

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se detalla la experimentación llevada a cabo en este trabajo, la validación del modelo matemático desarrollado y la discusión de los resultados obtenidos.

En primer lugar se describen los ensayos en los equipos de termogravimetría a presión atmosférica y a presión de hasta 25 bar, con los que se han hallado los valores de los procesos cinéticos y de transferencia de masa. En segundo lugar, se presentan las pruebas experimentales con el equipo de reacción a escala de laboratorio, comenzando con las pruebas de absorción y regeneración a conversión completa de sólido, así como de sensibilidad paramétrica, con los que se han validado los diferentes modelos cinéticos y del equipo de reacción desarrollados en el capítulo 3. La discusión de los resultados obtenidos pone también de manifiesto las cualidades y limitaciones del sorbente en la purificación del gas de síntesis.

5.2. OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS, DIFUSIONALES Y DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA LA REACCIÓN DE SULFIDACIÓN DE TITANATO DE CINCO.

5.2.1. EQUIPO UTILIZADO.

Para el estudio de los coeficientes cinéticos que intervienen en las reacciones se han utilizado dos equipos de análisis termogravimétrico diferentes. Uno opera a presión atmosférica y el otro a presión de hasta unos 25 bar. Inicialmente sólo se disponía del equipo atmosférico (marca SETARAM, mod. TG-85) mostrado esquemáticamente en la figura 5.1.

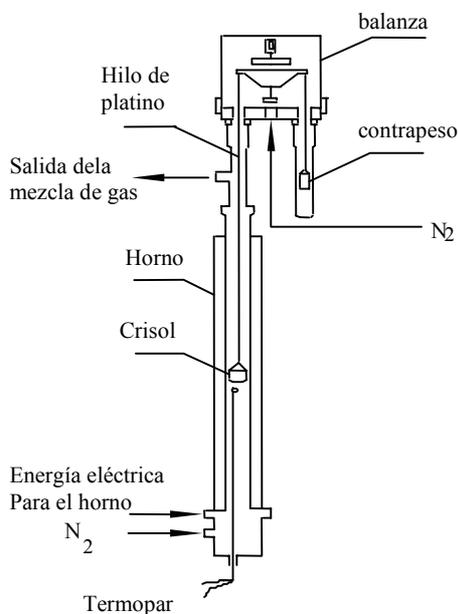


Figura 5.1. Equipo para termogravimetría a presión atmosférica. (Setaram mod. TG-85).

El análisis termogravimétrico consiste en registrar las variaciones en la masa que tiene lugar en una sustancia sólida sometida a un ambiente gaseoso de composición controlada, y en unas condiciones de temperatura y presión sujetas a un control preciso.

Generalmente en estos equipos se emplea un gas inerte, y los análisis registran el cambio que ocurre en la masa del sólido, debido principalmente a volatilizaciones o descomposiciones térmicas. Pero este caso es algo más complejo, ya que tanto el sólido como el gas son reactantes, por lo que se ha de tener especial cuidado en la concentración de éste último.

La balanza de precisión está alojada en el propio aparato, y separada del ambiente gaseoso reactivo mediante una purga de gas inerte, nitrógeno, que circula constantemente y evita ataques químicos contra las partes sensibles de la misma.

El modo de operación de estos equipos es el siguiente: Se suspende el sólido colocado en un crisol cerámico, o de malla de platino, en el brazo de una balanza de precisión. Este crisol queda suspendido en el centro de un horno cilíndrico vertical, revestido de material cerámico. Se coloca el horno en su posición, y se ajustan los cierres para asegurar la estanqueidad de los gases que a continuación se hacen circular por el interior. Se marca la temperatura de trabajo, o el perfil de temperaturas que se desea, y se inicia el registro de las temperaturas, masa y velocidad de variación de masa. Los diferentes caudales de gas reactante y de purga se controlan mediante válvulas independientes. La presión final de trabajo mediante controladores.

La temperatura deseada se alcanza mediante resistencias eléctricas embebidas en este horno cilíndrico vertical, controlándose mediante varios termopares colocados lo más cercanos posible a la muestra de sólido a ensayar. Normalmente se encuentran situados en el centro del horno, justo en la parte inferior del crisol que contiene las partículas, pero sin contacto físico con el mismo, para asegurar que la temperatura medida sea a la que efectivamente está sometida la muestra, pero sin alterar la medición del peso.

Pueden emplearse temperaturas variables, o bien valores constantes. Lo que da lugar a ensayos dinámicos en los que hay una variación acoplada de masa y temperatura, o bien ensayos isotermos, con variación de la masa de sólido únicamente.

En el apartado siguiente se detallan los valores de las variables empleadas. Se busca obtener la cinética de reacción, discriminando entre los fenómenos puramente físicos de los químicos, es decir separar los procesos de transferencia de masa de los puramente cinéticos.

a) Pruebas con termobalanza SETARAM, a presión atmosférica.

La tabla 5.1 muestra en su conjunto las condiciones de operación de las diversas pruebas experimentales realizadas en la termobalanza Setaram Mod. 85. La elección de las diversas condiciones se justifica a continuación según los resultados experimentales.

Tabla 5.1. Condiciones de operación de las pruebas realizadas en la termobalanza SETARAM.

Presión (bar abs)	Tipo de sólido	Tipo de gas	Diámetro partícula (micras)	Temperatura (°C)	Masa de muestra (mg)	Tipo de crisol	Denominación prueba
1	Titanato RTI	A	42-90	600	100	Cerámico	Set-1
1	Titanato RTI	A	0-400	600	100	Cerámico	Set-2
1	Titanato RTI	B	184	400	25	Cerámico	Set-3
1	Titanato RTI	B	184	500	25	Cerámico	Set-4
1	Titanato RTI	B	184	600	25	Cerámico	Set-5
1	Titanato RTI	B	184	650	25	Cerámico	Set-6
1	Titanato RTI	B	184	700	25	Cerámico	Set-7
1	Titanato RTI	B	184	400	25	Malla Pt	Set-8
1	Titanato RTI	B	184	500	25	Malla Pt	Set-9
1	Titanato RTI	B	184	600	25	Malla Pt	Set-10
1	Titanato RTI	B	184	600	25	Malla Pt	Set-11
1	Titanato RTI	B	184	650	25	Malla Pt	Set-12
1	Titanato RTI	B	184	700	25	Malla Pt	Set-13
1	Titanato RTI	B	Molurado	400	25	Cerámico	Set-14
1	Titanato RTI	B	Molurado	500	25	Cerámico	Set-15
1	Titanato RTI	B	Molurado	600	25	Cerámico	Set-16
1	Titanato RTI	B	Molurado	650	25	Cerámico	Set-17
1	Titanato RTI	B	Molurado	650	25	Cerámico	Set-18
1	Titanato RTI	B	Molurado	700	25	Cerámico	Set-19
1	Titanato RTI	C	184	400	25	Cerámico	Set-20
1	Titanato RTI	C	184	500	25	Cerámico	Set-21
1	Titanato RTI	C	184	600	25	Cerámico	Set-22
1	Titanato RTI	C	184	650	25	Cerámico	Set-23
1	Titanato RTI	C	184	700	25	Cerámico	Set-24
1	ZnO	B	200	400	25	Cerámico	Set-25
1	ZnO	B	200	500	25	Cerámico	Set-26
1	ZnO	B	200	600	25	Cerámico	Set-27
1	ZnO	B	200	650	25	Cerámico	Set-28
1	ZnO	B	200	700	25	Cerámico	Set-29

Tipo de gas:

A- 2% H₂S, resto N₂

B- 1.1%H₂S, 22%H₂, resto N₂

C- 1.1%H₂S, 22%H₂, 10% N₂, 4.4% CO₂, resto CO

b) termobalanza CAHN, con la que se han obtenido resultados hasta 25 bar.

Se han realizado pruebas isotérmicas de absorción según la tabla 5.2. Como en el caso anterior se ha buscado cubrir la gama de valores de las variables que permitan cuantificar los diferentes fenómenos que tienen lugar durante las absorciones.

Tabla 5.2. Condiciones de operación de las pruebas realizadas en la termobalanza CAHN.

Presión (bar abs)	Tipo de gas	Diámetro partícula (micras)	Temperatura (°C)	Masa de muestra (mg)	Prueba nº
1	B	184	500	300	cah-1
10	B	184	500	300	cah-2
15	B	184	500	300	cah-3
20	B	184	500	300	cah-4
25	B	184	500	300	cah-5
1	B	184	600	300	cah-6
10	B	184	600	300	cah-7
15	B	184	600	300	cah-8
20	B	184	600	300	cah-9
25	B	184	600	300	cah-10
15	B	184	700	300	cah-11
20	B	184	700	300	cah-12
25	B	184	700	300	cah-13

5.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TERMOGRAVIMETRÍA EN SULFIDACIÓN.

Se muestran gráficamente, en las figuras 5.3 y 5.4, realizadas en las condiciones detalladas en las tablas 5.1, y 5.2 respectivamente. En el siguiente apartado se discuten estos resultados y se obtienen los valores buscados.

Se presentan los resultados agrupados de forma que pueda observarse el efecto de la temperatura en cada una de las figuras, y comparando éstas entre sí, el efecto del resto de las variables: tipo de gas, tamaño de partícula, tipo de crisol, y naturaleza de la sustancia sólida reaccionante.

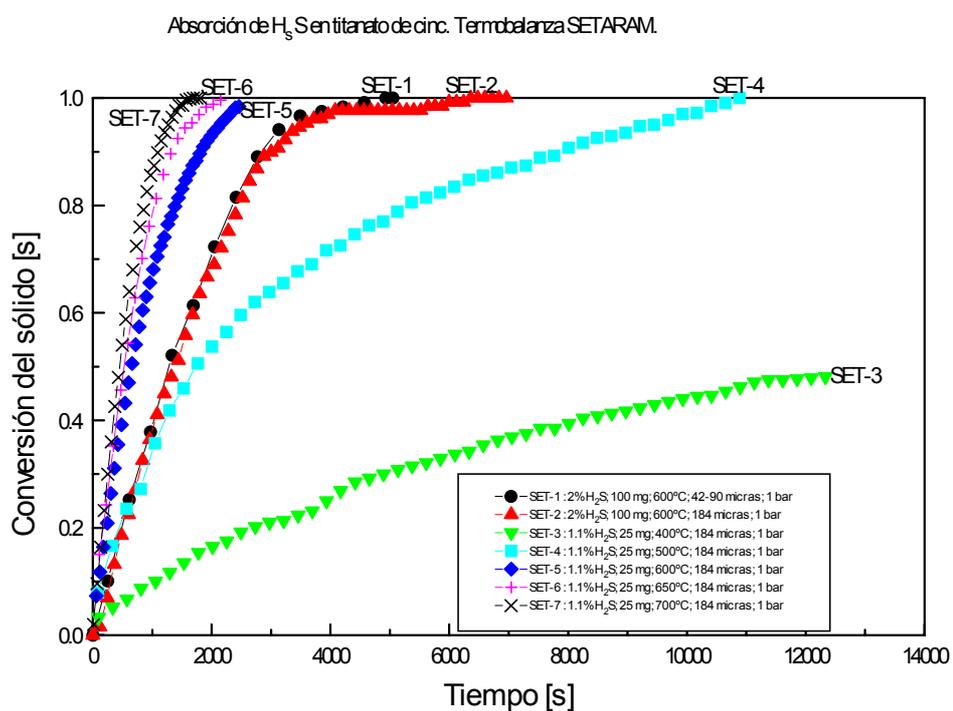


Figura 5.3.a. Efecto de la temperatura en la reacción de sulfidación de titanato de cinc. Resultados obtenidos en la termobalanza SETARAM. Crisol cerámico. Muestra sin molturar. Gas tipo A para las muestras de 100 mg, y tipo B para las muestras de 25 mg.

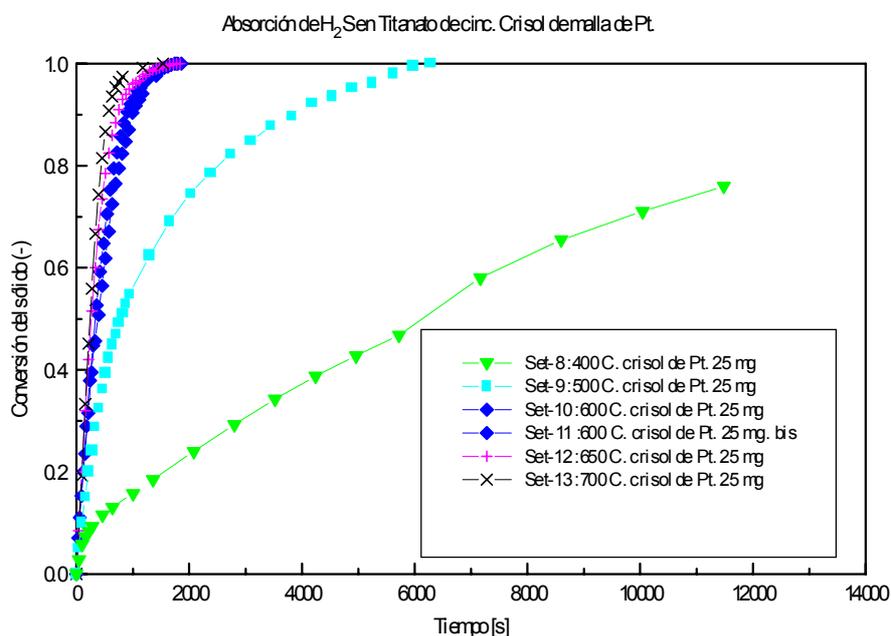


Figura 5.3.b. Efecto de la temperatura en la reacción de sulfidación de titanato de cinc. Resultados obtenidos en la SETARAM utilizando crisol de malla de platino. Sólido sin moliturar. Gas tipo B.

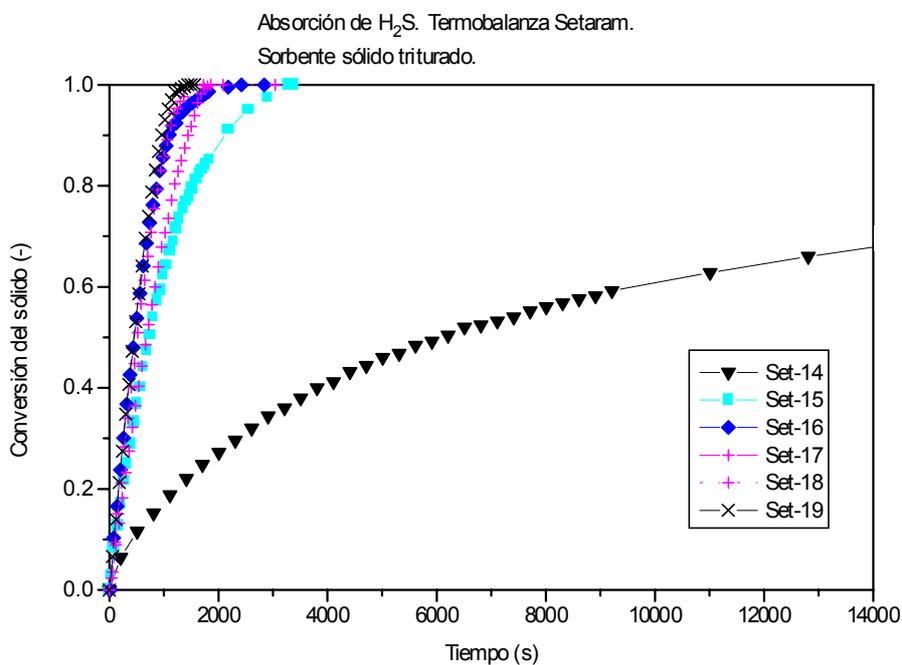


Figura 5.3.c. Efecto de la temperatura en la reacción de sulfidación de titanato de cinc. Resultados obtenidos en la SETARAM utilizando sorbente RTI moliturado en crisol cerámico. Gas tipo B.

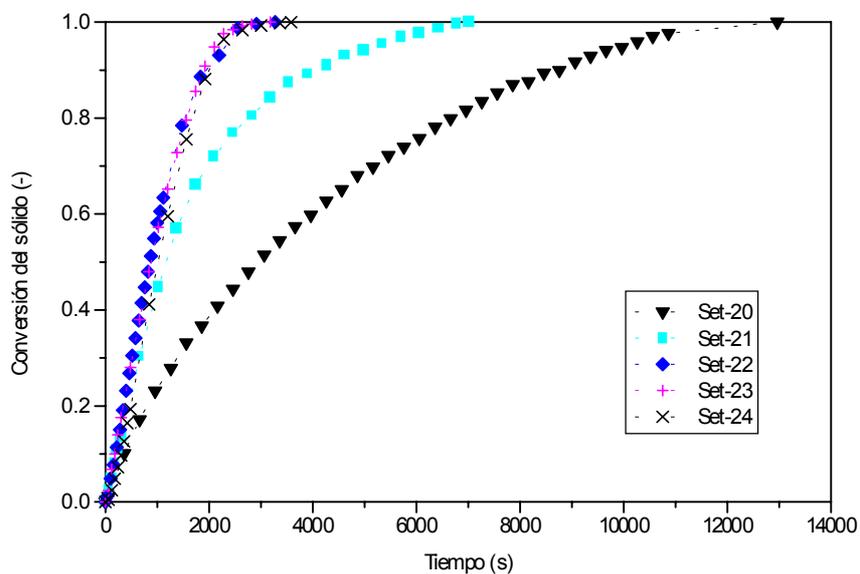


Figura 5.3.d. Efecto de la temperatura en la reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI). Resultados obtenidos en la SETARAM utilizando sorbente sin molturar en crisol cerámico. Gas tipo C.

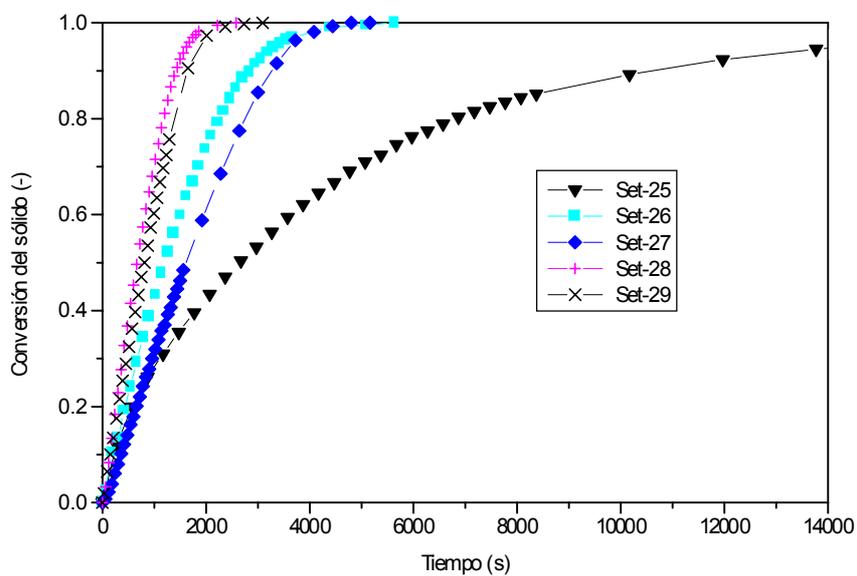


Figura 5.3.e. Reacción de sulfidación de óxido de cinc (ZnO). Resultados obtenidos en la termobalanza SETARAM utilizando sorbente en crisol cerámico. Gas tipo B.

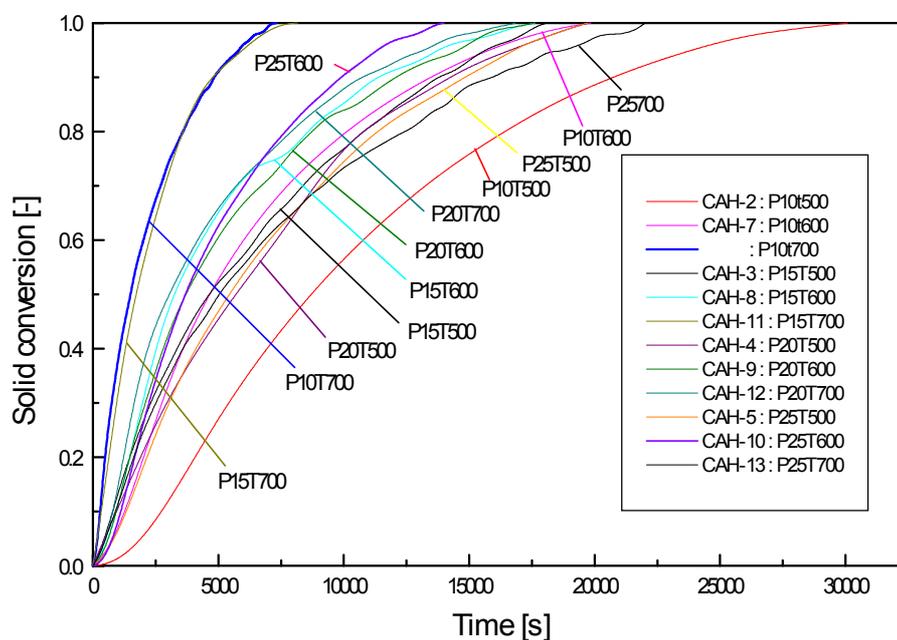


Figura 5.4. Reacción de sulfidación de titanato de cinc sin molturar en crisol cerámico. Resultados obtenidos en la termobalanza CAHN.

La masa de muestra empleada en este caso (300 mg, tabla 5.2) ha condicionado los resultados, alargando los tiempos de reacción en exceso, y enmascarando los fenómenos cinéticos con los de transferencia de masa.

Se ha intentado separar los efectos de estos últimos parámetros de transporte del reactante gas hasta la superficie del sólido mediante una modelización dinámica, pero los resultados, aunque de interés para algún ensayo, conducían en otros casos a valores negativos, por lo que no se han tenido en cuenta.

5. 3. TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE TERMOGRAVIMETRÍA.

5.3.1. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA O DIFUSIÓN EN INTERIOR DE LA MISMA.

En primer lugar se realizaron ensayos conducentes a estudiar el efecto del tamaño de partícula, y comprobar si los resultados cinéticos son afectados por la difusión de materia en el interior de las partículas. Como ejemplo de este estudio se han comparado las curvas SET-1 y SET-2, la primera para partículas en el intervalo de 42-90 micras y la segunda para un tamaño medio de 184 micras (incluyendo fracciones grandes y pequeñas), en la figura 5.5 (ampliando las abscisas respecto de la figura 5.3).

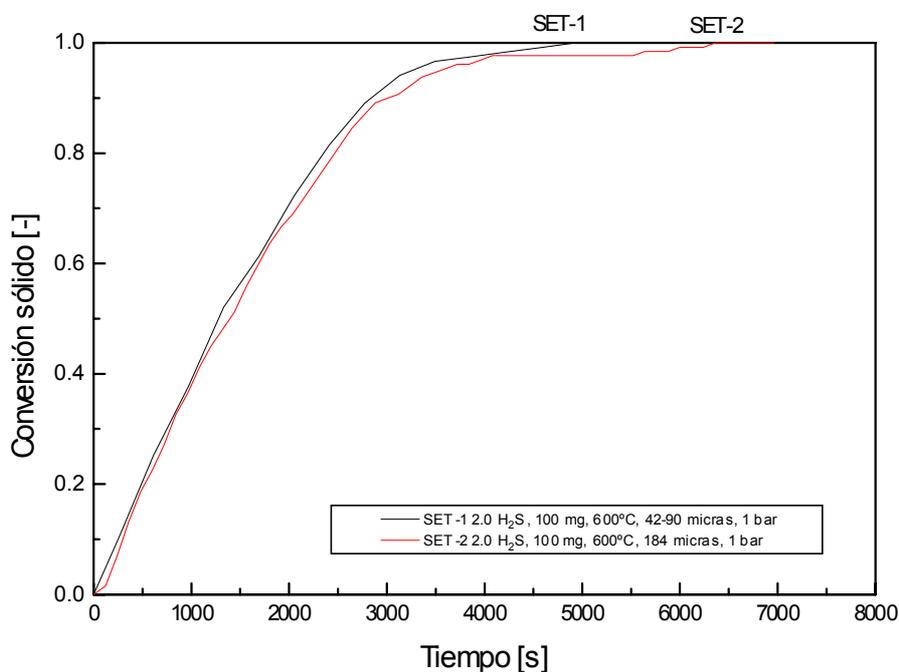


Figura 5.5.a. Influencia del tamaño de partícula (difusividad del gas en la misma) en la reacción de sulfidación de titanato de zinc.

De la figura 5.5.a se puede concluir que el diferente tamaño de partícula, en las condiciones de operación de la termogravimetría, no afecta al resultado. Pero las pruebas realizadas empleando sólido molturado indican que el tamaño sí podría tener importancia (comparando la figuras 5.3.b y 5.3.c), y que la difusividad del reactante gas a través del sólido se habría de tomar en consideración. En este último caso, sin embargo, hay dos aspectos que se han de tener en cuenta:

- 1 En las experimentaciones correspondientes a las figuras 5.3.b y 5.3.c, se han empleado dos crisoles diferentes, uno cerámico y otro de malla de platino, que pueden tener su efecto.
- 2 Al triturar el sorbente para disminuir su tamaño hasta ser inferior al correspondiente a la malla más pequeña del tamiz, de 49 micras, no se tiene la seguridad de no haber alterado la estructura del mismo, con alguna separación mecánica de los componentes que lo forman: TiO_2 y ZnO , lo que puede originar diferencias en el proceso global de absorción del reactante gaseoso.

