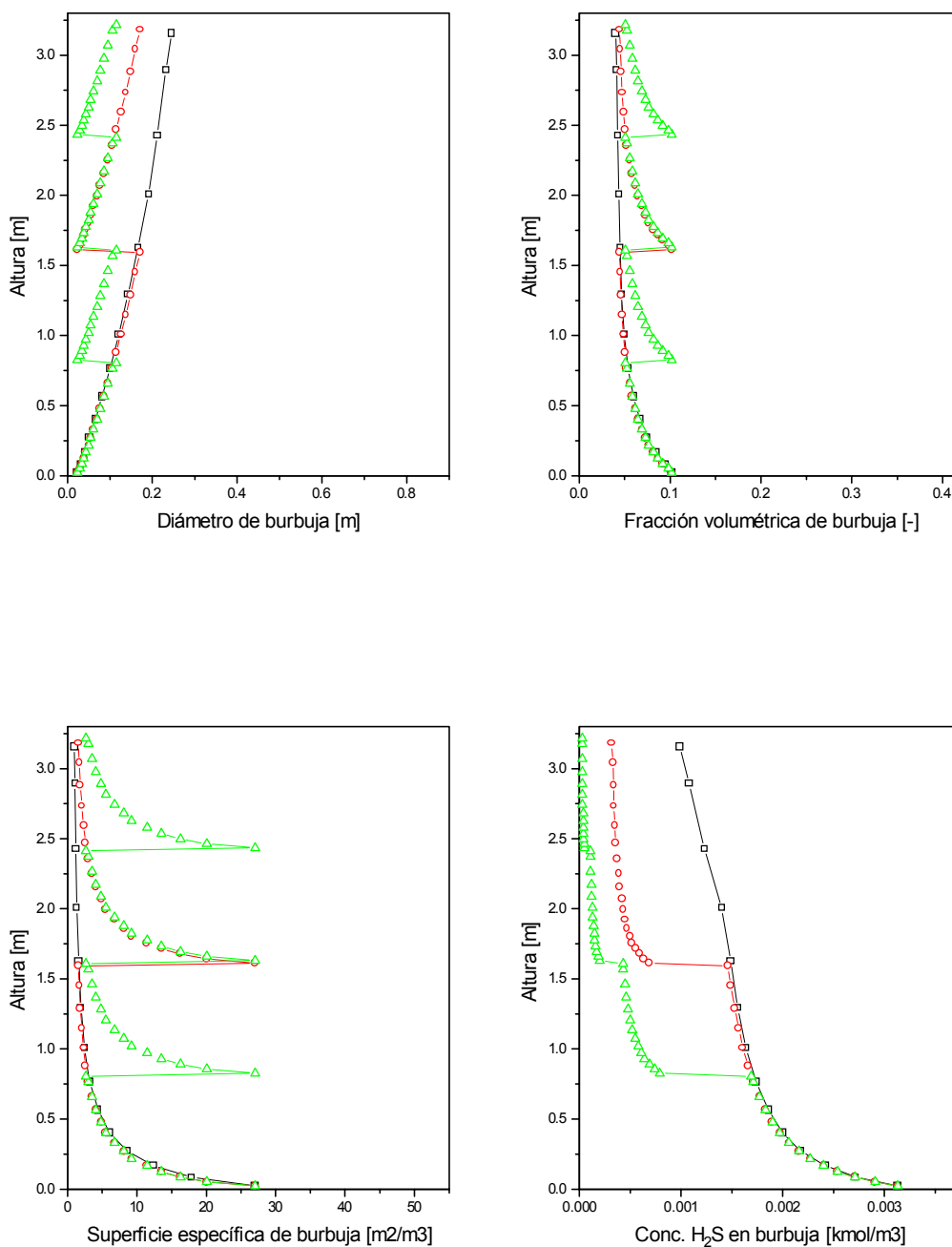


Figura 3.29.a. Variación de diferentes parámetros calculados según la longitud del lecho de partículas de 250 micras de tamaño (tipo B de Geldart).