Por ello se considera oportuno no considerar a efectos prácticos la influencia en los resultados del tamaño de partícula, y que los resultados obtenidos pueden ser considerados independientes de este parámetro. En otras palabras, la resistencia predominante sería la cinética, y no la difusiva en el interior de la partícula de sólido.

5.3.2. EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA GAS-SUPERFICIE DE SÓLIDO O DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA.

Comparando las pruebas realizadas (figura 5.6) variando únicamente la masa de sorbente empleada, 25 y 100 mg, a igualdad del resto de condiciones, SET-2 y SET-5, se constata que las diferencias en tiempos de reacción son apreciables. Esto puede ser debido a dos causas: a) el coeficiente de transferencia de masa gas-superficie de partícula, b) la difusión del gas en el interior las partículas. En el apartado anterior, se ha descartado este último fenómeno frente a la cinética intrínseca del proceso, por lo que hay que pensar en el transporte del reactante gas a la superficie del sólido como una resistencia de cierta importancia.

En SET-2 la concentración de reactante gas es incluso superior, de 2 % de H_2S , frente al 1.1% de SET-5, por lo que los tiempos deberían ser inferiores, al contrario de lo que sucede.

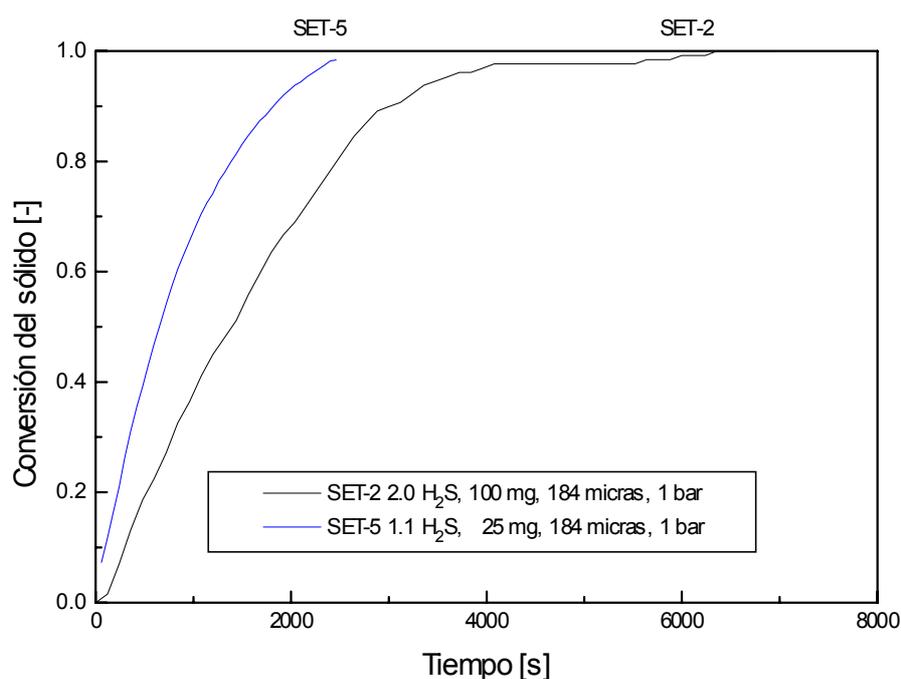


Figura 5.5.b. Influencia de la masa de sorbente sólido (transferencia de masa gas-sólido o difusión intraparticular) en la reacción del sulfidación del titanato de zinc.

Para minimizar esta influencia se decide realizar pruebas con la mínima cantidad de masa, 25 mg. Al haber menos cantidad de partículas dentro del pequeño crisol, el gas ha de recorrer menos espacio entre ellas para acceder a cualquier punto del sólido, y con ello el retraso debido a este transporte de masa se reduce al mínimo.

5.3.3. EFECTO DE LA PRESIÓN.

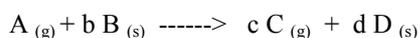
De la comparación de los tiempos de reacción obtenidos para ambas termobalanzas, abscisas de las figuras 5.3 y 5.4, se observa que estos son mucho mayores en las termogravimetrías realizadas a presión en la termobalanza CAHN, aunque los resultados se han obtenido con gas a presión en la mayoría de ensayos en ésta última. Al aumentar la presión aumenta la concentración del gas, y siendo la velocidad en la reacción de sulfidación proporcional a la concentración del gas elevada a un exponente, debiera aumentar proporcionalmente con la presión, y ocurre exactamente lo contrario. Se pone de manifiesto la existencia de alguna resistencia.

Esto podría ser debido a la geometría del crisol utilizado en la CAHN, que dificulta la entrada de gas en su interior. Dado que la masa de muestra es mayor, el crisol es más grande en dimensiones que el empleado en la termobalanza SETARAM, por lo que el recorrido que han de efectuar los gases es más largo, hasta acceder al sólido. Se cambió el crisol de cuarzo empleado inicialmente por otro de malla de platino, pero los tiempos de reacción no disminuyeron.

Los datos experimentales obtenidos con esta termobalanza, CAHN, se han empleado (como ya se ha comentado en el apartado 5.2.2) en un modelo que considera los fenómenos de transporte y la geometría del crisol, para obtener los valores de los coeficientes de transferencia de masa gas-superficie de partícula, k_g , y de difusión del gas a través de la partícula de sólido, D_e . Los valores de k_g son dependientes de las condiciones del proceso y geometría de la disposición experimental, teniendo por tanto un valor indicativo. Pero los resultados no permiten discriminar entre estas causas, siendo la dispersión de los valores obtenidos similar al valor absoluto de estos parámetros, por lo que no han resultado útiles.

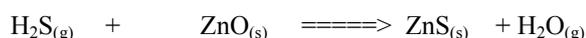
5.3.4. COEFICIENTE CINÉTICO INTRÍNSECO.

La reacción que se estudia responde al esquema siguiente:



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

Para el caso del titanato de zinc, cuya especie activa es el óxido de zinc, $b=1$:



La ecuación cinética general presenta la forma:

$$-\frac{1}{V_s} \frac{dn_A}{dt} = k_v C_A^N \quad (5.1)$$

En el capítulo 3 se han desarrollado algoritmos para modelos de reacción. En función del número de parámetros que incluyen se pueden clasificar en dos grupos:

- Con tres parámetros: k_v , k_g , D_e : De núcleo sin reaccionar o decreciente (MND) o de conversión progresiva
- Con cuatro parámetros: k_v , k_g , D_{ep} , D_{gr} . Granular o de poros, con o sin superposición de formas.

k_v es el coeficiente cinético intrínseco referido a volumen

k_g es el coeficiente de transporte de masa a la superficie de la partícula, depende de todo aquello que influya en el movimiento de la materia alrededor de las partículas, esto es tanto de la geometría del equipo que contiene al sólido, como de las condiciones de operación.

D_e es la difusividad del gas en el interior de la partícula, en el caso del MND es una difusividad promedio que incluye tanto el transporte a través de los poros del material como a través del propio material.

D_{ep} y D_{gr} en los modelos de cuatro parámetros corresponden a la difusividad en los poros del material y a la difusividad a través de materia sólida que lo compone, respectivamente. Es decir se ha subdividido la difusividad de los modelos de tres parámetros en dos difusividades diferentes.

Las ecuaciones integradas de los modelos más sencillos, los que permiten resolución analítica son:

De tres parámetros, MND:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} X_B + \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right] + \frac{\rho_B R}{bk_S C_{Ag}} \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right] \quad (5.2)$$

De cuatro parámetros, granular:

$$t = \frac{r_g \rho_s}{bk_{gr} C_A} \left[1 - (1 - X)^{1/3} \right] + \frac{r_g^2 \rho_s}{6bD_{gr} C_A} \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] + \frac{R_p^2 \rho_s (1 - \epsilon_p)}{6bD_{ep} C_A} \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] + \frac{R_p \rho_s (1 - \epsilon_p)}{3bk_g C_A} X \quad (5.3)$$

En una primera aproximación, se supone que no existen resistencias difusionales ni de transporte, es decir considerando que el tiempo de reacción se debe únicamente a la velocidad de reacción intrínseca, o de que están incluidas en el coeficiente cinético, para el modelo MND, más sencillo, y se obtiene un valor global del coeficiente cinético.

A) Datos obtenidos con el crisol de malla de Pt en termobalanza SETARAM, sólido RTI sin molturar:

Los resultados experimentales se recogen en la figura 5.6.a (5.3.b)

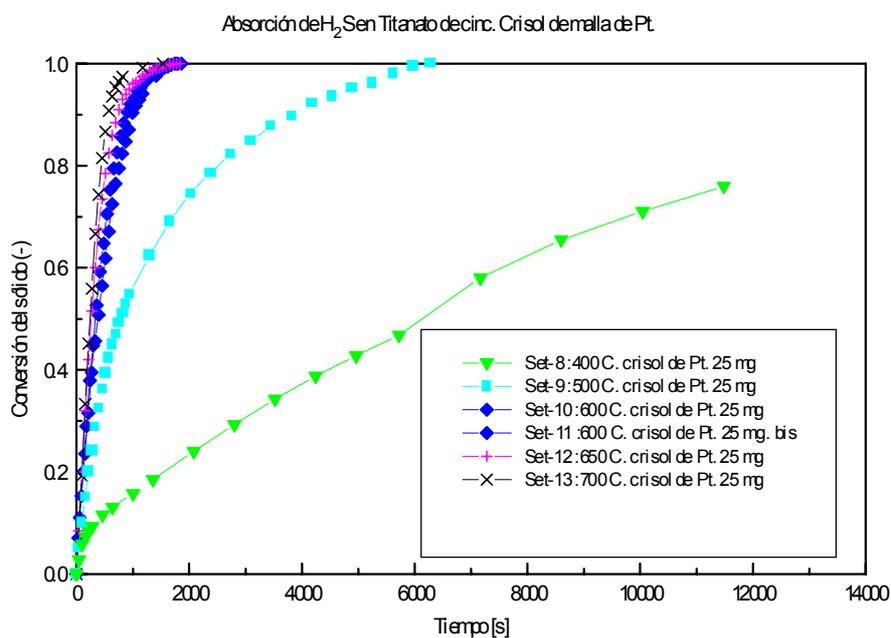


Figura 5.6.a. Resultados experimentales para la reacción de sulfidación de titanato de cinc RTI. Termobalanza SETARAM TG-85. Crisol de malla de Pt.

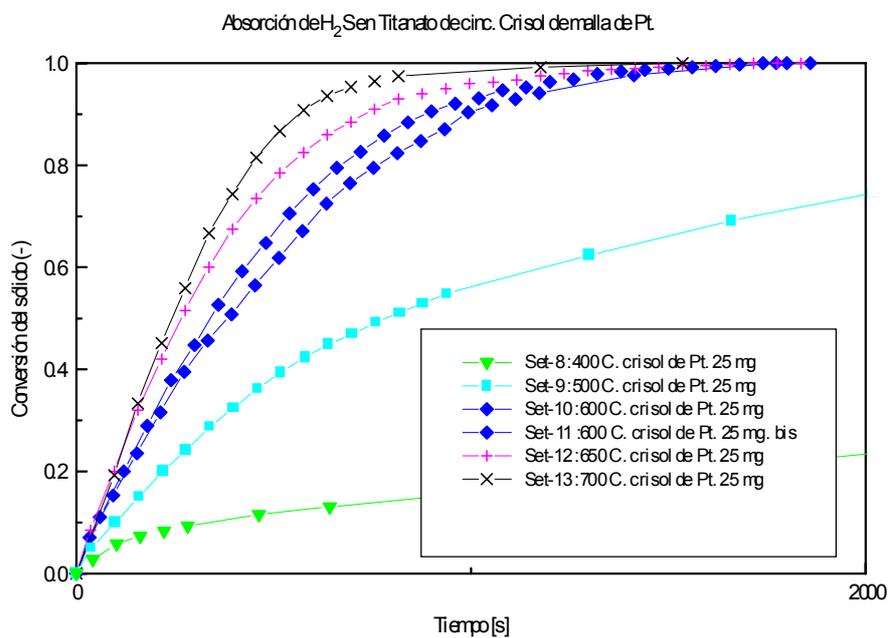


Figura 5.6.b. Reacción de sulfidación de titanato de cinc RTI. Termobalanza SETARAM TG-85. Crisol de malla de Pt. Eje de abscisas ampliado respecto de la figura 5.6.a.

A partir de aquí, se pueden obtener los coeficientes cinéticos asignando toda la resistencia al término cinético, y utilizando dos métodos:

Método 1- Calculando los k_v utilizando sólo el tiempo de reacción total,

$$t = \left[\frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right] \right]_{x_B=1} \quad (5.4)$$

con los valores de los parámetros correspondientes al sólido y al gas empleado:

$$\rho_B = 1.55 \text{ e4 mol/m}^3$$

$$k_v = 3 k_s / R$$

$$b = 1$$

$$C_{ag} = (\text{botella } 304.482) = 1.18\% \text{ vol} = (P/RT) (\%H_2S/100) 1000$$

$$B = \left[\frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \right] = \frac{3 \rho_B}{b \frac{3 k_s}{R} C_{Ag}} = \frac{3 \rho_B}{b k_v C_{Ag}} \quad (5.5)$$

y se obtienen los resultados de la tabla 5.3:

Tabla 5.3. Valores del coeficiente cinético experimental para la reacción de sulfidación.

T (°C)	k_v (s^{-1})
500	39.8
600	159.1
700	204.7

Este método tiene la desventaja de emplear sólo un dato de tiempo, el correspondiente a la conversión total. Por ello se ha preferido utilizar el siguiente, que emplea todos los valores del intervalo, tratados estadísticamente.

Método 2- Por regresión directa de la función 5.4, para las diferentes temperaturas:

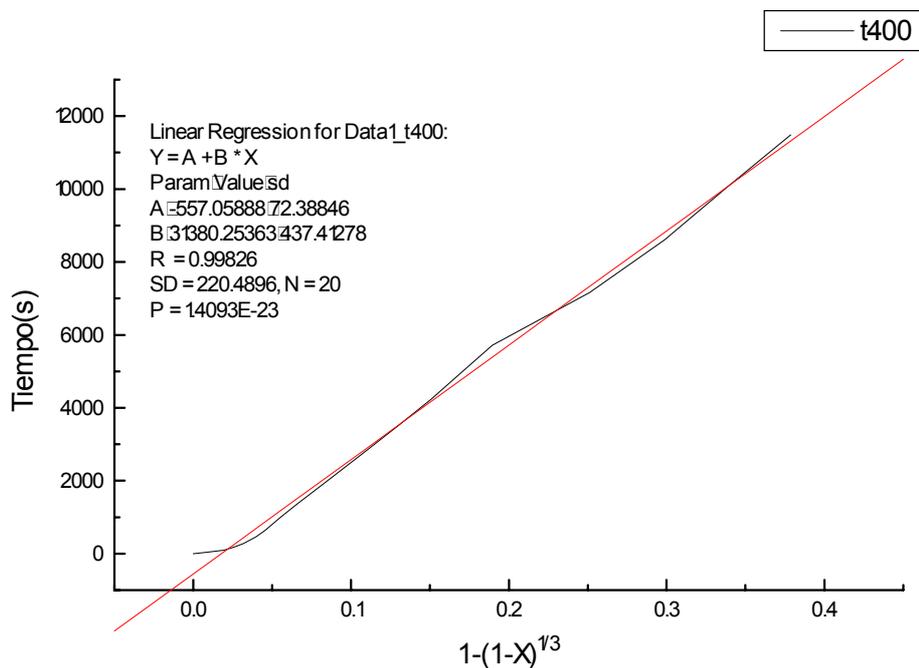


Figura 5.7.a. Obtención de parámetro cinético para 400 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI en crisol de malla de Pt, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

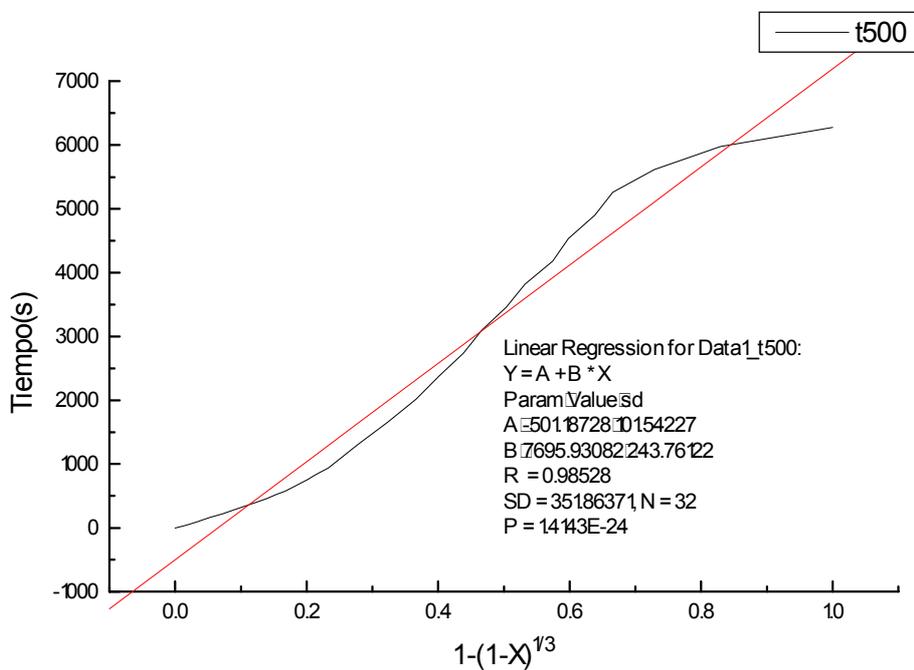


Figura 5.7.b. Obtención de parámetro cinético para 500 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI en crisol de malla de Pt, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

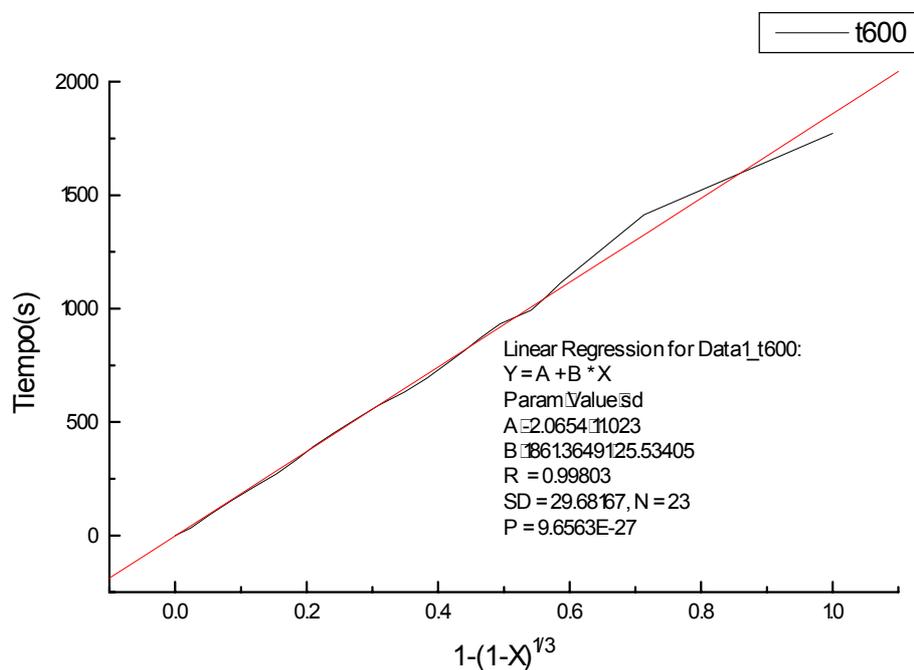


Figura 5.7.c. Obtención de parámetro cinético para 600 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI en crisol de malla de Pt, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

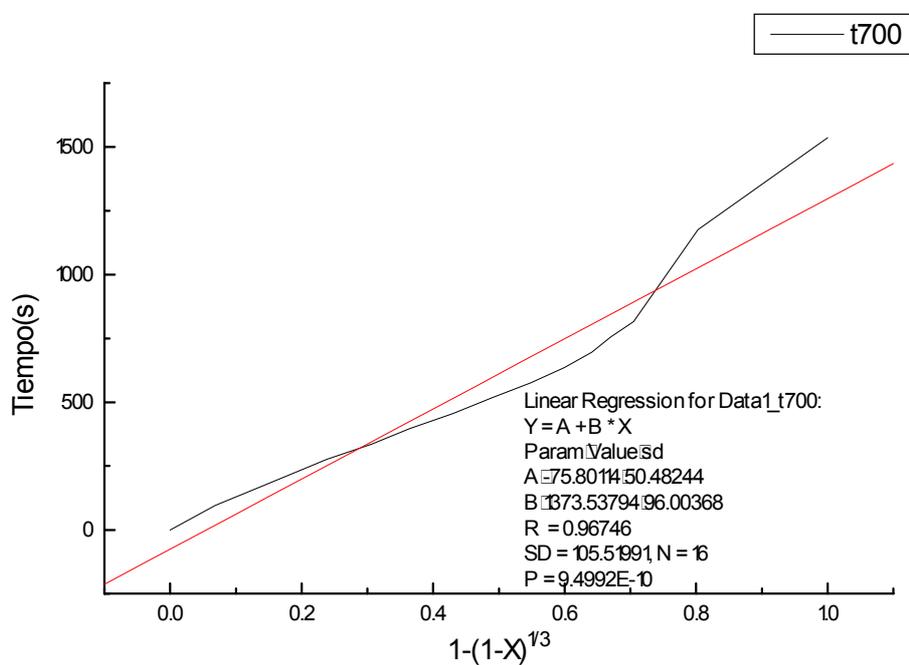


Figura 5.7.d. Obtención de parámetro cinético para 700 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI en crisol de malla de Pt, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

El resumen de los valores obtenidos se muestra en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Valores de coeficiente cinético para la reacción de sulfidación de sólido RTI en termobalanza Setaram TG-85.

T (°C)	B de regresión en figuras anter.	Ajuste (R ²)	k _v (s)
400	31380	0.9965	6.93
500	7695	0.9707	32.5
600	1861	0.9961	151.6
600 bis	1898	0.9900	148.6
650	1893	0.9686	157.6
700	1374	0.9360	228.8

De los valores k_v obtenidos, se puede estudiar la influencia de la temperatura, desglosando en factor preexponencial, k_{v0}, y energía de activación, E_a.

$$k_v = k_{v0} \exp -(E_a/RT) \tag{5.6}$$

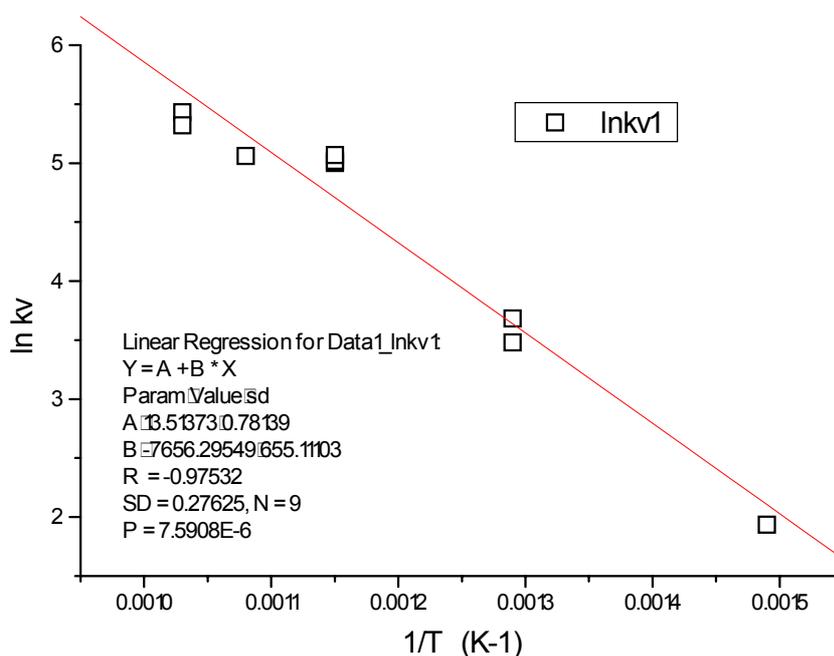


Fig 5.8. Obtención de factor preexponencial y energía de activación para la reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI).

de donde resultan los valores:

$$E_a/R=7656 \implies E_a= 15212\text{cal/mol} = \mathbf{63740 \text{ J/mol}} ; \ln(k_{v0})=13.51 \implies k_{v0} = \mathbf{7.37e5s^{-1}}$$

B) Datos obtenidos con el crisol cerámico en termobalanza SETARAM, sólido RTI molido:

Se emplean los resultados experimentales de la figura siguiente:

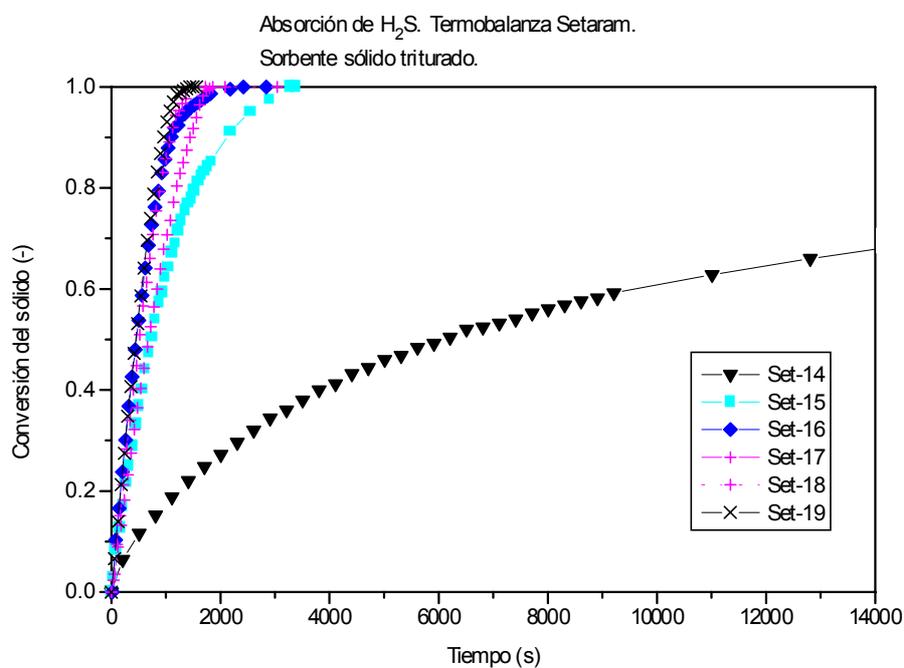


Figura 5.9 (5.3.c) Resultados experimentales para la reacción de sulfidación de titanato de cinc RTI, utilizando sólido molido. Termobalanza SETARAM TG-85.

Aplicando el método del apartado anterior, para cada una de las temperaturas ensayadas, para el sólido molido, se obtienen las gráficas que se muestran a continuación.

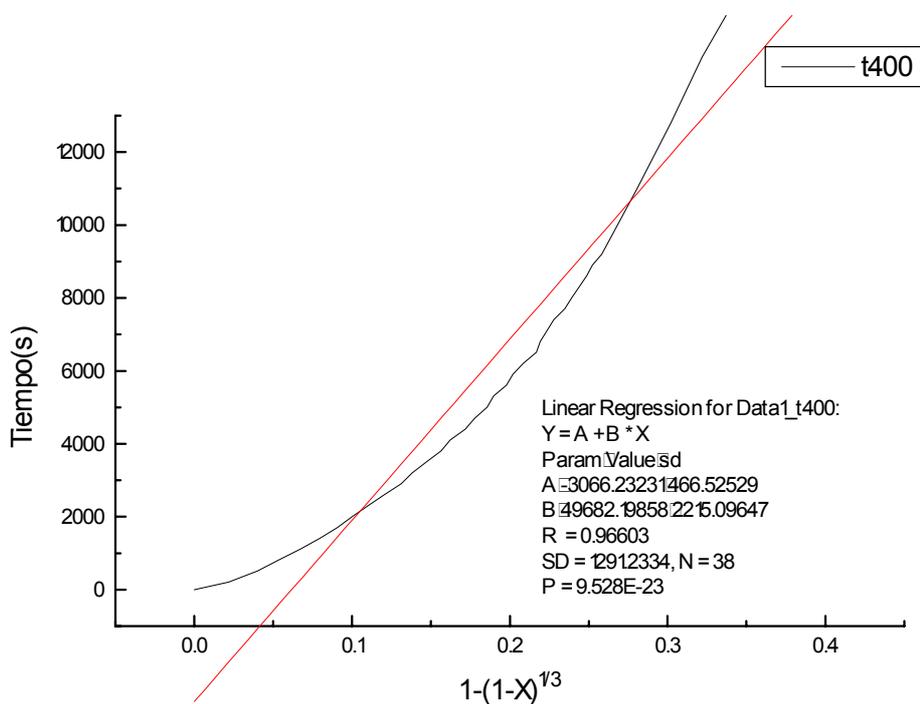


Figura 5.10.a. Obtención de parámetro cinético para 400 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI molido en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

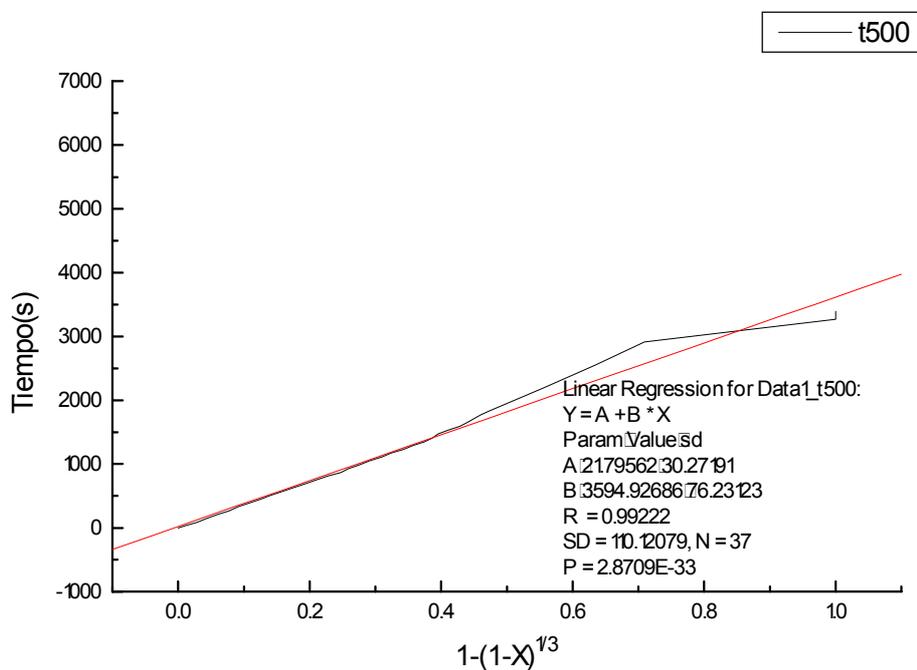


Figura 5.10.b. Obtención de parámetro cinético para 500 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI molido en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

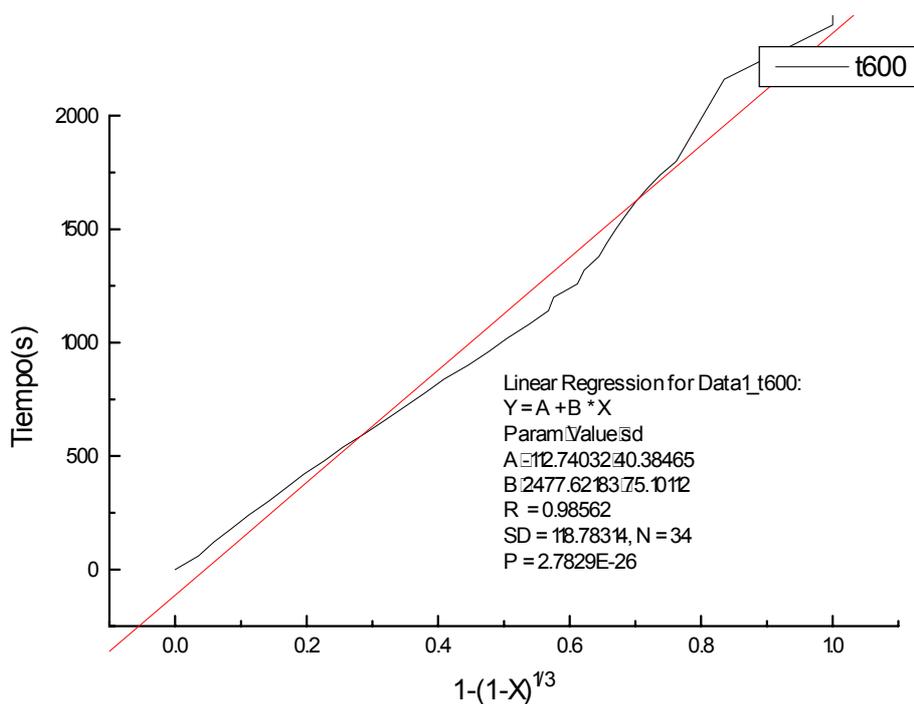


Figura 5.10.c. Obtención de parámetro cinético para 600 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI molido en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

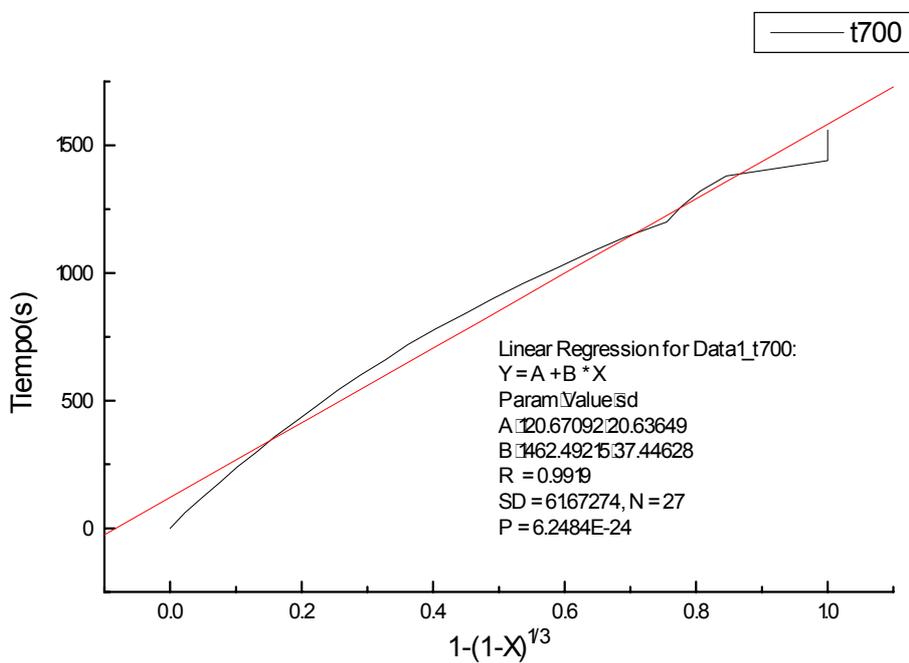


Figura 5.10.d. Obtención de parámetro cinético para 700 °C. Reacción de sulfidación de sólido RTI molido en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

El resumen de los coeficientes cinéticos obtenidos aparece en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Valores de coeficiente cinético para la reacción de sulfidación de sólido RTI molido, crisol cerámico, en termobalanza Setaram TG-85.

T (C)	B de regresión en figuras anter.	Ajuste (r ²)	k _v (s)
400	49682	0.9330	4.34
500	3594	0.9845	68.92
600	2477	0.9714	112.93
650	2051	0.9438	144.20
650 bis	2106	0.9061	140.43
700	1462	0.9839	213.25

Utilizando la expresión 5.6, se puede obtener el factor preexponencial y la energía de activación de forma gráfica (figura 5.11):

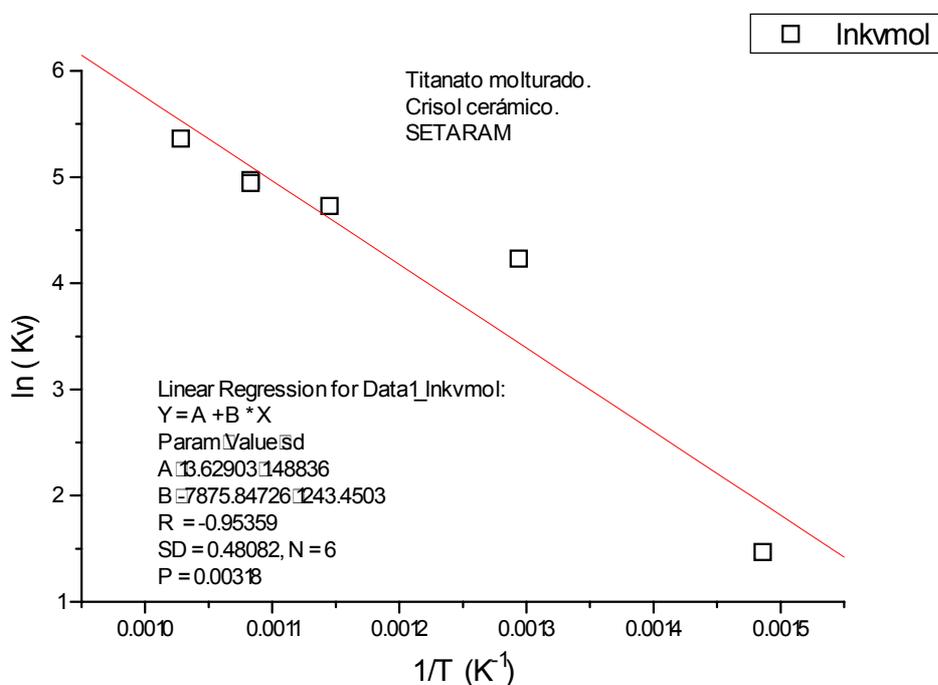


Figura 5.11. Valores de coeficiente cinético para la reacción de sulfidación de sólido RTI en termobalanza Setaram TG-85, obtenidos empleando crisol cerámico con sólido molido.

de donde resultan los valores:

$$E_a/R=7876 \implies E_a= 15649\text{cal/mol}= 65728\text{J/mol} ; \ln(k_{v0})=13.63 \implies k_{v0}= 8.307\text{e}5\text{s}^{-1}$$

Los valores son casi idénticos (dentro del error experimental) a los del titanato sin molido y crisol de malla de Pt.

C) Datos obtenidos con el crisol cerámico en termobalanza SETARAM, sólido ZnO:

Se han realizado para comparar el comportamiento con un sólido diferente, el óxido de cinc, que forma la parte activa del sorbente RTI.

Se obtienen los siguientes resultados, comparados con las de crisol cerámico y titanato sin molturar (figura 5.12):

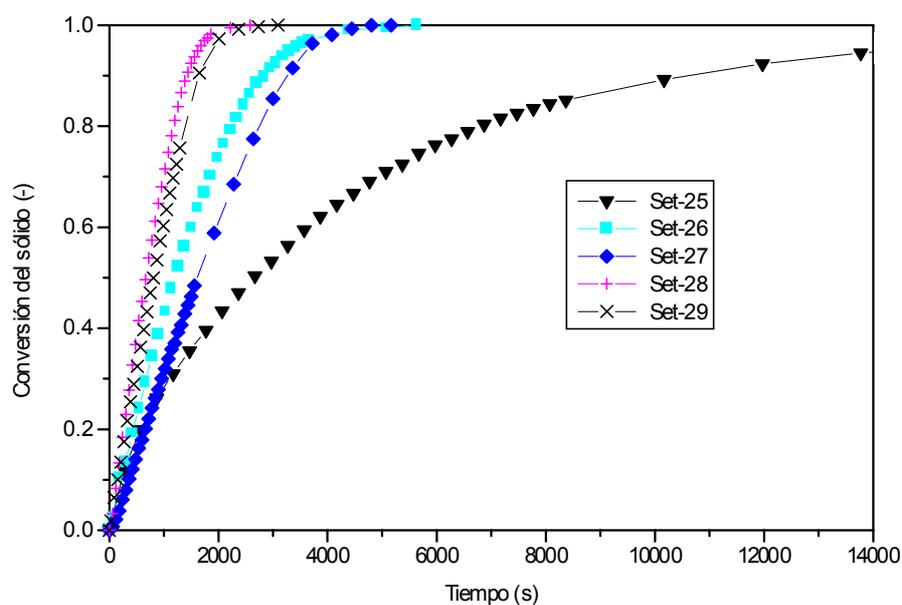


Figura 5.12. (fig 5.3.e) Resultados experimentales para la reacción de sulfidación de óxido de cinc, y comparación con los de titanato de cinc RTI sin molturar. Termobalanza SETARAM TG-85.

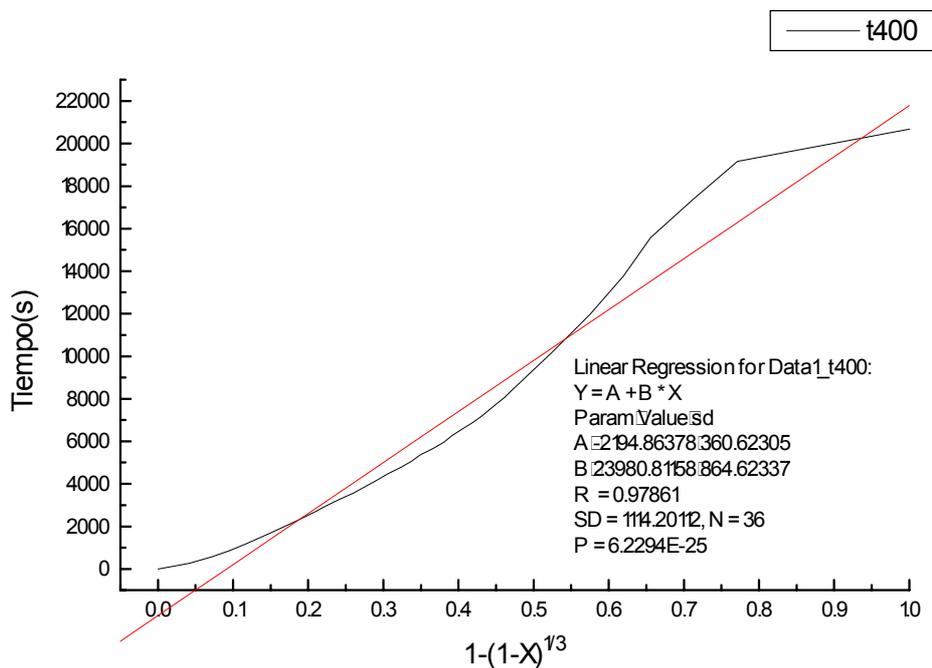


Figura 5.13.a. Obtención de parámetro cinético para 400 °C. Reacción de sulfidación de ZnO en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

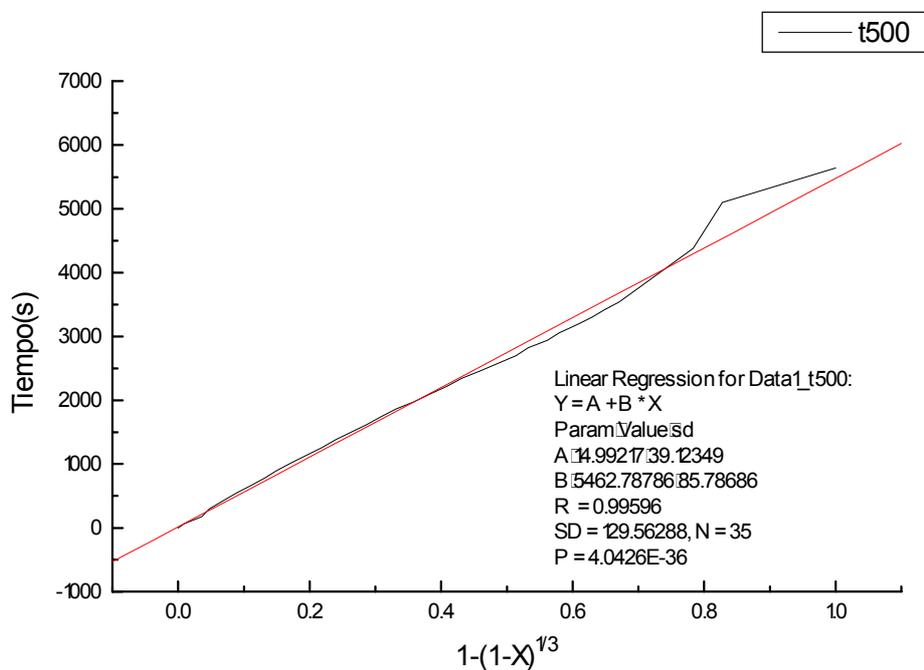


Figura 5.13.b. Obtención de parámetro cinético para 500 °C. Reacción de sulfidación de ZnO en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

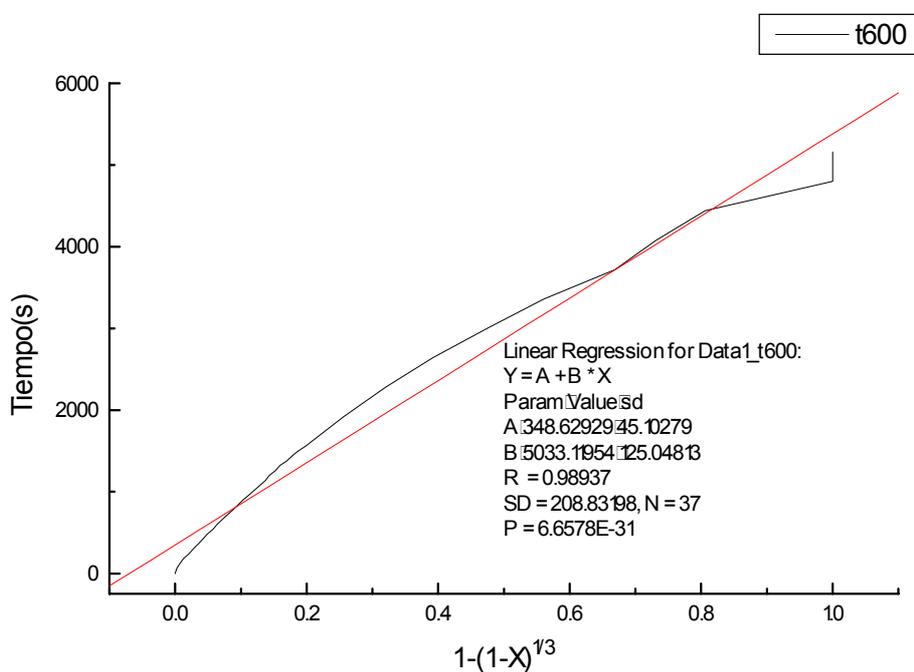


Figura 5.13.c. Obtención de parámetro cinético para 600 °C. Reacción de sulfidación de ZnO en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

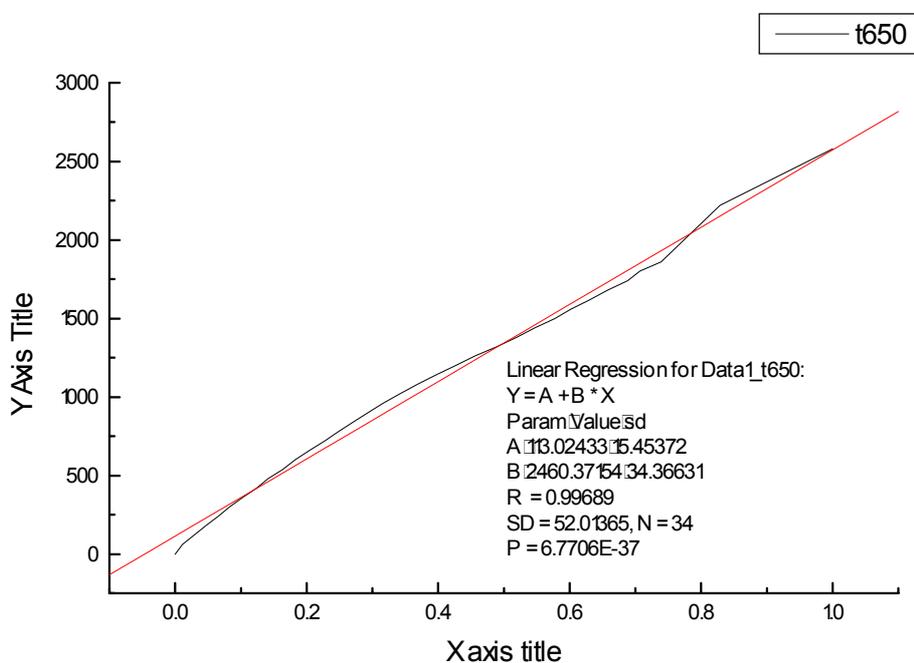


Figura 5.13.d. Obtención de parámetro cinético para 650 °C. Reacción de sulfidación de ZnO en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

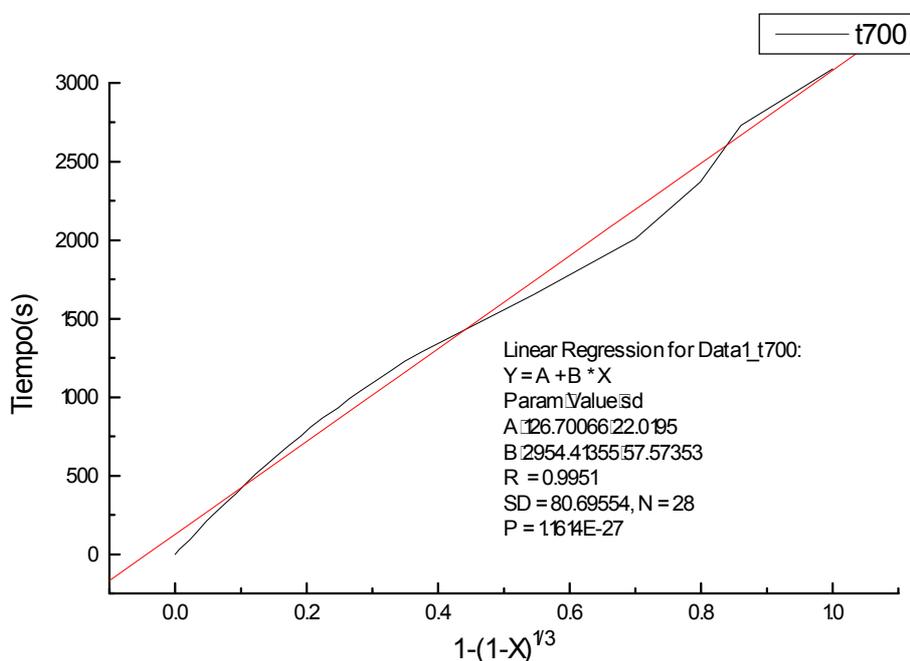


Figura 5.13.e. Obtención de parámetro cinético para 700 °C. Reacción de sulfidación de ZnO en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85.

el ajuste de los datos se realiza empleando los valores siguientes para la ecuación 5.2 :

masa molar ZnO=81,37 g/mol
 densidad ZnO = 5.606 g/cc
 $\rho_B = 5.606 \text{ g/cc} / 81.37 \text{ mol/g} \cdot 10^6 \text{ cc/m}^3 = 6.89 \text{ e}4 \text{ mol/m}^3$
 $k_v = 3 k_s / R$
 $b = 1$
 $C_{ag} = 1.19\% \text{ vol} = (P/RT) (\%H_2S/100) 1000$

El resumen de los resultados obtenidos para k_v , en estas condiciones aparece en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Valores de coeficiente cinético para la reacción de sulfidación de ZnO, crisol cerámico, en termobalanza Setaram TG-85.