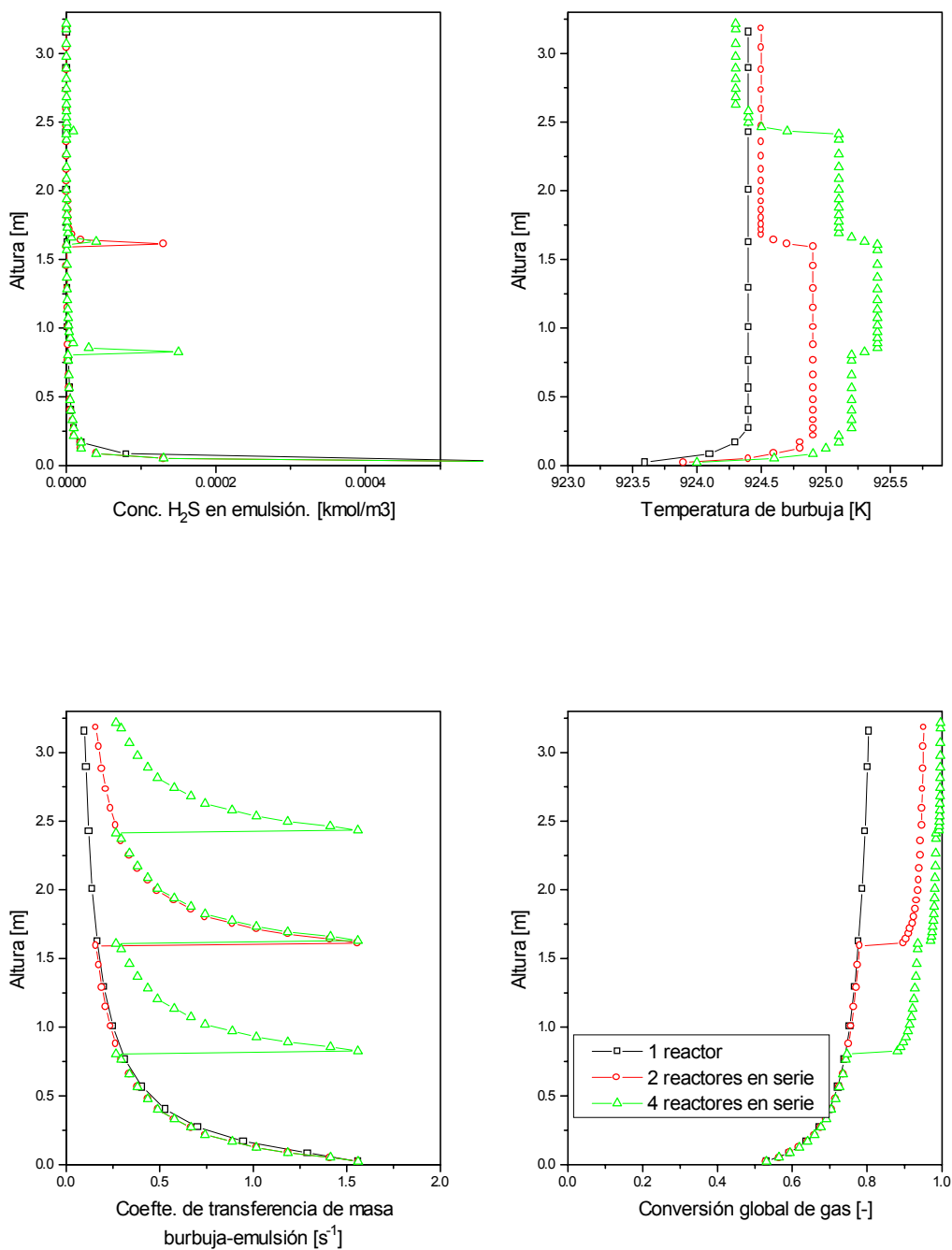


Figura 3.29.b. Variación de diferentes parámetros calculados según la longitud del lecho de partículas de 250 micras de tamaño (tipo B de Geldart). En la última gráfica se obtiene la conversión final del gas, en la que se muestran tres de los valores incluidos en la figura 3.27.

Partículas de 1000 micras:

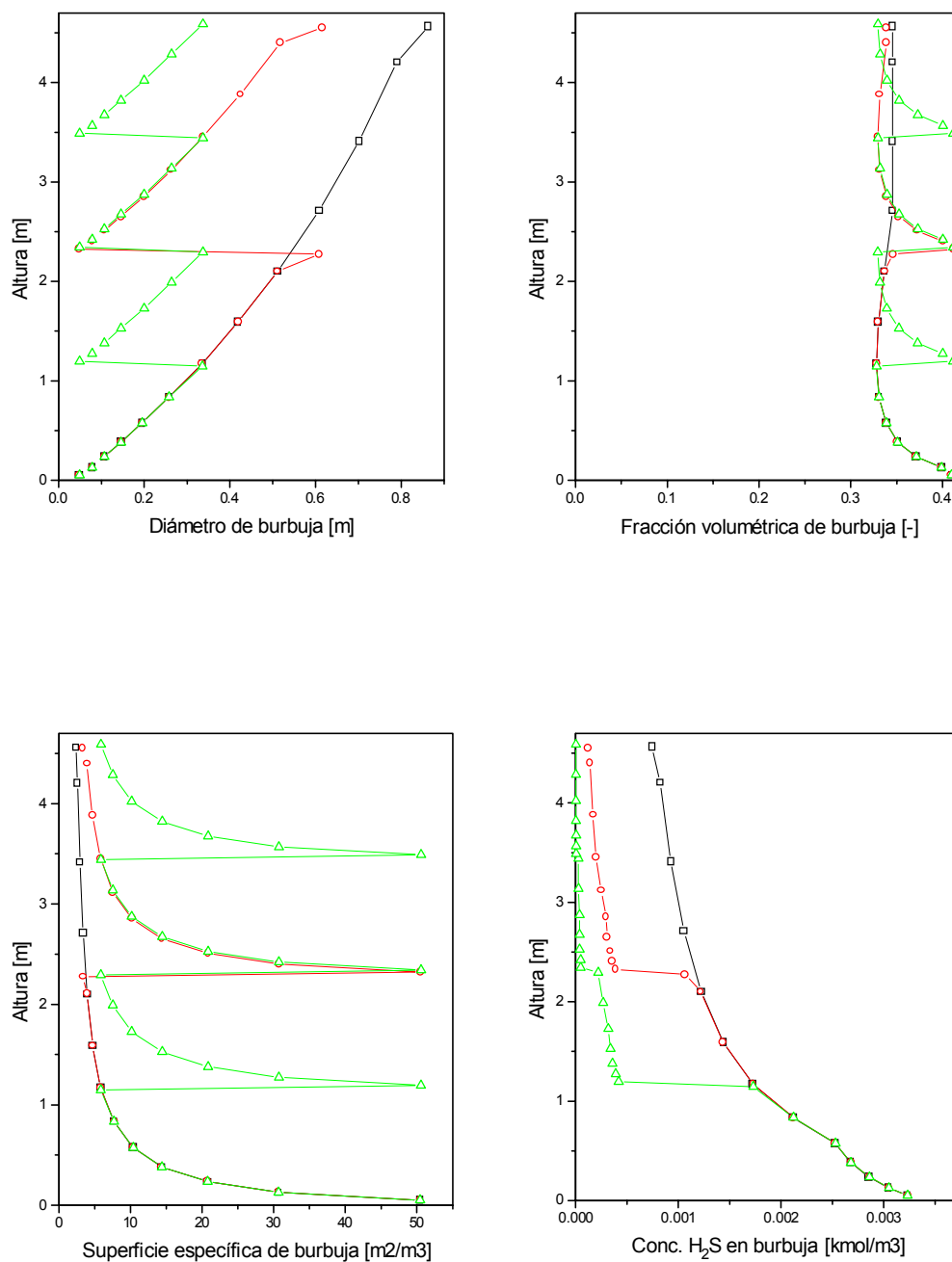


Figura 3.30.a. Variación de diferentes parámetros calculados según la longitud del lecho de partículas de 1000 micras de tamaño (tipo D de Geldart).

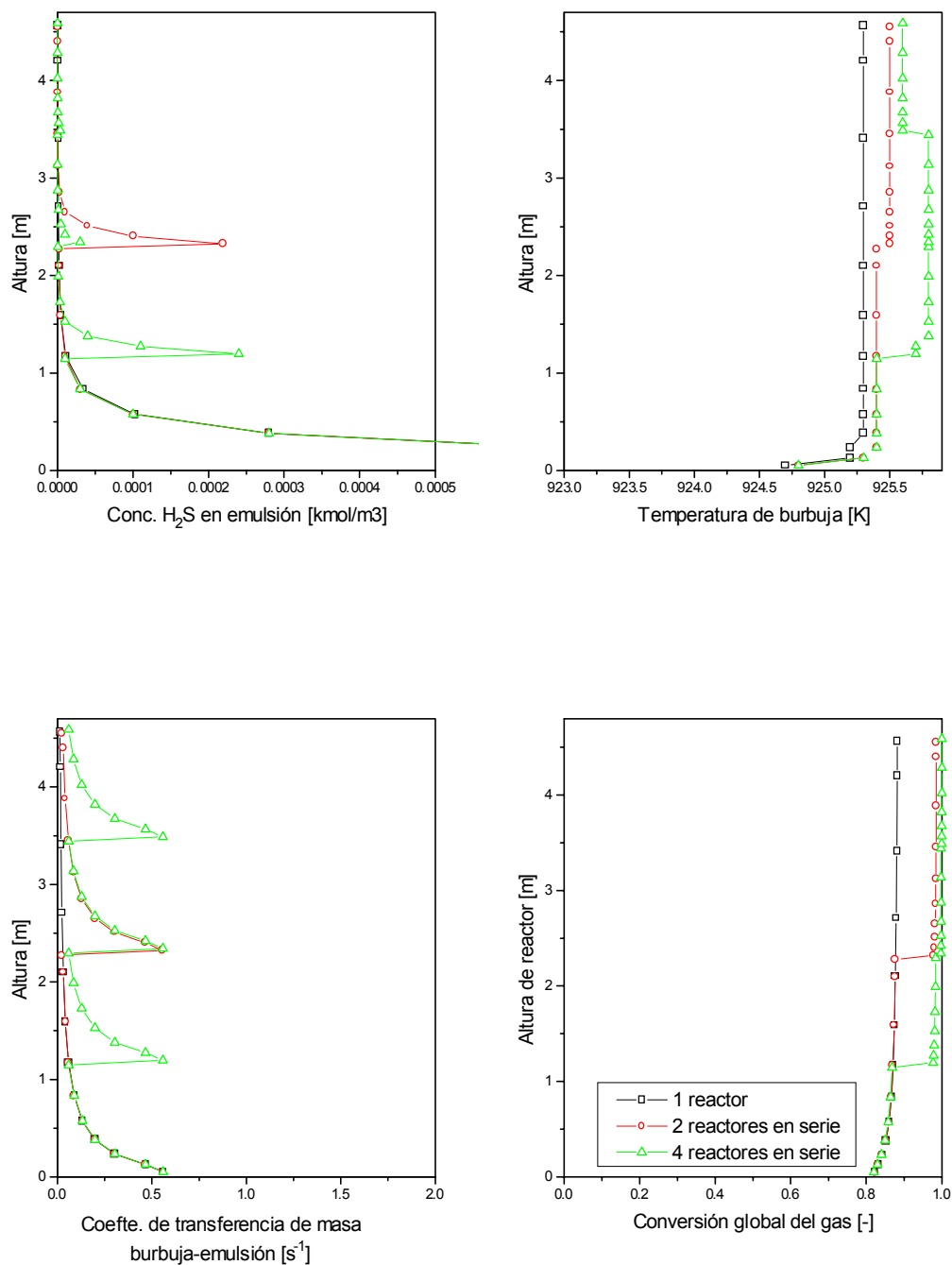


Figura 3.30.b. Variación de diferentes parámetros calculados según la longitud del lecho de partículas de 1000 micras de tamaño (tipo D de Geldart). En la última gráfica se obtiene la conversión final del gas, en la que se muestran tres de los valores incluidos en la figura 3.27.



### 3.7.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE MODELIZACIÓN.

El análisis de sensibilidad realizado muestra que las variables específicamente mostradas:

- Tamaño de partícula,
- Tipo de la misma según la clasificación de Geldart,
- Tipo de flujo considerado para el gas en la fase densa (emulsión),
- Conversión del sólido (caudal del mismo),
- Número de etapas de contacto a igualdad de altura total de lecho de partículas,
- Altura total del mismo,

tienen un efecto considerable en la conversión final del gas, que se ha de mover en valores lo más cercanos al 100 % como sea posible para maximizar la captura de los compuestos de azufre contaminantes. Cualquier variación de las condiciones de operación, por pequeña que sea hace que este valor final de conversión se vea afectado.

Durante el diseño se puede actuar sobre el número de etapas y dimensiones del reactor. Durante el funcionamiento las variables que muestran mayor importancia son las que se han visto: caudal de gas, caudal de sólido (ya que la operación es en continuo), temperatura, presión, altura del lecho, y otras que se han empleado implícitamente en las ejecuciones del modelo, como la naturaleza del sólido, su composición, porosidad, etc.

Por otro lado variables tales como caudal de gas, presión de operación, etc., vendrán marcadas por el diseño de la planta de gasificación en su conjunto que precede a esta planta de depuración situada a la salida de la misma.

La velocidad de reacción depende del tipo de sorbente sólido empleado, es decir composición química del óxido u óxidos que lo componen, y características físicas, como ha quedado patente en la primera parte de este capítulo: área superficial, porosidad, tamaño, y estructura granular/porosa, por citar sólo los más importantes, y cuyo efecto se estudia con detalle en el capítulo 5 para un sorbente real.

La composición en contaminantes vendrá determinada por el tipo de gasificador (de lecho fijo, fluidizado, de arrastre) tal como se ha descrito en el capítulo 1, tabla 1.2, y en el capítulo 2, tabla 2.1, y por las características de la materia prima empleada como combustible (tipo de carbón, residuos carbonosos de diferente origen, biomasa, mezclas de diferente origen, etc.).

Dado el número relativamente elevado de variables y posibilidades, sólo se ha presentado una muestra reducida de la respuesta del sistema a las variaciones de las mismas. Dicho estudio indica la adaptabilidad del modelo desarrollado en esta tesis para contemplar las condiciones específicas de un diseño real particular.