T (C)	B de regresión en figuras anter.	Ajuste (r^2)	k_v (s)
400	23980	0.9577	40.0
500	5463	0.9919	201.53
600	5033	0.9789	247.05
650	2460	0.9938	534.10
700	2954	0.9902	469.14

Como en los casos anteriores, se obtienen los valores que componen el coeficiente cinético mediante el siguiente gráfico (fig. 5.14):

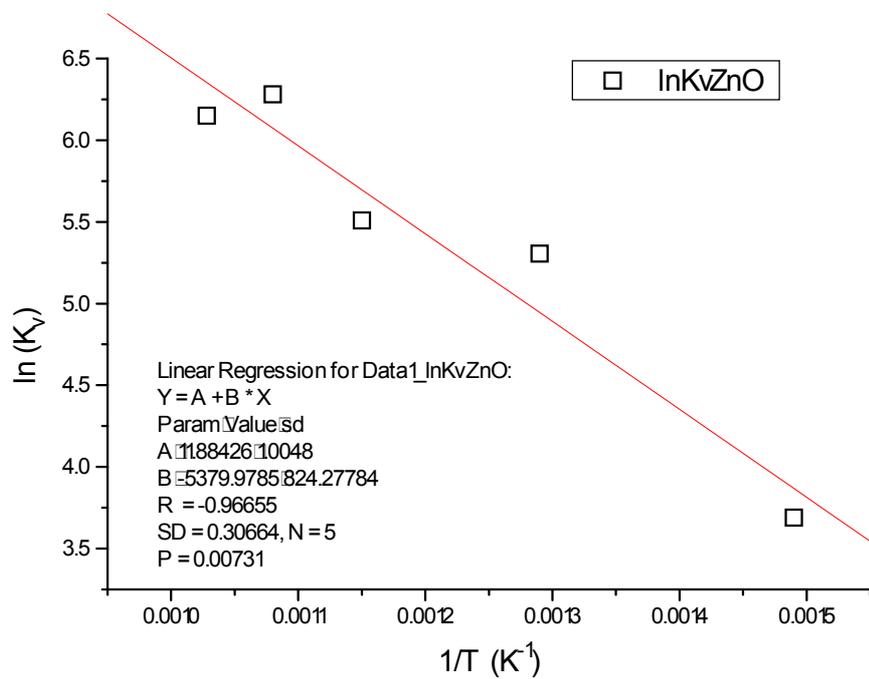


Figura 5.14. Valores de coeficiente cinético para la reacción de sulfidación de ZnO en termobalanza Setaram TG-85, obtenidos empleando crisol cerámico.

de donde resultan los valores:

$$E_a/R = 5380 \implies E_a = 10690 \text{ cal/mol} = 44791 \text{ J/mol}; \ln(k_{v0}) = 11.88 \implies k_{v0} = 1.443 \text{ e}5 \text{ s}^{-1}$$

D) Influencia del tipo de gas: Datos obtenidos con el crisol cerámico en termobalanza SETARAM, sólido es titanato de cinc sin molturar:

En este caso varía la composición del gas frente a los casos anteriores. Se emplea gas de la composición ELCOGAS (Tipo C de la tabla 5.1), frente a los casos anteriores en que se empleaba este gas sin CO, ni CO₂ (gas tipo B de la tabla 5.1) :

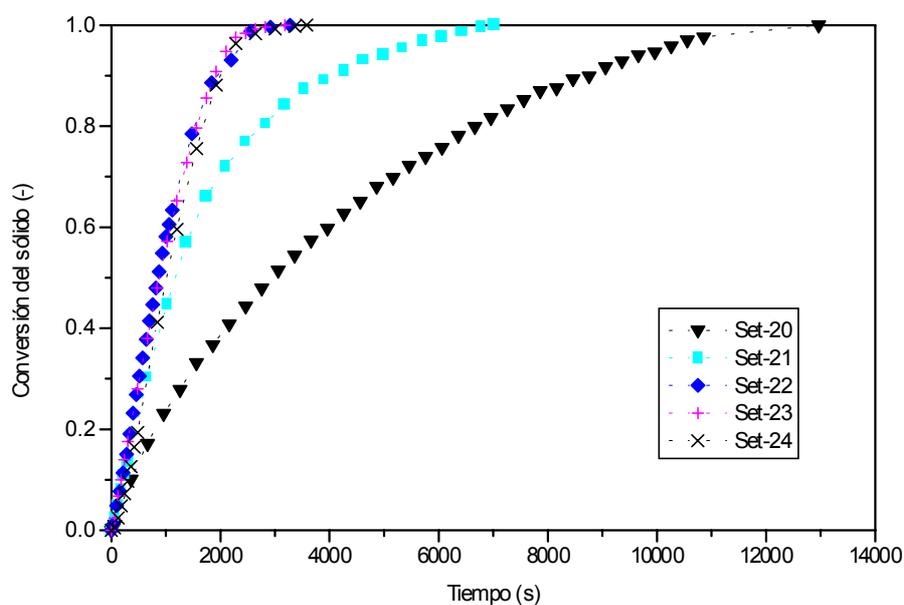


Figura 5.15 (fig. 5.3.d). Resultados experimentales para la reacción de sulfidación de titanato de cinc. Influencia del tipo de gas empleado. Termobalanza SETARAM TG-85.

A partir de esta gráfica se han obtenido los coeficientes cinéticos a diversas temperaturas, tal como se ha realizado en los apartados anteriores.

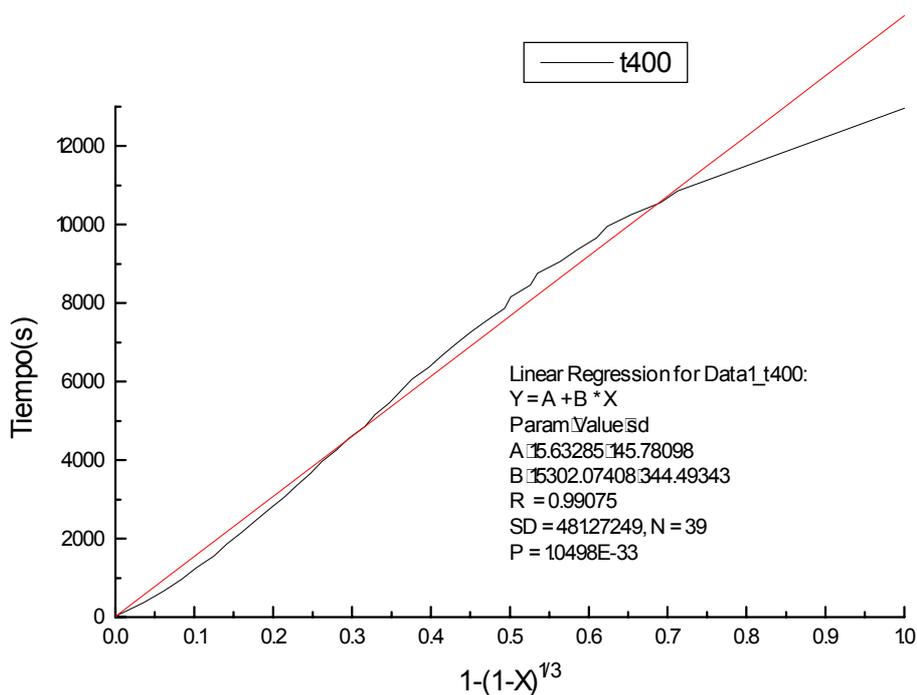


Figura 5.16.a. Obtención de parámetro cinético para 400 °C. Reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI) sin moltrar en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85. Gas tipo Elcogas.

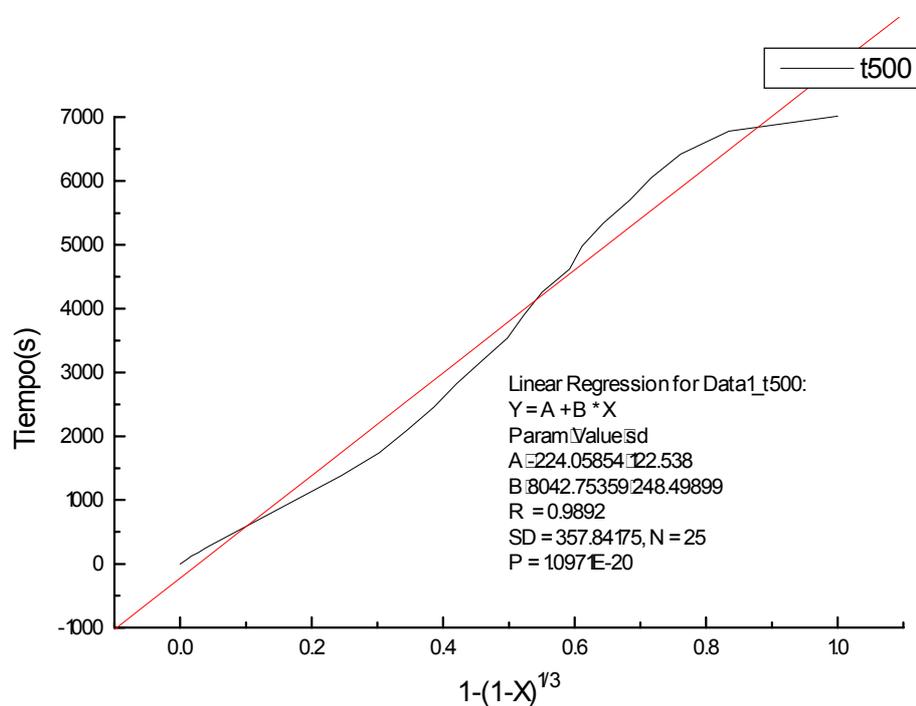


Figura 5.16.b. Obtención de parámetro cinético para 500 °C. Reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI) sin moltrar en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85. Gas tipo Elcogas.

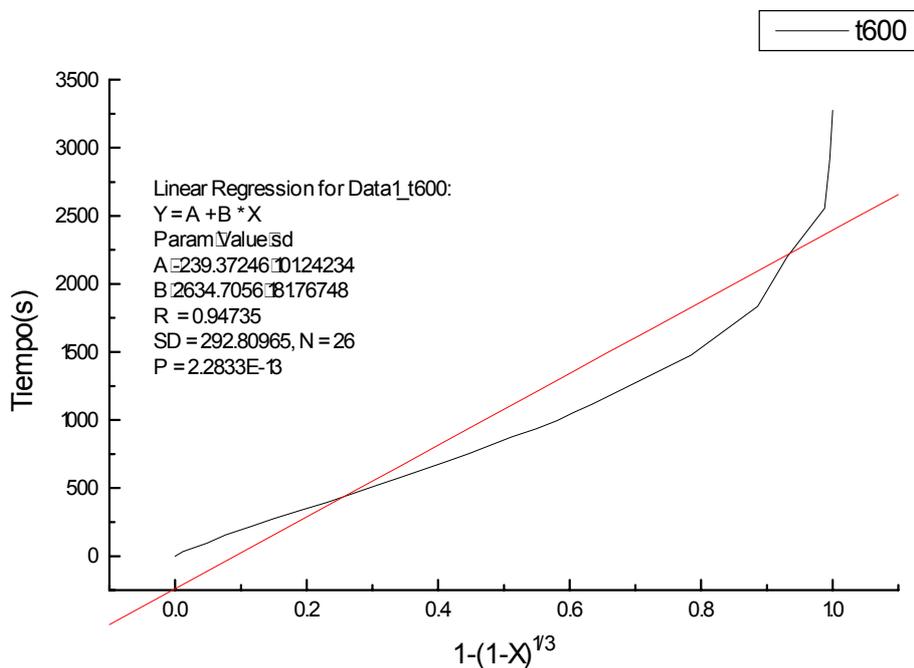


Figura 5.16.c. Obtención de parámetro cinético para 600 °C. Reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI) sin moltrar en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85. Gas tipo Elcogas.

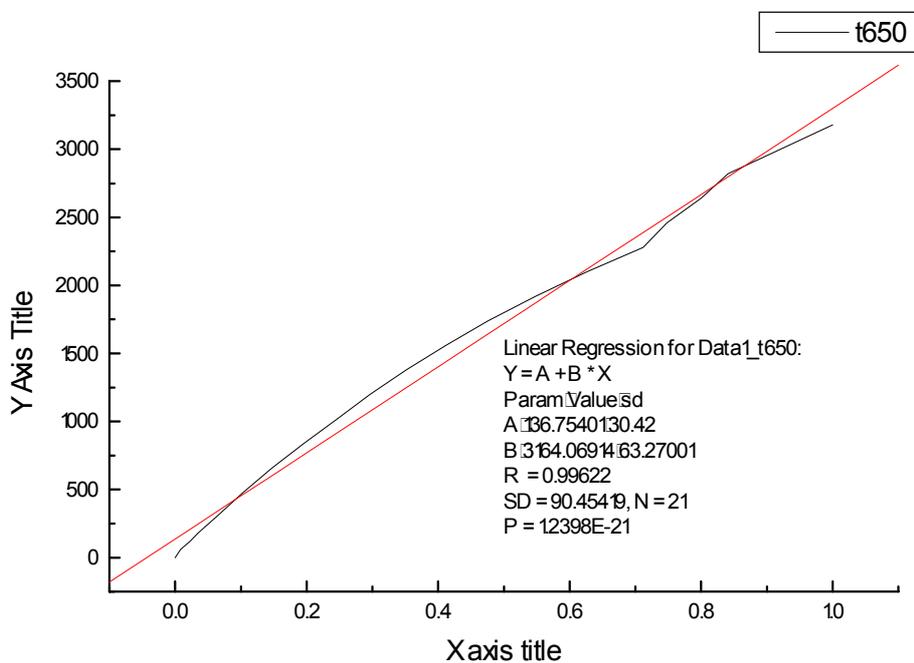


Figura 5.16.d. Obtención de parámetro cinético para 650 °C. Reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI) sin moltrar en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85. Gas tipo Elcogas.

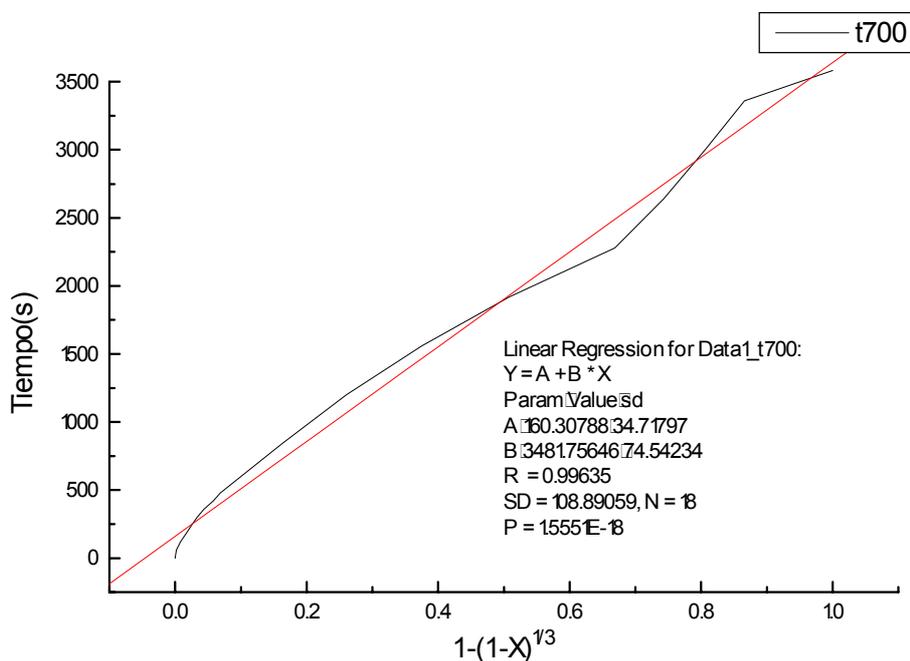


Figura 5.16.e. Obtención de parámetro cinético para 700 °C. Reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI) sin molturar en crisol cerámico, utilizando la termobalanza Setaram TG-85. Gas tipo Elcogas.

El resumen de los resultados obtenidos en este apartado aparece en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Valores de coeficiente cinético para la reacción de sulfidación de titanato de cinc (RTI), crisol cerámico, en termobalanza Setaram TG-85. Gas tipo Elcogas.

T (°C)	B de regresión en figuras anter.	Ajuste (r^2)	k_v (s)
400	15302	0.9816	14.08
500	8042	0.9785	30.78
600	2634	0.8975	106.13
650	3164	0.9924	93.42
700	3482	0.9927	89.48

Mediante la representación gráfica de la figura 5.17 se obtienen los valores de la energía de activación y factor preexponencial que aparecen a continuación:

$$E_a/R=4528 \implies E_a= 8997\text{cal/mol}=37788 \text{ J/mol} ; \ln(k_{v0})=9.4233 \implies k_{v0}= 1.237e4s^{-1}$$

En la figura 5.17 se tienen representadas a modo de resumen, las rectas correspondientes a todos los ensayos.

Se observa que todas las rectas obtenidas empleando titanato de cinc (RTI) y el mismo tipo de gas (tipo B de la tabla 5.1: 1.1 % H₂S, 22.2% H₂, resto N₂), están bastante cercanas, pese a las diferencias en el tipo de crisol, y en el grado de molturación empleados.

La naturaleza del sólido tiene una influencia fundamental, como se aprecia al comparar los resultados para óxido de cinc y titanato de cinc. En general se tiene una disminución de la velocidad de reacción al pasar del sólido sorbente puro, ZnO, al sólido sorbente modificado por la presencia del óxido de titanio, TiO₂.

El tipo de gas posee asimismo un efecto considerable. Así, al emplear gas de tipo Elcogas, (tipo C de la tabla 5.1: 1.1% H₂S, 22% H₂, 10% N₂, 4.4% CO₂, resto CO), se tiene una disminución de la velocidad de reacción a alta temperatura. Existe una curiosa reversión de tiempos utilizando ELCOGAS, hallándose que la reacción es más lenta para 700°C que para 650°C, y ésta a su vez lo es más que a 600°C. No se dispone de justificación para este hecho.

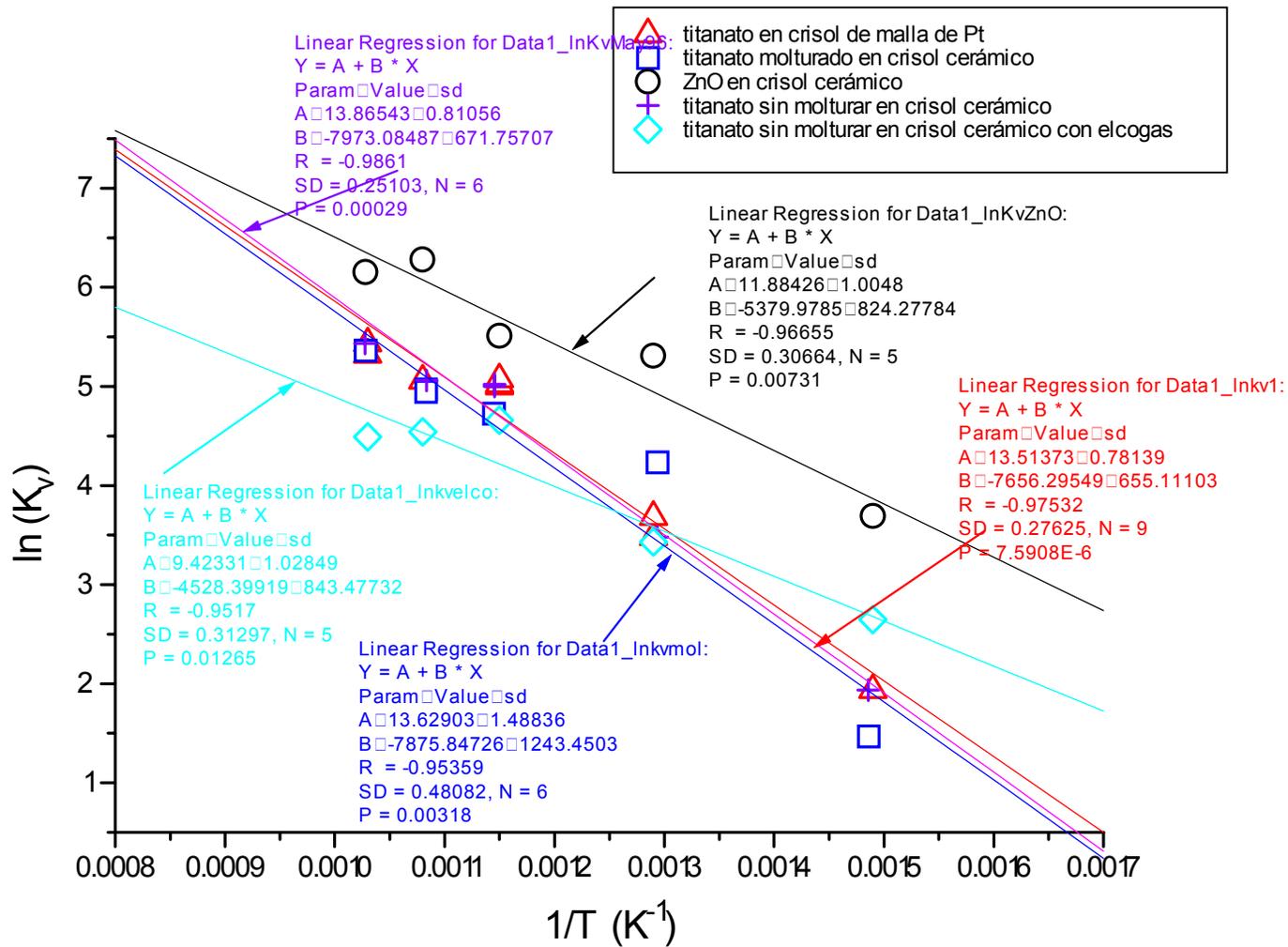


Figura. 5.17. Comparación de los diferentes coeficientes cinéticos obtenidos en la reacción de sulfidación.

5.4. COMPARACIÓN CON COEFICIENTES CINÉTICOS PUBLICADOS.

Se dispone de bibliografía de datos cinéticos para sorbentes de la misma familia del utilizado en esta Tesis. Como la denominación de los sorbentes no está estandarizada, siendo más bien aleatoria en cada una de las fuentes, sólo se puede hacer una comparación del orden de magnitud de los valores.

En la tabla 5.8. se listan los coeficientes cinéticos publicados (una vez homogeneizadas las expresiones cinéticas y las unidades) y el obtenido en esta tesis.

Tabla 5.8. Comparación de valores de los coeficientes cinéticos de la reacción de sulfidación de titanato de cinc y de óxido de cinc.

Referencia	K_v (s^{-1}) para $X_s=0$	Valor de K_v a $600^\circ C$ y $X_s=0$
ZT2 [Gupta 00]	$K_v = 3.3e6 \exp(-17634/RT)$	$127 s^{-1}$
ZT5 ** [Gupta 00]	$K_v = 3.8e5 \exp(-14391/RT)$	$95 s^{-1}$
[Lew 92]	$K_v = 1.8e4 \exp(-9300/RT)$	$85 s^{-1}$
Titanato de cinc. Gas tipo B. *	$K_v = 7.37e5 \exp(-15212/RT)$	$115 s^{-1}$
Titanato de cinc molturado. Gas tipo B. *	$K_v = 8.307e5 \exp(-15649/RT)$	$100 s^{-1}$
Óxido de cinc. Gas tipo B. *	$K_v = 1.443e5 \exp(-10690/RT)$	$304 s^{-1}$
Titanato de cinc. Gas tipo C. *	$K_v = 1.237e4 \exp(-8997/RT)$	$69 s^{-1}$

* Resultados de esta tesis.

** En esta publicación los autores utilizan valores del coeficiente de 4.5 a $17.8 s^{-1}$ cuando aplican esta cinética en sus cálculos de validación de un sencillo modelo de CSTR para un reactor batch.

Los valores finales del coeficiente cinético son similares en magnitud, aunque la diferencia no es negligible. Estas diferencias pueden deberse a que aunque la naturaleza del sorbente es similar, ya que en todos los casos se trata de titanato de cinc, la composición, estructura final, tamaño, forma de preparación, etc. no es idéntica. Por tanto no eran de esperar valores iguales.

Estos valores corresponden a la ecuación cinética siguiente:

$$-\frac{1}{V_s} \frac{dn_{H_2S}}{dt} = k_v C_{H_2S} \quad (5.1)$$

con las siguientes unidades:

$$E_a = \text{cal/mol}; R = 1.987 \text{ cal/mol K}; T = K$$

$$n_{H_2S} = \text{mol/m}^3$$

$$t = s$$

$$C_{H_2S} = 1 \text{ mol/m}^3$$

$$V_s = \text{m}^3$$

En la figura 5.18 se ha representado la variación de los coeficientes cinéticos en función de la temperatura, para evaluar la importancia de las diferencias en el valor de la velocidad de reacción con la misma.

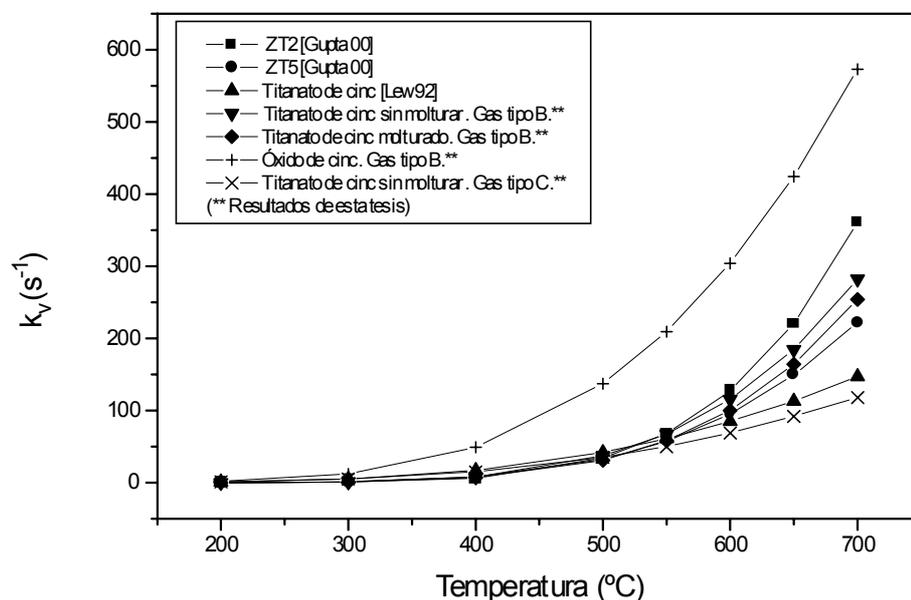


Figura 5.18. Comparación de la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura.

De la figura 5.18 se desprende que, excepto para el óxido de cinc, los valores que ofrecen las ecuaciones cinéticas del sorbente empleado en esta tesis y los valores obtenidos de bibliografía son similares. La energía de activación obtenida en todos los casos, hace que sea a partir de los 600°C cuando los diferentes sorbentes empiezan a tener valores apreciables de velocidad de reacción, siendo factible su uso entre 600 y 700°C. Por encima de 700°C, tal como quedó descrito en el capítulo 2, no se recomienda su empleo por cuanto puede presentarse volatilización del cinc, pese al efecto estabilizador de la matriz de titanato que se consigue al emplear mezclas de óxidos de titanio y cinc.

En cualquier caso estas magnitudes del coeficiente cinético tienen validez únicamente a título orientativo, ya que las velocidades de reacción dependen del poder reductor del medio en el que se lleva a cabo, es decir de la composición global del gas que rodea al sólido, aunque aparentemente haya especies gaseosas que no intervienen en la reacción. Así, tal como se verá en los siguientes apartados que describen las pruebas en reactor fluidizado de laboratorio, la presencia de agua ó de monóxido de carbono tiene un efecto considerable en la velocidad de reacción, y en la variación de la misma con la conversión del sólido.

Las magnitudes obtenidas sirven como referencia y como punto de partida para los valores que se han de emplear en la validación de los datos experimentales del reactor, así, aunque no se han de usar de forma rígida, sí que constituyen una información valiosa.

5.5. EVOLUCIÓN DE PARÁMETROS DE ESTRUCTURA Y DIFUSIVOS PARA EL SORBENTE RTI.

A partir de los datos de la tabla 4.4, los modelos de evolución de la estructura del sólido RTI con el transcurso de la reacción de sulfidación descritos en el capítulo 3, proporcionan los valores calculados de evolución de difusividad Knudsen-molecular (según lo explicado en el apartado 3.2.3) en los poros del material, de áreas superficiales (figura 5.19), y de porosidad (figura 5.20) que se muestran a continuación, para los dos modelos: granular y de poros con superposición de formas (se presentan los valores para una temperatura de 650°C, como ejemplo).

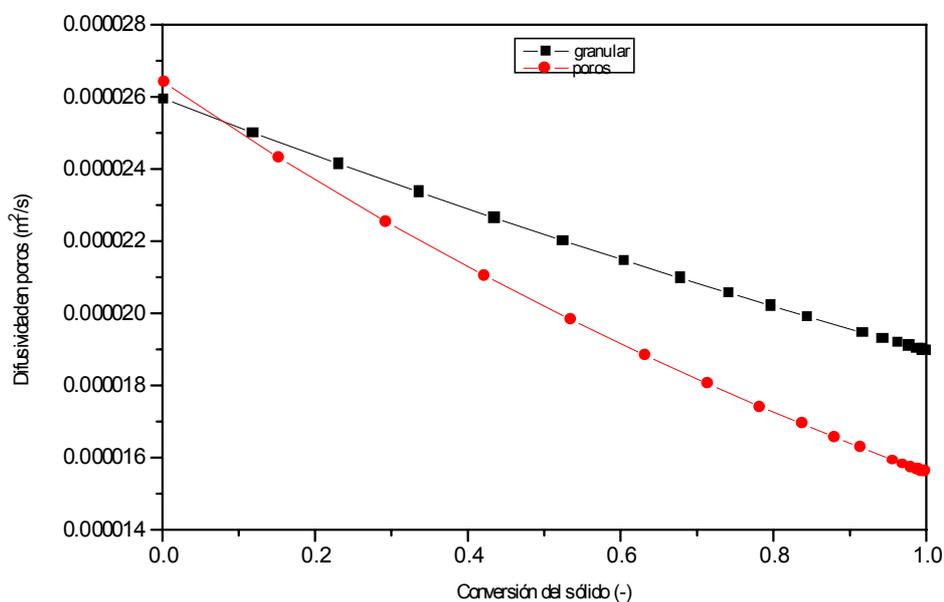


Figura 5.19. Evolución de la difusividad en los poros del material, en los modelos granular y de poros. Se ha considerado difusión molecular y de Knudsen. 650°C.

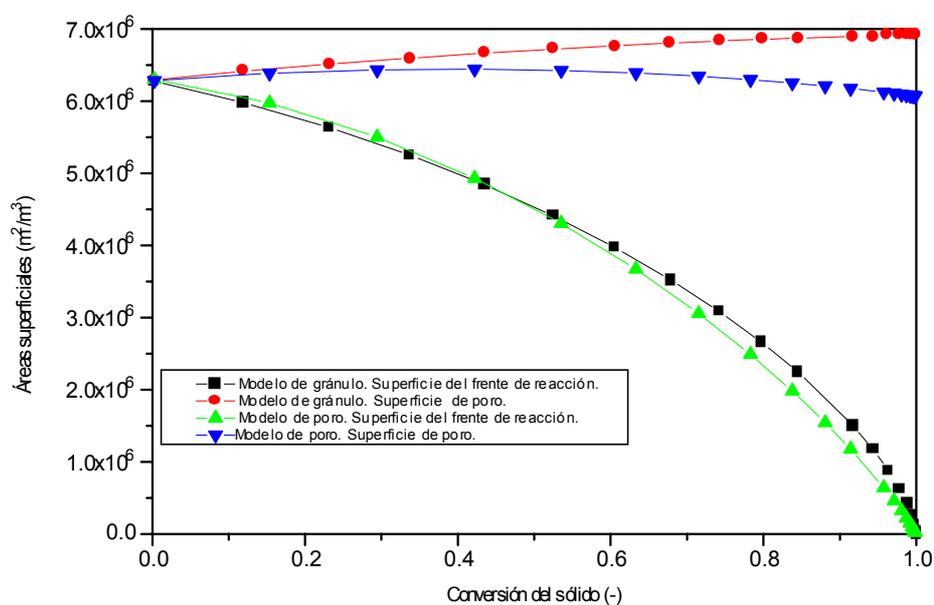


Figura 5.20. Áreas superficiales de poro, y del frente de reacción, para la sulfidación de titanato de zinc. Obtenidas a partir de las características físicas del sólido (tabla 5.9), mediante el programa de variación de la estructura.

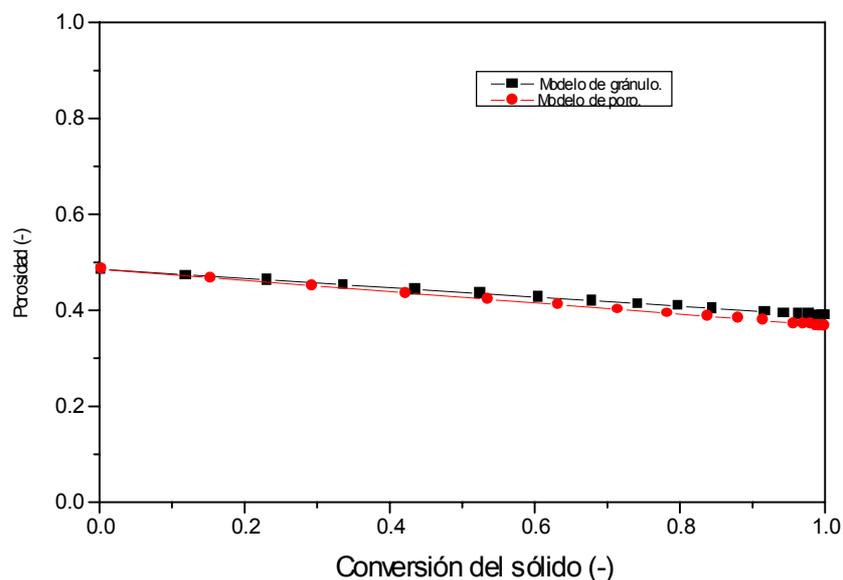


Figura 5.21. Evolución de la fracción volumétrica de huecos (porosidad) con la reacción de sulfidación.

La variación calculada de las difusividades Knudsen-molecular con la temperatura se muestra en la figura 5.22.

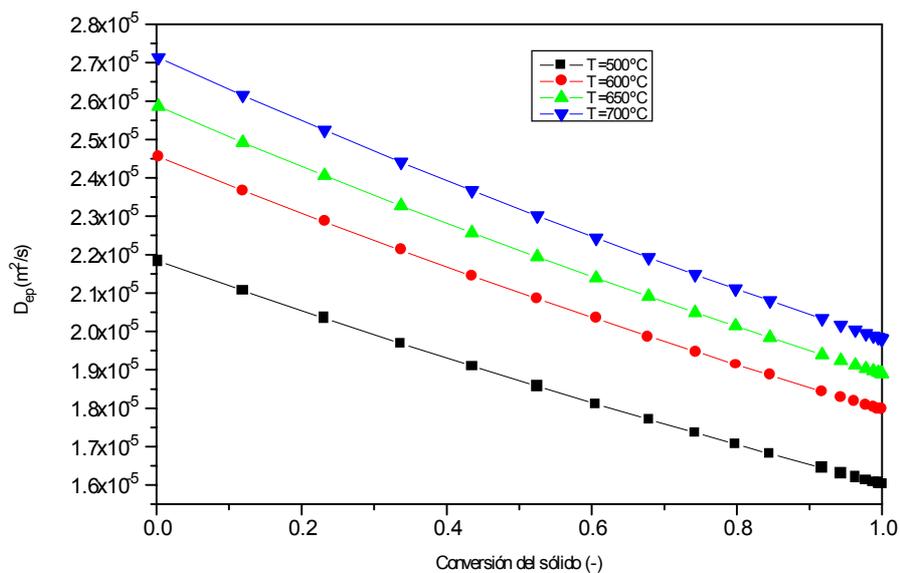


Figura 5.22. Influencia de la temperatura en la difusividad molecular-Knudsen, D_{ep} , para el reactante gas H_2S en los poros de la partícula de sorbente sólido.

Mediante pruebas de tanteo con los modelos de evolución de estructura y de pellet, a partir de los valores experimentales de velocidad de reacción obtenidos por termogravimetría, se han conseguido unos intervalos de valores aproximados de difusividad de reactante gas en la capa de producto sólido, D_{gr} , que se muestran en la tabla 5.9 y en la figura 5.22 (bis), donde se observa la existencia de un aumento con la temperatura.

Tabla 5.9. Valores experimentales de difusividad de H_2S en la capa de ZnS .

Temperatura ($^{\circ}C$)	D_{gr} (m^2/s)
500	$5e-13$ á $1e-12$ m^2/s .
600	1 á $125 e-12$
650	1.25 á $2.5 e-12$
700	$2.5e-12$

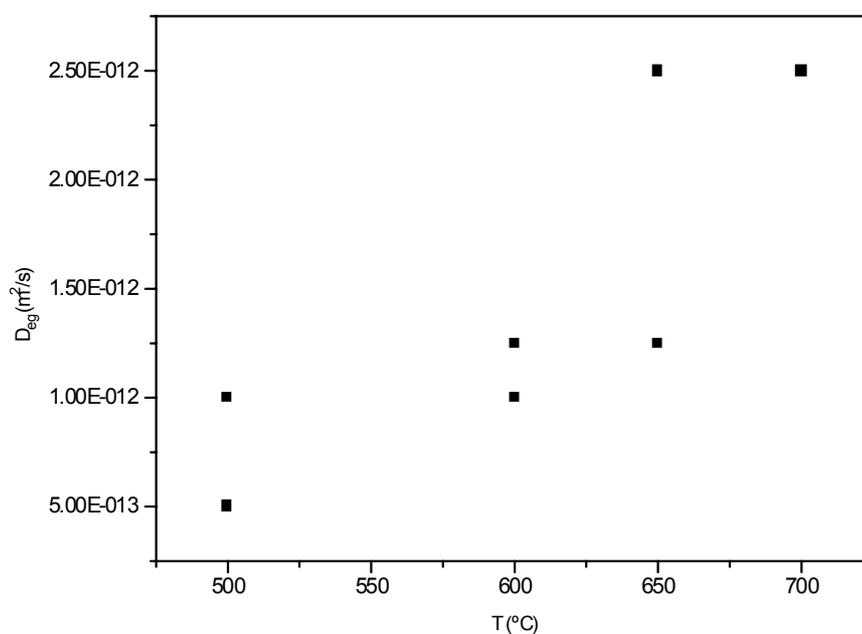


Figura 5.22 (bis). Difusividad del reactante gas en la capa de sólido: D_{gr} .

La regresión de los valores anteriores a una ecuación exponencial, con la finalidad de expresar en una ecuación matemática esta función de difusividad [Fan 01], se muestra a continuación en la figura 5.23.

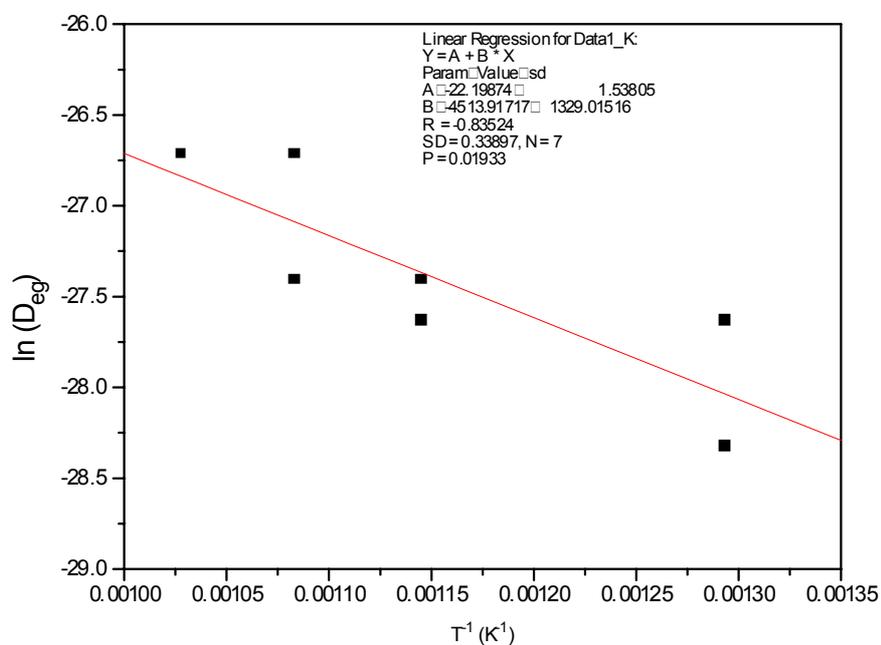


Figura 5.23. Ajuste de la difusividad de H_2S en la capa de producto sólido formado en el sólido RTI, a una ley exponencial con la temperatura.

De esta figura resulta un valor aproximado :

$$D_{gr} = 2.8e-10 \exp(-4514/T) \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (5.2)$$

5.6. EFECTO DE PARÁMETROS DEL SÓLIDO EN SU COMPORTAMIENTO.

En este estudio se buscan los valores de las propiedades físicas del sorbente, que vienen dadas tanto por su composición química, como por la forma de prepararlo, que puedan mejorar su eficacia purificadora. Por ejemplo, si se consigue que las curvas de velocidad de reacción (k_v) frente a conversión del sólido (X) sean lo más convexas posible, se habrá logrado una gran mejora. La convexidad viene dada sobre todo por la variación de la superficie de reacción con la conversión.

5.6.1. INFLUENCIA DE LA POROSIDAD DE LA PARTÍCULA.

En este apartado se estudia el efecto del volumen de poro. Su influencia es compleja porque se dan varios parámetros relacionados, según las expresiones:

$$R_p = \frac{2}{\rho_s} \frac{\varepsilon_s}{A_s} \quad (5.3)$$

$$\varepsilon_s = V_p \rho_s \quad (5.4)$$

donde R_p es el radio de poro, ε_s la porosidad, ρ_s es la densidad del sólido, A_s es el área superficial, y V_p es el volumen de poro.

Si se desea variar la porosidad de la partícula, sin modificar el radio de poro, ni el área superficial, ni el volumen de poro, se ha de variar la densidad de la misma, de manera que se mantenga constante la relación

entre ambos valores: $\frac{\varepsilon_s}{\rho_s}$. Es decir variar la porosidad significa variar el volumen ocupado por los poros, por

lo que la masa de partícula por unidad de volumen varía, es decir varía la densidad. Utilizando las expresiones anteriores, ecuaciones 5.3 y 5.4, se pueden variar con cierta exactitud el área superficial y el volumen de poro, de forma que sean coherentes todos los valores empleados en cada caso.

Hay otra relación entre densidad y porosidad, a través del parámetro densidad esquelética (densidad del sólido sin poros) ρ_{sk} , ecuación (5.8)

$$\rho_s = (1 - \varepsilon_s) \rho_{sk} \quad (5.5)$$

El conjunto de valores coherentes resultantes es (manteniendo fijos el radio de poro y la densidad esquelética del sorbente, de 4.8 g/cc) el que se muestra en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Valores empleados en el estudio de influencia de la porosidad.

ε_s	V_p (cc/g)	ρ_s (g/cc)	A_s (m ² /g)
0.9	1.875	0.480	78.75
0.8	0.833	0.960	35.00
0.7	0.486	1.44	20.417
0.6	0.3125	1.92	13.125
0.5 (sólido RTI)	0.21	2.4	8.93
0.4	0.139	2.88	5.84
0.3	0.089	3.36	3.74
0.2	0.052	3.84	2.18
0.1	0.023	4.32	0.97

Los radios de gránulo calculados por el programa estructural desarrollado en el capítulo 3, correspondiente al modelo granular con superposición de formas, son los detallados en la tabla 5.11:

Tabla 5.11. Valores de radio de gránulo obtenidos con modelo granular con superposición de formas.

Porosidad de la partícula: ϵ_s	Radio de gránulo: R_{gr} (m)
0.6	.0000000365
0.7	.0000000255
0.8	.0000000159
0.4	.0000000654
0.3	.0000000860
0.2	.0000001152
0.1	.0000001638
0.5	.0000000489

La evolución de las velocidades de reacción calculadas con los valores de los parámetros anteriores se muestra en las figuras 5.24 y 5.25. Los valores de difusividad del gas en los poros del material se calculan según lo explicado en el apartado 3.2.3, y que para el sólido RTI experimental, de porosidad inicial de 0.5, . Para la difusividad en al capa de producto sólido se ha tomado un valor de $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

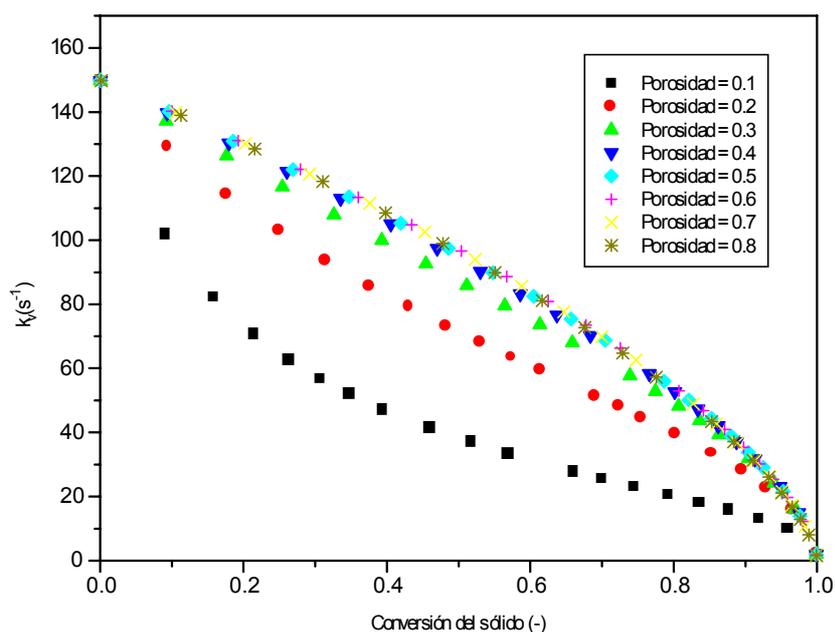


Figura 5.24. Coeficiente cinético global para diferentes porosidades del sólido RTI. $T=650^\circ\text{C}$, $P=1 \text{ bar}$, $\text{H}_2\text{S}=1.1 \text{ \% en N}_2$

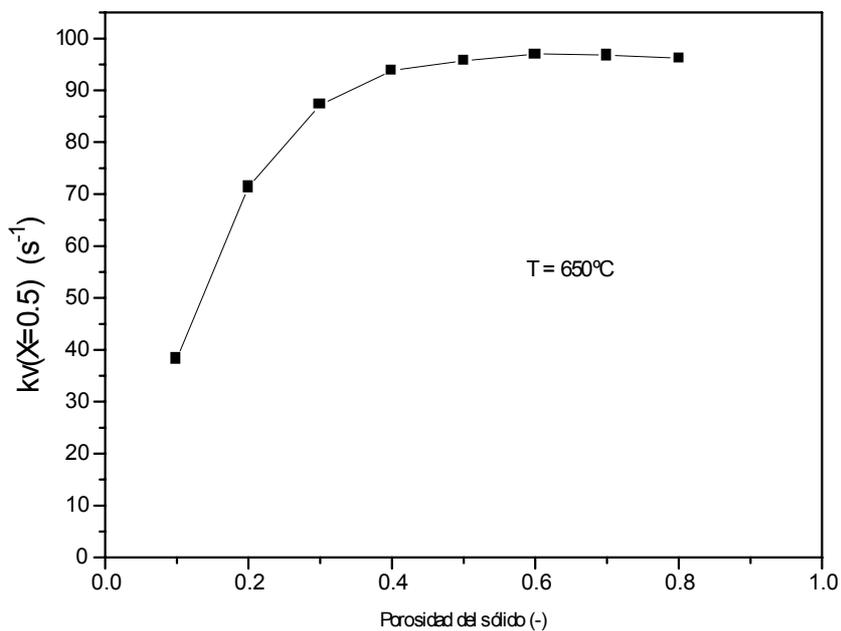


Figura 5.25. Coeficiente cinético global a conversión del 50% para diferentes porosidades del sólido RTI. T=650°C, P=1 bar, H₂S= 1.1 % en N₂

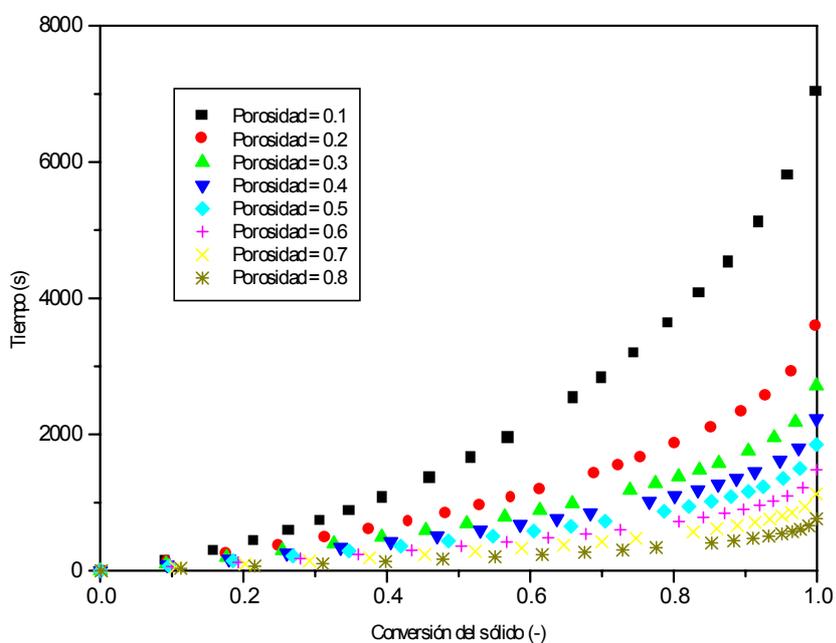


Figura 5.26 . Tiempos de reacción para una temperatura de 650°C, P=1 bar, H₂S= 1.1 % en N₂ , para sólido de diferente porosidad inicial.

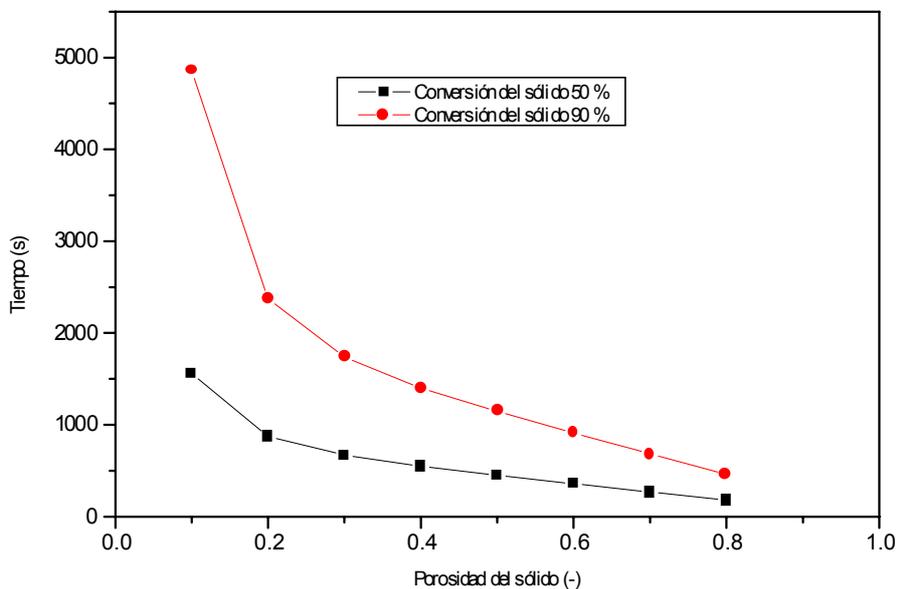


Figura 5.27. Tiempos de reacción para alcanzar una conversión del 50 y 90 % en el sorbente para una temperatura de 650°C, P=1 bar, H₂S= 1.1 % en N₂ , para sólido de diferente porosidad inicial.

Los tiempos se alargan al disminuir la porosidad por dos motivos, uno es que la velocidad de reacción disminuye, y otro que hay más sustancia sólida para reaccionar.

Se aprecia en la figura 5.24 que la velocidad está muy afectada en el intervalo de porosidad inferior a 0.4, siendo independiente de la misma a partir de ese valor. En la figura 5.25, por ejemplo, se da la velocidad de reacción frente a la porosidad para una conversión del sólido del 50%. De acuerdo con esta figura 5.25, el caudal de gas que puede tratarse con un determinado volumen de sorbente por unidad de tiempo, para una conversión media del sólido, está enormemente influenciado por esta característica estructural del mismo.

Los tiempos de reacción en función de la conversión para cada tipo de sólido con diferente grado de porosidad, se muestran en la figura 5.26.

Se apunta como curiosidad que para porosidad muy baja ($\epsilon_s=0.1$) según los resultados del modelo estructural empleado en este estudio, de sustancia granular con superposición de formas, se da un máximo en área del frente de reacción S_{sp} . Esto no es aplicable al sólido experimental RTI. Pero en otros casos puede originar un máximo en la velocidad de reacción (figura 5.28).

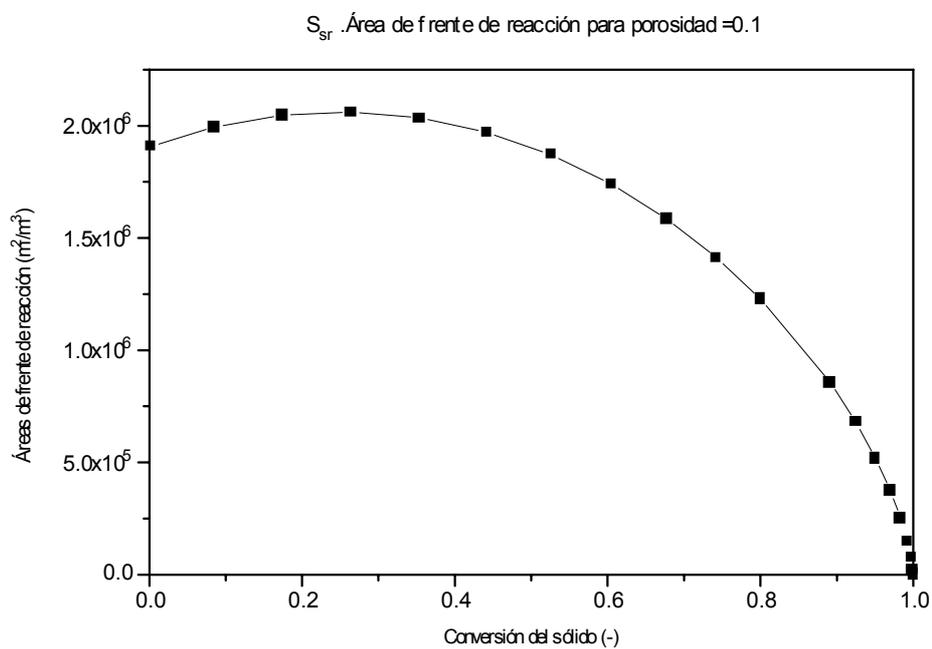


Figura 5.28. Variación del área superficial del frente de reacción con la conversión para porosidad de 0.1
T=650°C, P=1 bar, H₂S= 1.1 % en N₂

5.6.2. INFLUENCIA DEL ÁREA SUPERFICIAL (TAMAÑO DE GRÁNULO O DE PORO).

Manteniendo constantes el resto de parámetros, la variación del área superficial implica que varían el tamaño del gránulo que la forma (o del poro).

En las figuras 5.29 a 5.32, se muestran los efectos de una variación impuesta en el área superficial en la gama 0.5 a 100 m²/g, sobre el tiempo de reacción k_v , difusividad y tamaño de poro, según resultados obtenidos con el modelo de evolución estructural granular con superposición, desarrollado en el capítulo 3.

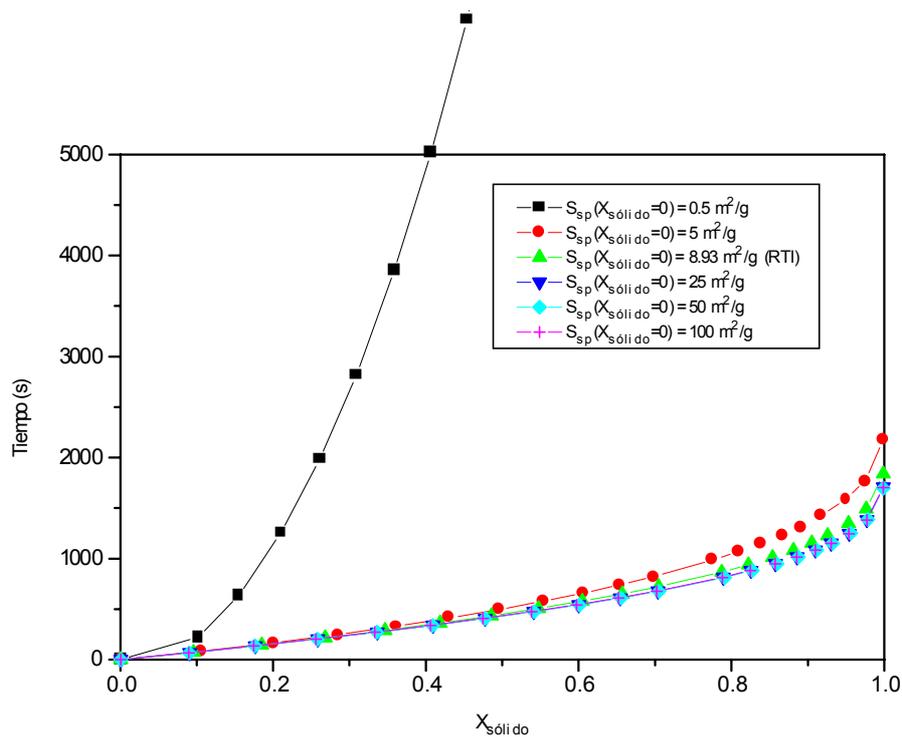


Figura 5.29. Tiempo de reacción para sólido de diferentes áreas superficiales de poro. $T=650^\circ\text{C}$, $P=1 \text{ bar}$, $\text{H}_2\text{S}= 1.1 \text{ \% en N}_2$

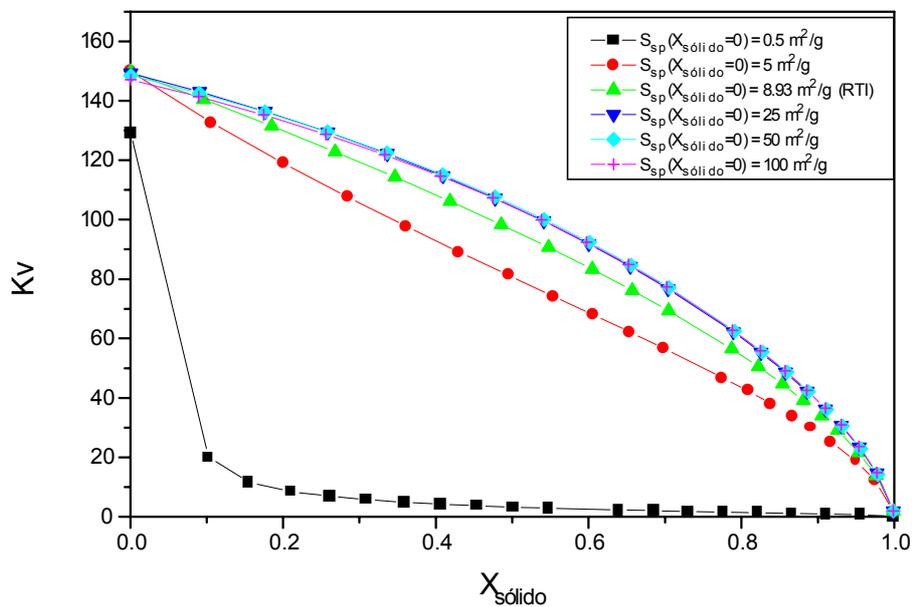


Figura 5.30. Variación de la cinética con el área superficial de poro S_{sp}. T=650°C, P=1 bar, H₂S= 1.1 % en N₂

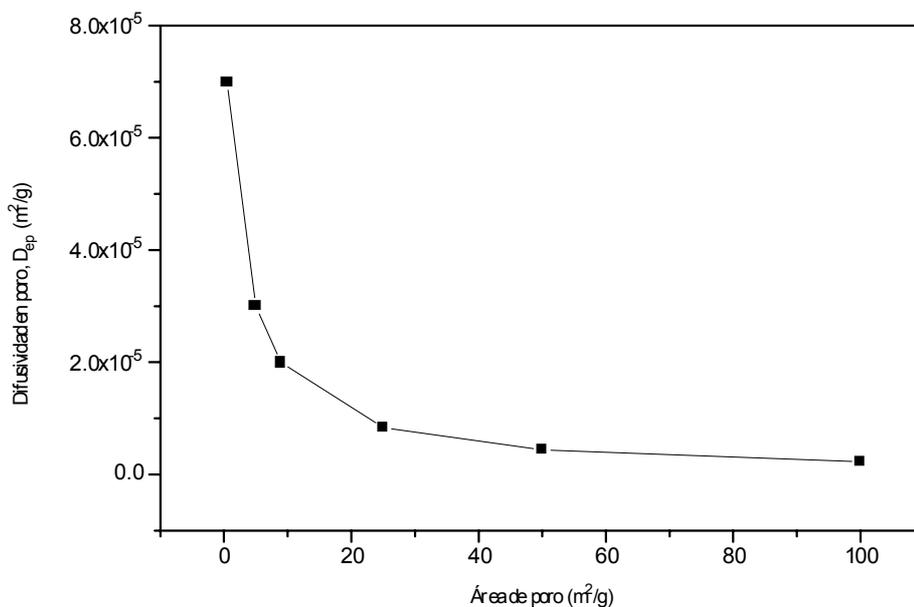


Figura 5.31. Difusividad de la especie gaseosa H₂S en los poros del sólido, en función del área superficial del sólido a conversión nula. T=650°C, P=1 bar, H₂S= 1.1 % en N₂. Sólido RTI.

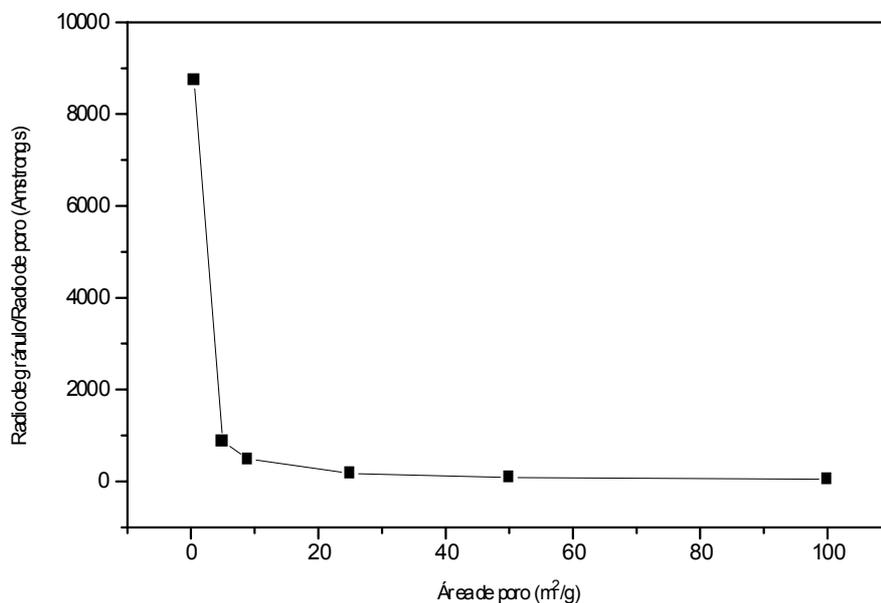


Figura 5.32. Radio de gránulo/poro que resulta para sólido RTI de diferente área superficial.

Comentarios a las figuras anteriores.

Al aumentar el área superficial, manteniendo el resto de parámetros tales como volumen de poro y porosidad de la partícula, disminuye el radio del gránulo/poro que la forma, figura 5.32

Esto hace disminuir la difusividad D_{ep} , figura 5.31, y por tanto aumentar la resistencia al transporte de masa por ello, con el efecto de disminuir la velocidad de reacción global, k_v , figura 5.30.

Este efecto se ve contrarrestado porque al ser los gránulos/poros de menor tamaño, la capa de producto de ZnS formada es necesariamente de menor espesor, con lo que la resistencia asociada al paso del reactante gas a través de esta capa de sólido disminuye. Para S_{sp} de 100 m²/g, la resistencia dominante sería la de difusividad en capa de producto, figura 5.31.

El efecto global de ambas resistencias es el de un aumento de la velocidad global de reacción con el área superficial, figura 5.30, aunque el efecto queda muy amortiguado a partir de una S_{sp} de unos 5 m²/g.

Estos resultados son aplicables al método de preparación del sorbente. Por ejemplo, si se forman los gránulos de material activo por precipitación, dando unos gránulos de tamaño uniforme, que dependa de variables tales como velocidad de precipitación, que puede venir influida por la velocidad de variación de temperatura, pH, adición de algún reactivo, etc. Por lo que se ha de regular el método de obtención para conseguir el tamaño de gránulo/poro adecuado. Es decir, en teoría se puede variar este tamaño hasta conseguir el que se desea, dentro de un margen.

5.6.3. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DEL EFECTO DEL VALOR DE LOS PARÁMETROS EN EL COMPORTAMIENTO DEL SÓLIDO.

Del estudio anterior sobre el comportamiento del sólido se deducen las siguientes conclusiones:

-Sería factible hallar las características óptimas del sólido, dadas unas determinadas restricciones, tales como caudal de gas a tratar y dimensiones del equipo.

-De las figuras 5.24 á 5.27, se deduce que para un sólido de la composición RTI, podría mejorarse la capacidad de absorción por unidad de volumen de sólido, sin penalizar la velocidad de reacción, si se disminuyese la porosidad del sólido hasta un valor de 0.3 . Con ello aumentaría la densidad molar de sorbente, y por tanto la masa de azufre retenido por unidad de volumen del mismo, con lo que el caudal de recirculación de sólido en el proceso general disminuiría, y con ello para un mismo número de ciclos de vida del sólido(suponiendo que la resistencia mecánica no se viera alterada), se aumentaría el tiempo de vida o uso del mismo, reduciéndose los costes asociados.

-A tenor de los resultados de la figura 5.30 se puede mejorar la velocidad de reacción si se aumenta el área superficial (a igualdad de valores para el resto de parámetros) hasta unos 25 m²/g, siendo innecesario superar ese valor.

De las experiencias realizadas se deduce en general que sería conveniente trabajar con los valores de las características estructurales del sólido una vez ya ha realizado varios ciclos de trabajo, de forma que las características del mismo se han estabilizado, en vez de operar con los valores correspondientes al sólido fresco.

5.7. EXPERIMENTACIÓN CON REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.

TIPOS DE GAS EMPLEADO.

Se han realizado pruebas con dos tipos de gas representativos de dos tipos de gasificadores, uno emplea oxígeno y agua como agente gasificante, partículas de carbón de pequeño tamaño y cortos tiempos de residencia, en un reactor de lecho arrastrado tipo Koppers-Totzek (Elcogas). El otro emplea aire y agua como gasificante, en un reactor de lecho fluido, con partículas de tamaño medio, y mayores tiempos de residencia (ABGC, Topping Cycle).

La composición correspondiente de los gases se muestra en la tabla 5.12.

Tabla 5.12. Composición de los gases empleados en la experimentación.

% vol	ELCOGAS		ABGC	
	Base húmeda	Base seca	Base húmeda	Base seca
CO	56	62.2	16	18.9
H ₂	20	22.2	15	17.7
CO ₂	4	4.4	8.5	10.0
N ₂	9	10.0	45.2	53.3
H ₂ S	1	1.1	0.05	0.06
H ₂ O	10		15	
NH ₃			0.2	
HCl			0.05	

5.7.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Se han realizado ciclos de absorción y regeneración del sorbente sólido en la instalación de alta temperatura y presión diseñada y construida con esta finalidad, descrita en el capítulo 4. Respecto al sólido las pruebas han sido hechas en batch. El sólido se carga al interior del reactor, se le somete a la acción del gas y una vez finalizada la prueba, con las repeticiones o ensayos previstos, se sustituye por sólido nuevo para la siguiente.

Los gases se suministran en cilindros con la composición deseada en base seca. Se ha verificado cada botella, porque muestra una desviación de +/- 5% respecto del contenido certificado por el suministrador. El agua se añade antes de introducir el gas al reactor vaporizándola primero en un calentador eléctrico. El gas se lleva entonces a su temperatura de operación en el sobrecalentador. En el reactor una masa de sorbente medida se mantiene en fluidización mediante esta corriente de gas. La temperatura del interior del reactor se mantiene durante las pruebas a la deseada mediante resistencias eléctricas de Ni-Cr controladas por termopares tipo K. Mediante una derivación en la línea de entrada y salida se envían muestras de gas para su análisis por cromatografía de gases. El cromatógrafo dispone de una columna Poraplot Q, y dos detectores (FPD y TCD). Ambos detectores están conectados a la salida de la columna mediante un split, el cual divide el caudal de gas. El detector de conductividad térmica (TCD) se emplea para analizar concentraciones de H₂S y SO₂ superiores a 500 ppm_v. El fotométrico de llama (FPD) se utiliza para la gama de 10 a 500 ppm_v.

El tiempo entre análisis ha sido el mínimo permitido por el tiempo de respuesta del mismo, de unos 15 minutos aproximadamente, según se puede observar en el anexo III, donde se han incluido un cromatograma con todos los componentes del gas de entrada y otro cromatograma específico para la especie sulfurada.

Cada una de las pruebas realizadas ha consistido como mínimo en tres ciclos de absorción del H₂S por el sorbente sólido hasta saturación, y los correspondientes de regeneración del sorbente. Entre la absorción y la regeneración se pasa gas inerte (nitrógeno) y se deja enfriar el reactor ya que ambas etapas se llevan a cabo en jornadas diferentes.

5.7.2. TIPOS DE PRUEBAS REALIZADAS.

Han sido dos, por un lado el estudio de sensibilidad del proceso a las diferentes variables que se considera afectan al comportamiento, descritas en la tabla 5.13, y por otro lado el comportamiento a largo plazo del sorbente sólido, habiéndose tomado de 10 ciclos (prueba 10), tabla 5.14, para comprobar el comportamiento del sólido en tiempos dilatados de uso, y a través de varios ciclos de absorción-regeneración.

Tabla 5.13. Estudio de sensibilidad paramétrica con gas tipo ELCOGAS ⁽¹⁾

Prueba nº	ABSORCIÓN		REGENERACIÓN			Masa de sólido (g)	Nº ciclos	Toma de muestra en ciclo
	T (°C)	U _f (m/s)	T (°C)	U _f (m/s)	%O ₂			
1 ⁽²⁾	500	0.07	650	0.07	2	275	3	3
2a ⁽²⁾	600	0.07	650	0.07	2	275	3	3
2b ⁽³⁾						275		
2c ⁽⁴⁾						184		
3 ⁽²⁾	550	0.07	650	0.07	2	275	3	3
4 ⁽⁴⁾	600	0.14	650	0.07	2	184	3	3
5 ⁽⁴⁾	600	0.14	700	0.07	2	184	3	3
6 ⁽⁴⁾	600	0.14	700	0.14	2	184	3	3
7 ⁽⁴⁾	600	0.14	700	0.14	1	184	3	3
8 ⁽⁴⁾	600	0.14	700	0.14	2	276, 214, 136	3	1,2 & 3

- (1) La presión de la etapa de absorción es de 25 bar y la de la regeneración 15 bar
- (2) Reactor construido en acero ANSI 316. Diámetro interno 50 mm. Trampa de agua en la línea de análisis: Gel de sílice. Línea de toma de muestra gaseosa para análisis: ANSI 316.
- (3) Reactor construido en acero ANSI 316. Diámetro interno 50 mm. Trampa de agua en la línea de análisis: CaCl₂. Línea de toma de muestra gaseosa para análisis: ANSI 316.
- (4) Reactor construido en acero Avesta 253 MA. Diámetro interno 40.9 mm. Trampa de agua en la línea de análisis: CaCl₂. Línea de toma de muestra gaseosa para análisis: PTFE

Tabla 5.14. Condiciones de operación del estudio de comportamiento en uso continuado con gas tipo ELCOGAS ⁽¹⁾

Prueba nº	ABSORCIÓN		REGENERACIÓN			Nº ciclos	Toma de muestra en ciclo
	T (°C)	U _f (m/s)	T (°C)	U _f (m/s)	%O ₂		
10	600	0.14	700	0.14	2	10	1, 5 & 10

Para el gas de gasificador tipo ABGC, el número de pruebas se ha restringido a una primera de exploración, y una segunda en la que las condiciones eran similares a las empleadas con el gas de gasificador ELCOGAS. La razón es que la concentración de la especie reactiva, H₂S, es mucho menor en este caso (0.05% frente al 1 % del Elcogas), por lo que el tiempo necesario de ensayo se multiplica. En la tabla 5.15 se dan las condiciones empleadas en los ensayos.

Tabla 5.15. Condiciones de operación del estudio de comportamiento del sorbente con gas tipo ABGC.

Prueba nº	ABSORCIÓN			REGENERACIÓN				Masa de sólido (g)
	T (°C)	P (bar)	U _f (m/s)	T (°C)	P (bar)	U _f (m/s)	%O ₂	
9	525	9	0.099	600	8	0.11	1.85	183, 110
9 bis	600	25	0.14	700	15	0.10	2	92

Cada uno de los ensayos ha requerido bastante tiempo porque al ser de pequeña magnitud la concentración en H₂S, del gas que simula la de salida del gasificador, para saturar el sorbente sólido se requiere un gran volumen de gas, que ha de pasar al caudal adecuado para mantener fluidizando las partículas de sólido.

- Repetición de los ensayos.

Cada ensayo se ha hecho con un mínimo de 3 ciclos, para conseguir cierto grado de fiabilidad. Tal como queda descrito en otros apartados esto es resultado del compromiso entre el coste del ensayo y la calidad de los resultados. En algún caso se han hecho (prueba 2) mayor número de repeticiones, debido a las mejoras que se han ido introduciendo en el equipo (cambio de reactor y sustitución del material en la toma de muestras del gas).

En cualquier caso, se ha de tener presente que el coste económico de las pruebas experimentales, del gas empleado en ellas, ha condicionado la realización de las mismas, dado que como se ha explicado en el capítulo 4, se emplea gas sintético premezclado, cuyo coste se multiplica por el número de componentes presentes en la mezcla gaseosa. Aun así se ha abarcado un espectro amplio de posibilidades en los valores de los diferentes parámetros importantes al sistema.

- Concepto de concentración máxima de salida del reactor.

Esta concentración viene marcada por la tolerancia al H₂S del equipo posterior al sistema de depuración. En los equipos más exigentes (celdas de combustible, turbinas de combustión actuales, etc.), esta concentración es del orden de unas 10 ppm_v máximo. Este valor condiciona el máximo aprovechamiento del sorbente, es decir la máxima conversión que puede alcanzar el mismo (la mínima velocidad de reacción con que puede operarse, ya que la conversión y la cinética de reacción tienen una relación inversa).

Estos pares de valores conversión del sólido-concentración de salida del gas, no son fijos, dependen de muchos factores, como se puso de manifiesto en las simulaciones preliminares llevadas a cabo en el capítulo 3: geometría del sistema de reacción, tiempo de residencia del gas, número de etapas de reacción, etc.

- Elección de las temperaturas de absorción-regeneración.

De las pruebas de termogravimetría realizadas, se ha comprobado que la absorción del contaminante gaseoso en el sólido mediante reacción química se lleva a cabo hasta conversión completa en el intervalo de temperaturas de 500 a 700°C. Según bibliografía [Gupta, 2000], aunque el sólido puede en teoría emplearse hasta los 800°C, no es recomendable por cuanto puede ser fácilmente atacable por especies químicas en forma de trazas, tales como el HCl, cuya acción se acentúa con el nivel térmico.

La resistencia mecánica del acero empleado en la construcción del reactor es también un limitante de la temperatura máxima de trabajo, dado que se opera a presión de hasta 25 bar. El aporte de calor al sistema es mediante resistencias eléctricas externas, lo que significa un gradiente térmico del exterior al interior, por lo que las paredes del equipo están a mayor temperatura que la masa reaccionante. Por ello se ha considerado que la gama de temperaturas de 500 a 600°C es suficiente para abarcar un campo considerable en las prestaciones del sorbente.

Para las pruebas de regeneración se ha seguido la recomendación del fabricante del sorbente, de que fuesen superiores a 650°C. Se han hecho a esa temperatura y a 700°C, pero reduciendo la presión del equipo hasta 15 bar, frente a los 25 bar empleados durante la absorción. Esta temperatura se ha comprobado previamente en el análisis termogravimétrico.

5.7.3. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES DE ABSORCIÓN-REGENERACIÓN.

A continuación se presentan gráficamente los resultados, separadamente para absorción del H_2S , y para regeneración del sorbente con la mezcla N_2, O_2 . La numeración de las pruebas corresponde a la tabla 5.13, donde se especifican las condiciones en las que se ha llevado a cabo.

PRUEBA 1.

Los resultados obtenidos para la prueba 1 (3 repeticiones del ciclo absorción-regeneración) correspondiente al tipo de gas ELCOGAS, 500 °C, 25 bar, 7 cm/s, 10 cm de lecho y 275 g de sólido, son los mostrados en la figura 5.33:

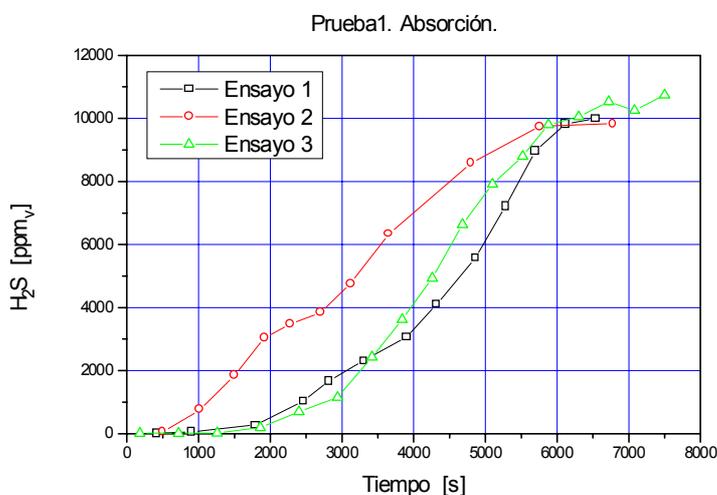


Figura 5.33. Resultados de la prueba de absorción nº 1, realizada según las condiciones de la tabla 5.13. En abscisas el tiempo desde el inicio del paso de gas a través del lecho de partículas de sólido. En ordenadas la concentración de H_2S en la corriente de gas que sale del reactor obtenida del análisis cromatográfico.

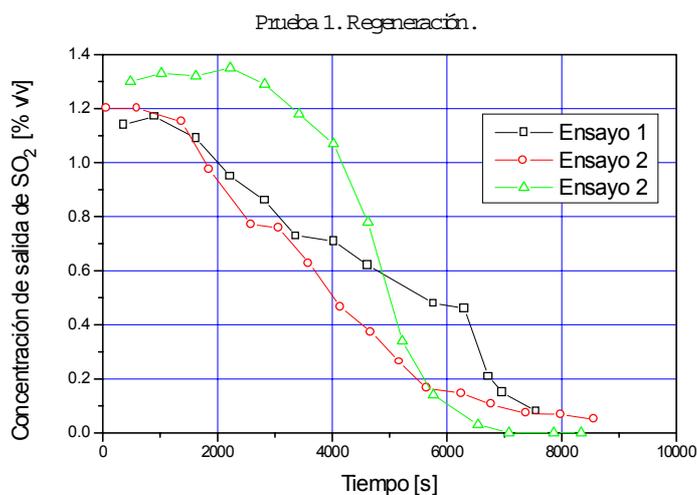


Figura 5.34. Resultados de la prueba de regeneración nº 1, realizada en las condiciones de la tabla 5.13.

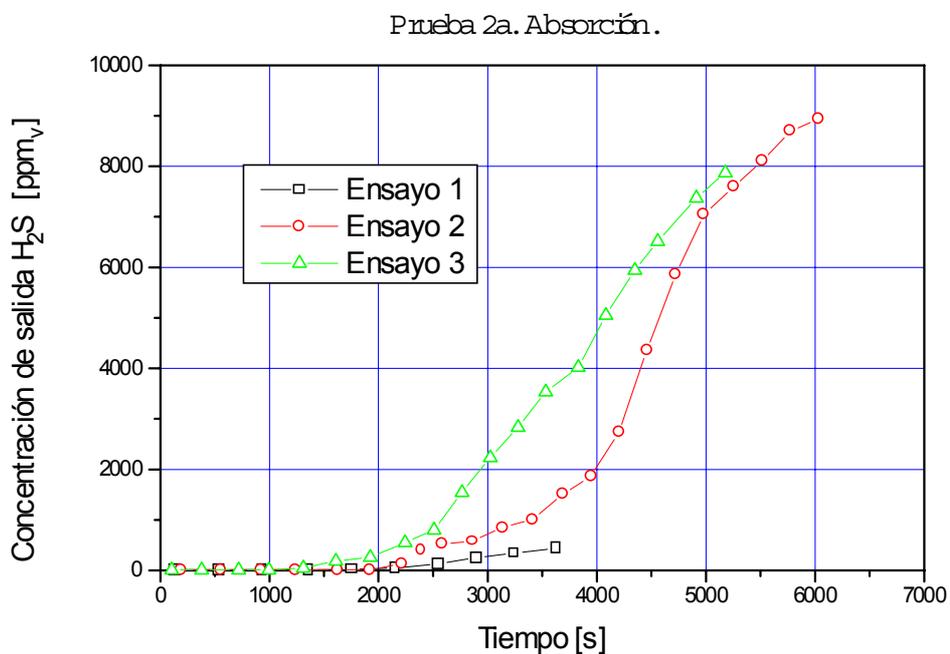


Figura 5.35. Resultados de la prueba de absorción n° 2 a, realizada según las condiciones de la tabla 5.13.

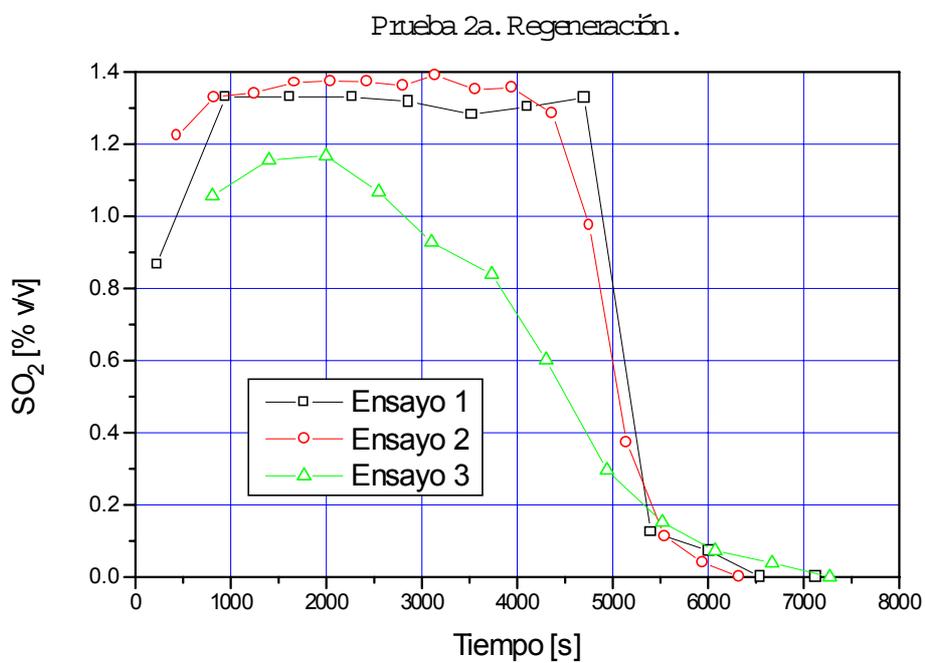


Figura 5.36. Resultados de la prueba de regeneración n° 2a, realizada en las condiciones de la tabla 5.13.

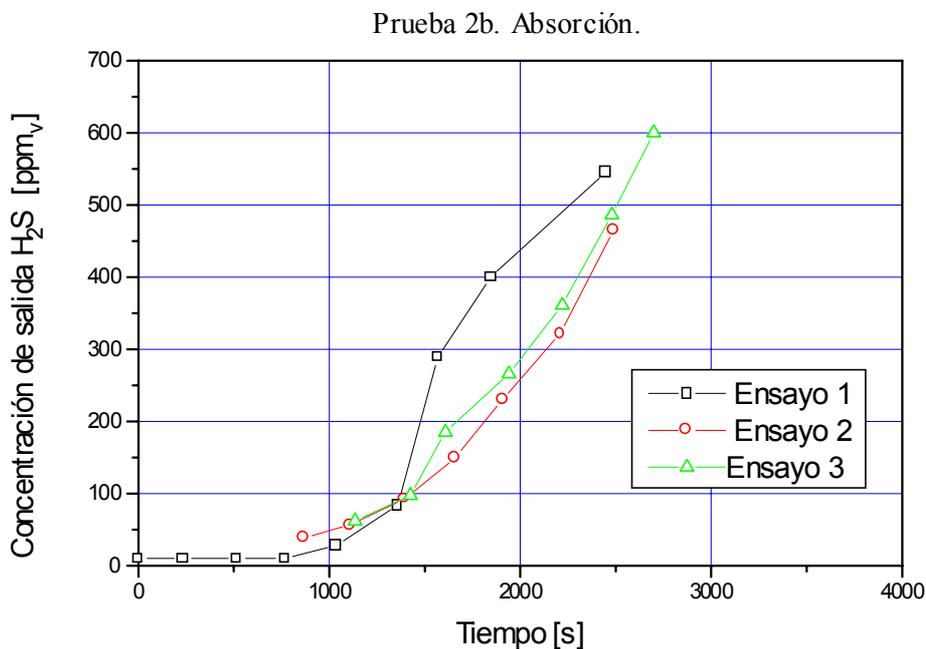


Figura 5.37. Resultados de la prueba de absorción nº 2b, realizada según las condiciones de la tabla 5.13.

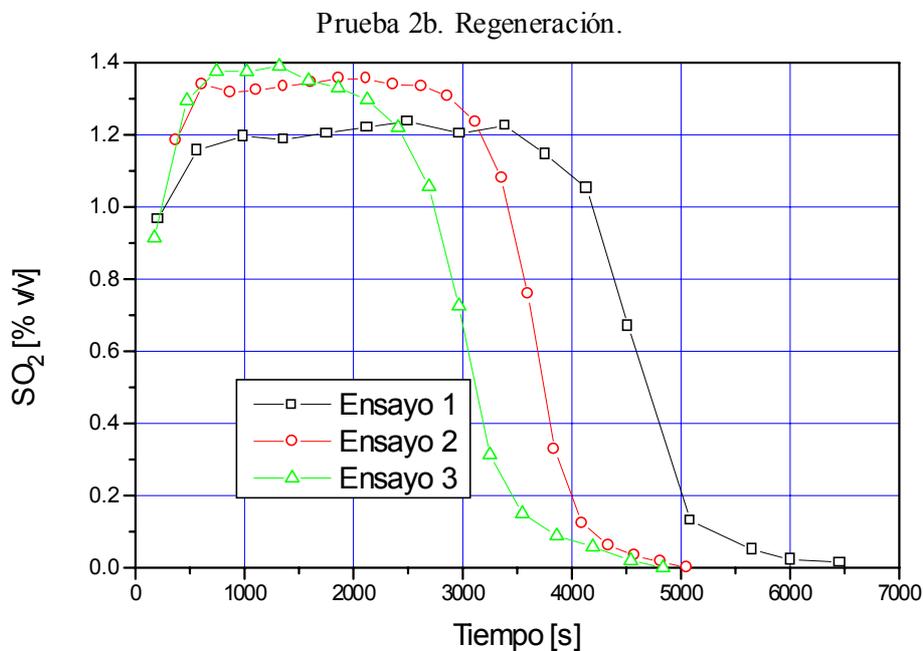


Figura 5.38. Resultados de la prueba de regeneración nº 2b, realizada en las condiciones de la tabla 5.13.

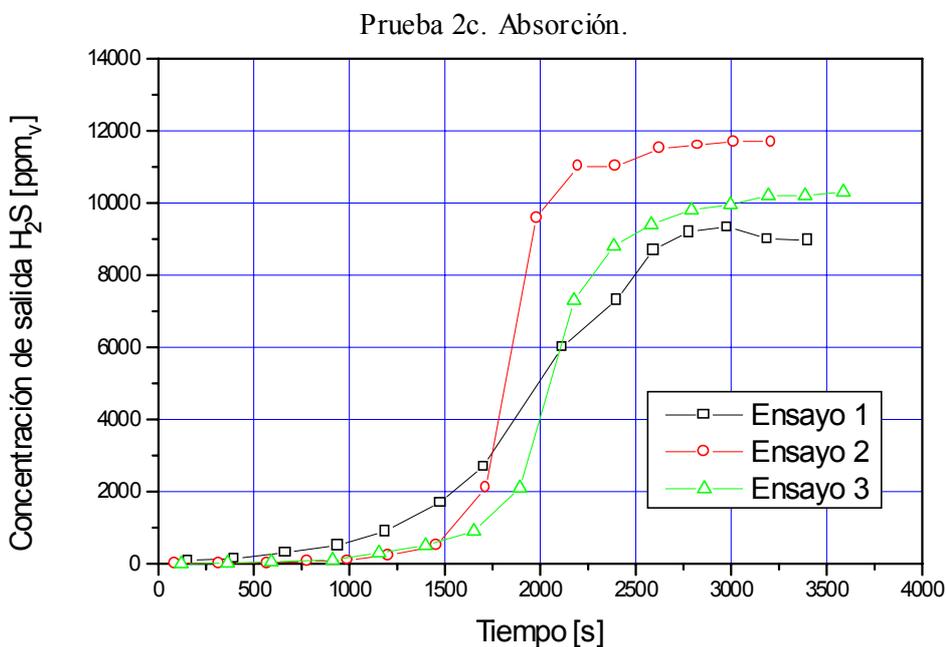


Figura 5.39. Resultados de la prueba de absorción nº 2 c, realizada según las condiciones de la tabla 5.13

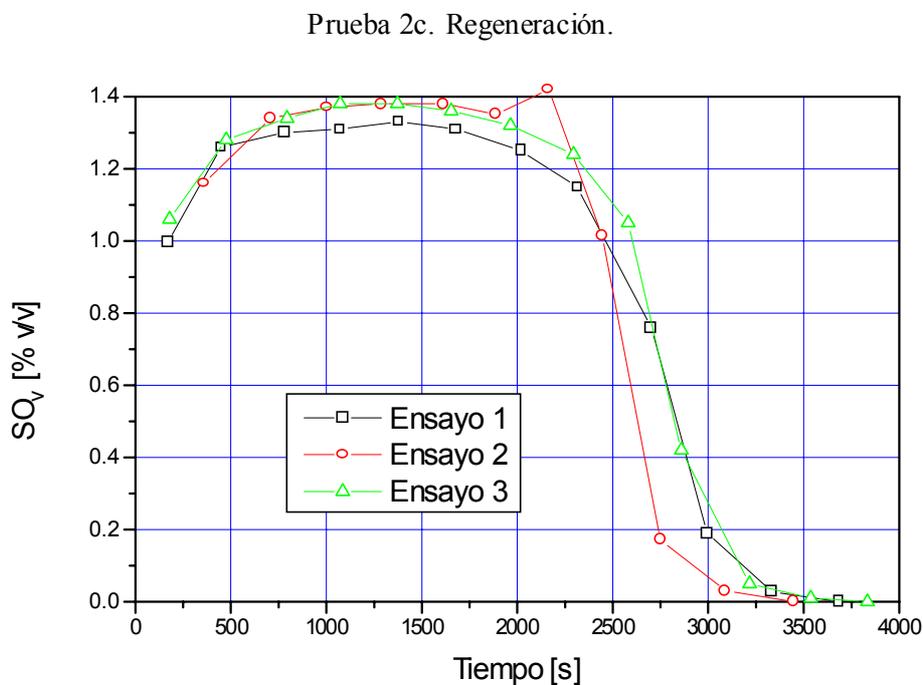


Figura 5.40. Resultados de la prueba de regeneración nº 2 c, realizada en las condiciones de la tabla 5.13.

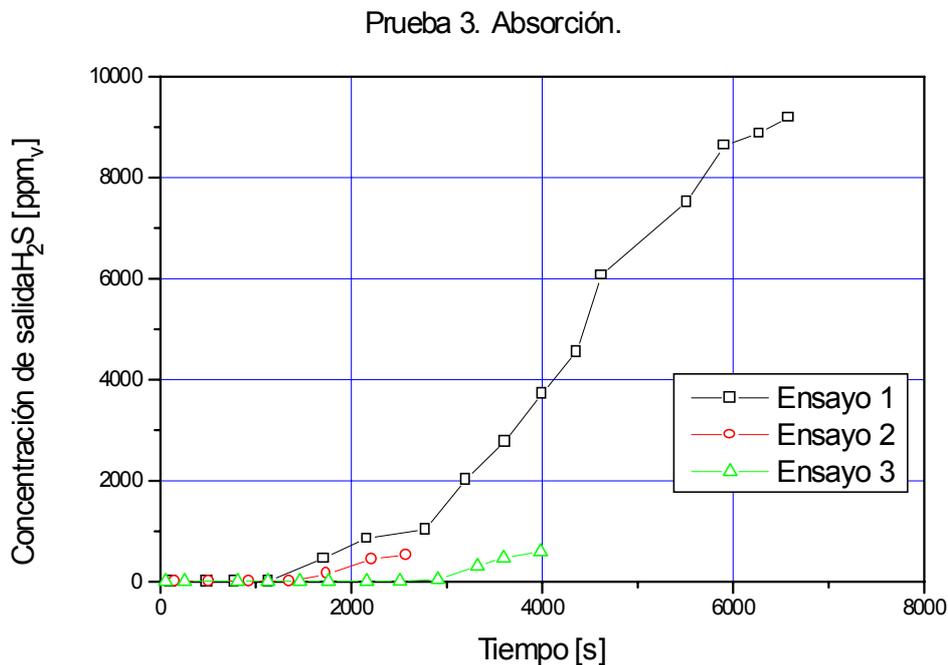


Figura 5.41. Resultados de la prueba de absorción nº 3, realizada según las condiciones de la tabla 5.13.

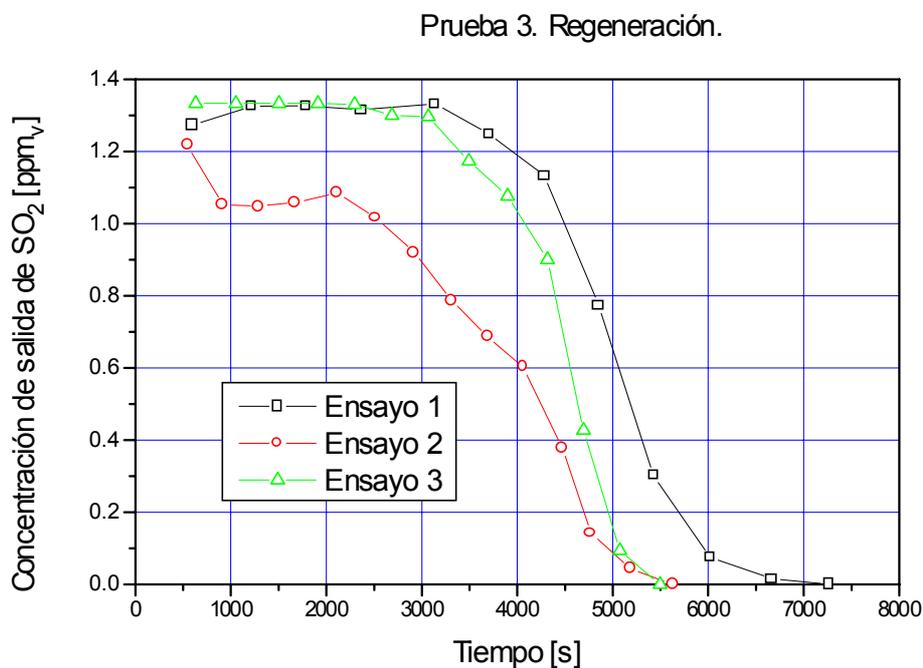


Figura 5.42. Resultados de la prueba nº 3, regeneración.

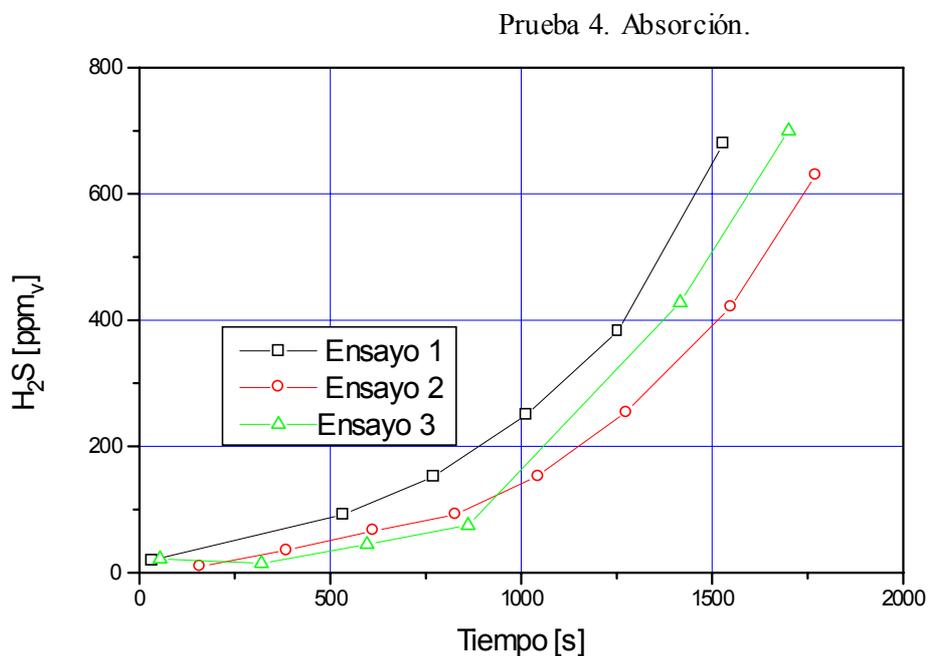


Figura 5.43. Resultados de la prueba de absorción nº 4.

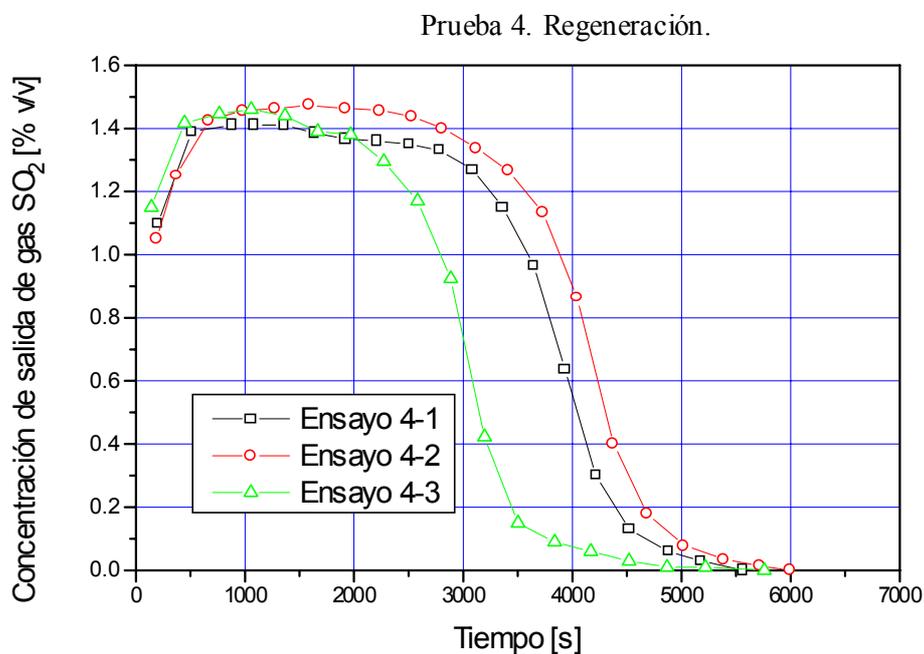


Figura 5.44. Resultados de la prueba de regeneración nº 4.

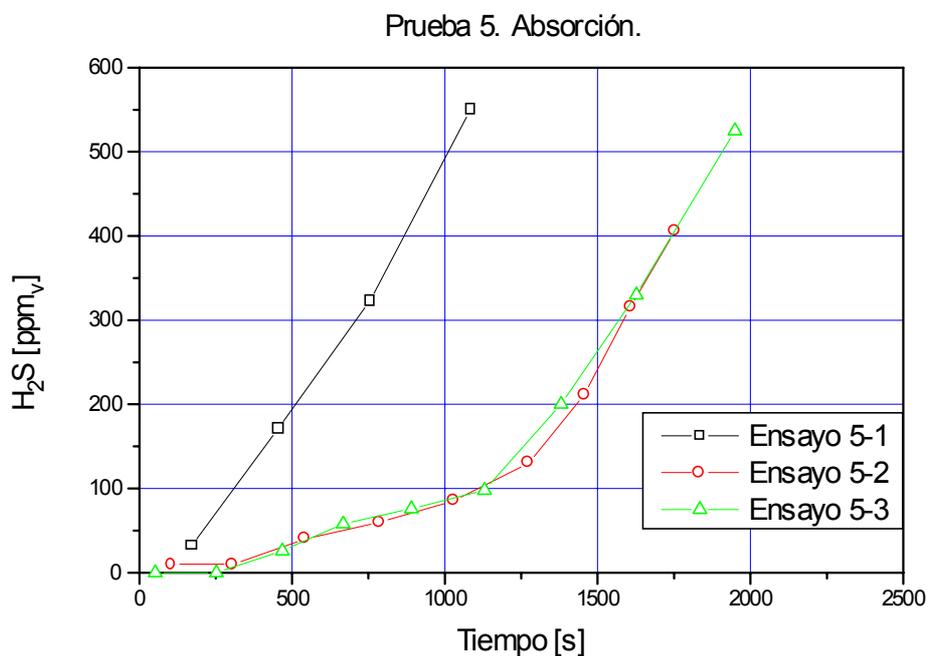


Figura 5.45. Resultados de la prueba de absorción nº 5

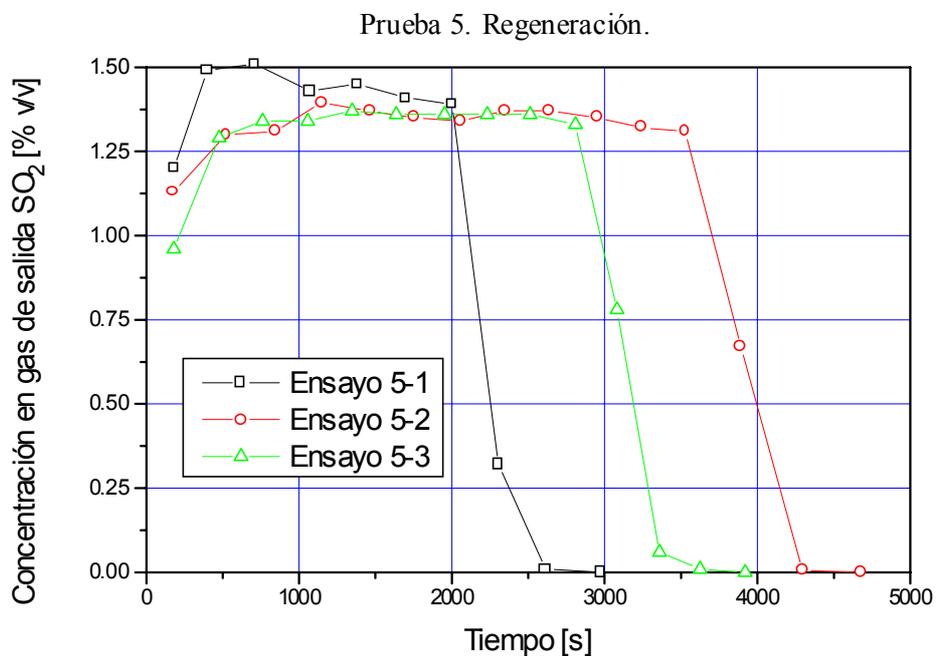


Figura 5.46. Resultados de la prueba de regeneración nº 5

Pruebas 6-1, 6-2 y 6-3. Absorción.

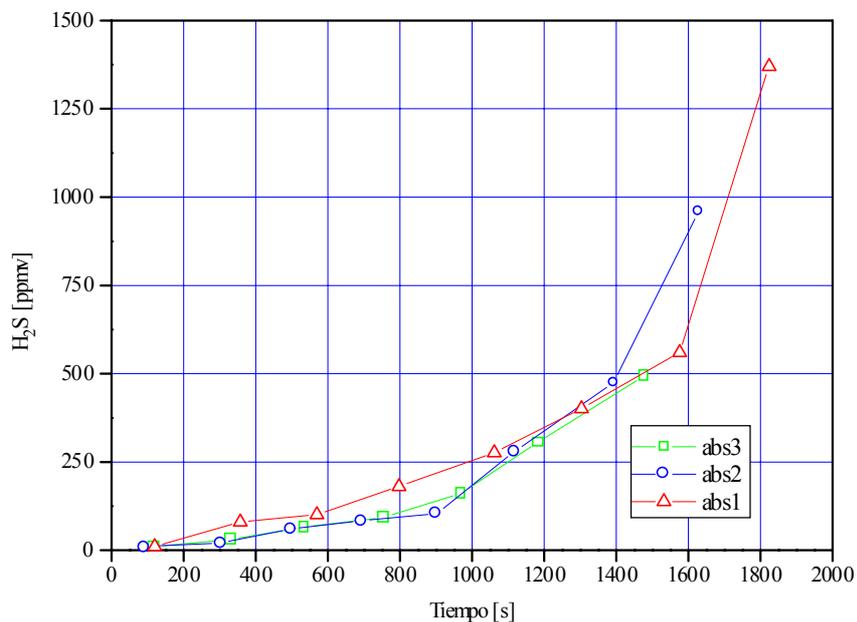


Figura 5.47. Resultados de la prueba de absorción nº 6.

Prueba 6, ensayos 1, 2 y 3. Regeneración.

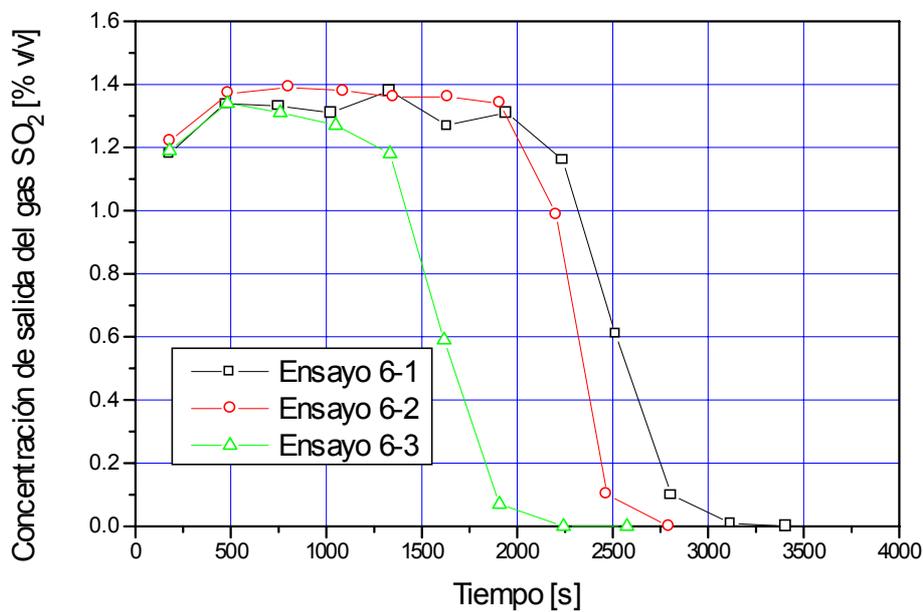


Figura 5.48. Resultados de la prueba de regeneración nº 6, ensayos 1 á 3.

Prueba 7. Ensayos 1 á 3. Absorción.

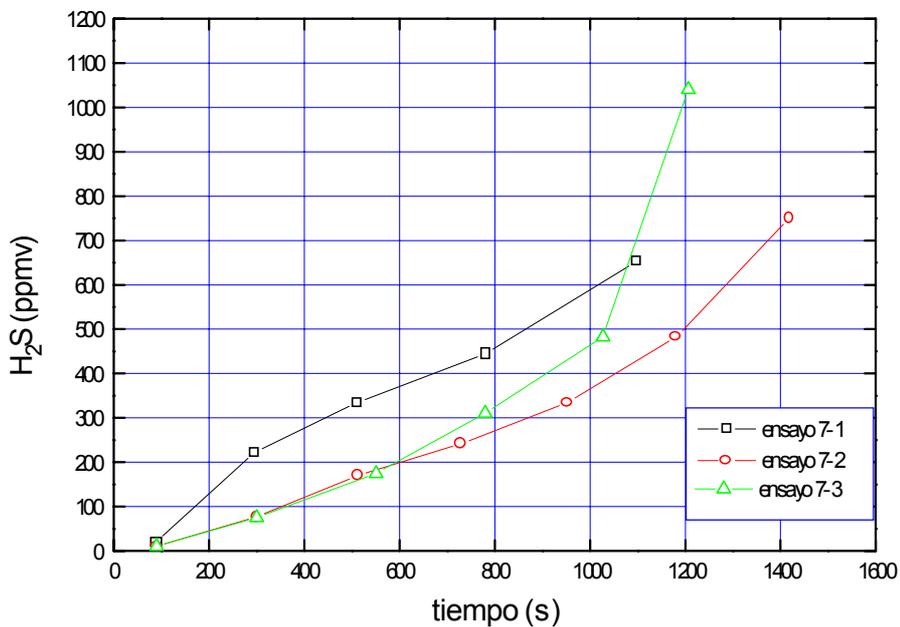


Figura 5.49. Resultados de la prueba de absorción nº 7, ensayos 1 á 3.

Prueba 7. Ensayos 1, 2 y 3. Regeneración.

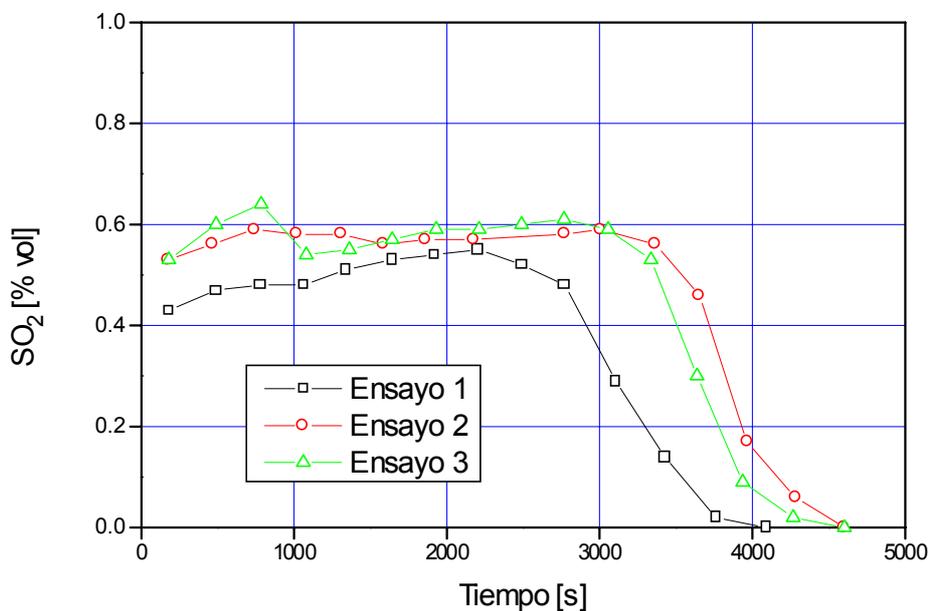


Figura 5.50. Resultados de la prueba de regeneración nº 7, ensayos 1 á 3.

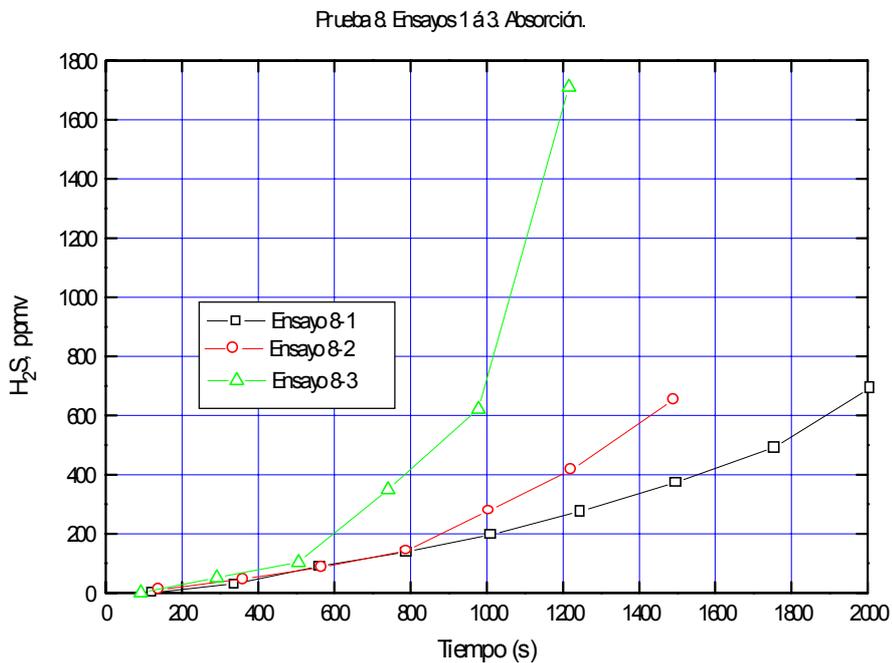


Figura 5.51. Resultados de la prueba de absorción n° 8, ensayos 1 a 3.

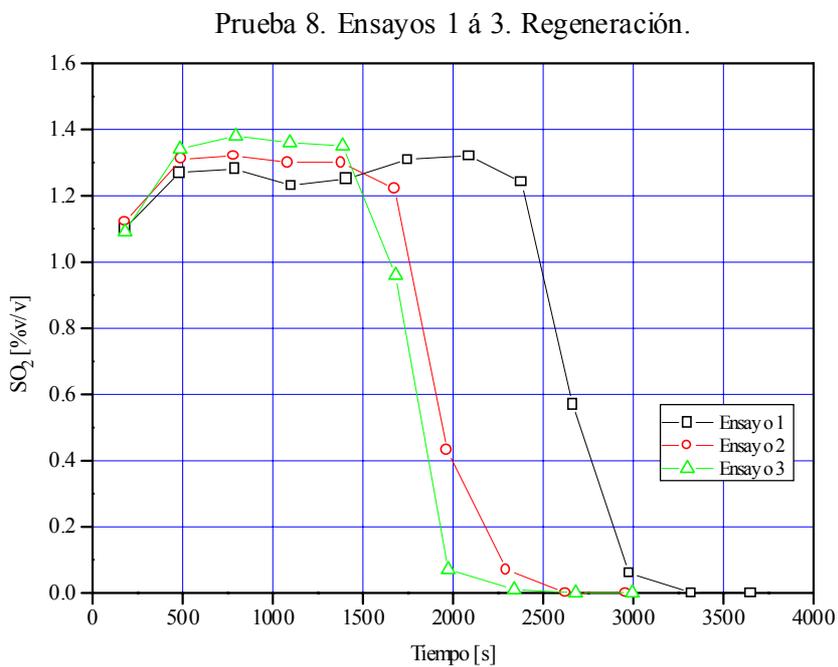


Figura 5.52. Resultados de la prueba de regeneración n° 8, ensayos 1 a 3.

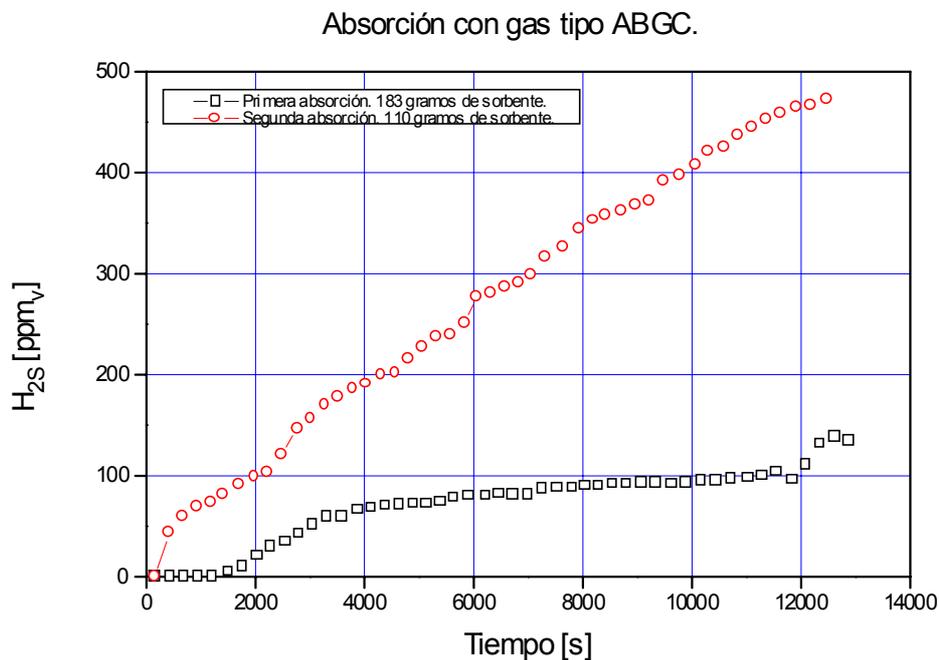


Figura 5.53. Resultados de la primera prueba, nº 9, de absorción con gas tipo ABGC, ensayos 1 y 2.

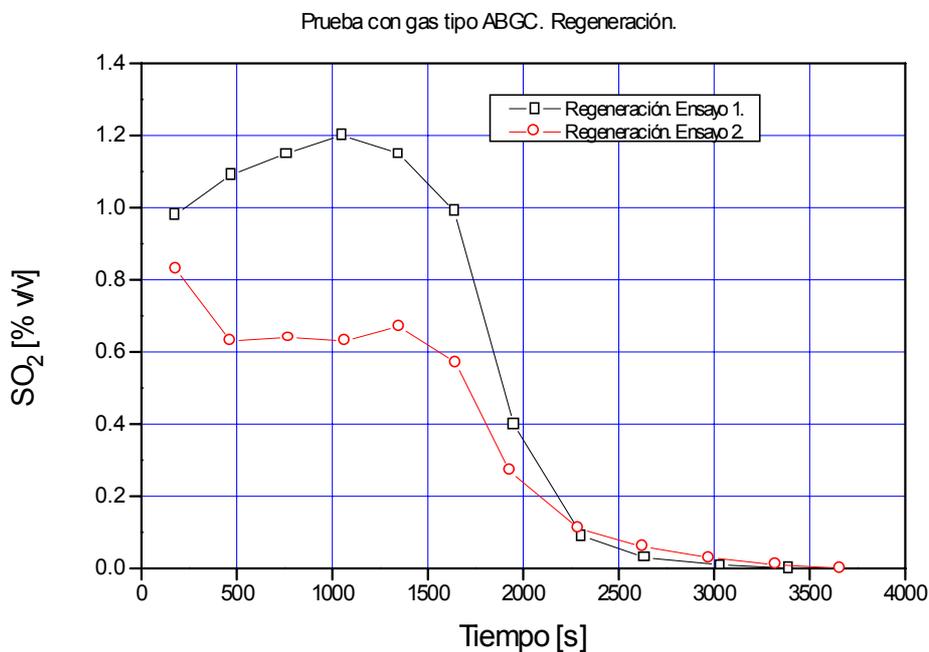


Figura 5.54. Resultados de la prueba 9 de regeneración del sorbente sulfidado con gas tipo ABGC, ensayos 1 y 2, realizada en las condiciones : $T^a= 600^{\circ}\text{C}$, $P=8$ bar, $u_{\text{gas}}= 0.11$ m/s, altura de lecho de sólido= 0.1 m, 183 g de sorbente RTI en el primer ensayo y 0.06 m de altura y 110g en el segundo.

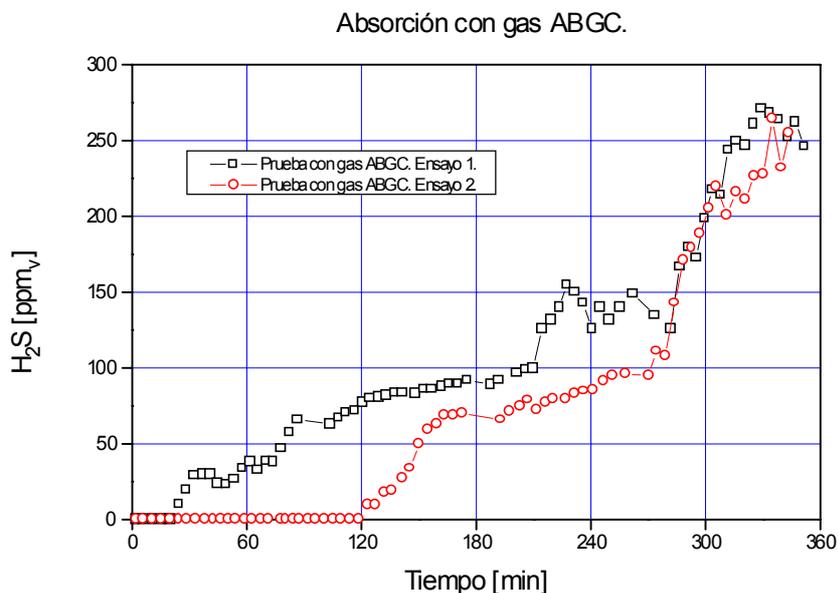


Figura 5.55. Resultados de la segunda prueba de absorción con gas tipo ABGC, nº 9 bis, ensayos 1 y 2, realizada en las condiciones : $T^a= 600^{\circ}\text{C}$, $P=25$ bar, $u_{\text{gas}}= 0.14$ m/s, altura de lecho de sólido= 0.1 m, 92 g de sorbente RTI .

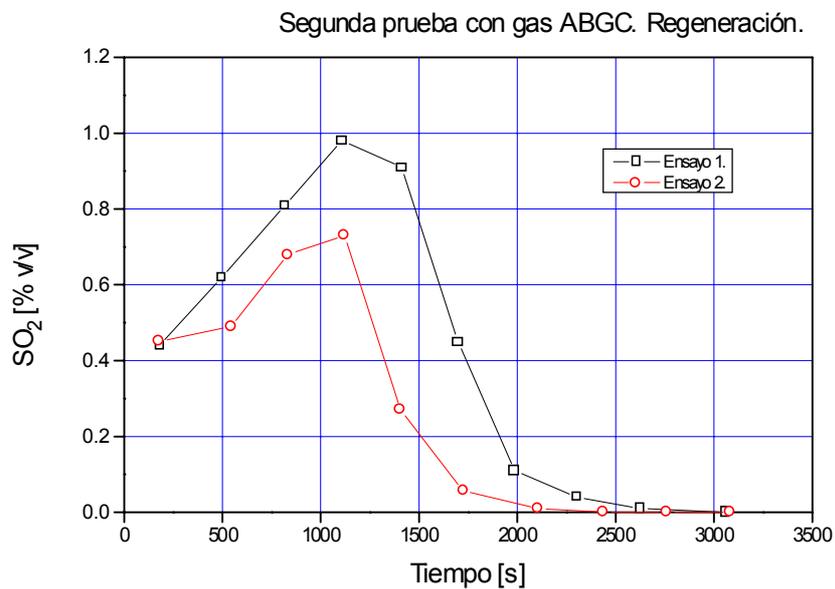


Figura 5.56. Resultados de la segunda prueba con gas tipo ABGC, 9 bis, regeneración, ensayos 1 y 2, realizada en las condiciones : $T^a= 700^{\circ}\text{C}$, $P=15$ bar, $u_{\text{gas}}= 0.10$ m/s, altura de lecho de sólido= 0.1 m, 2% O₂, 92 g de sorbente RTI .

PRUEBA DE 10 ENSAYOS CONSECUTIVOS.

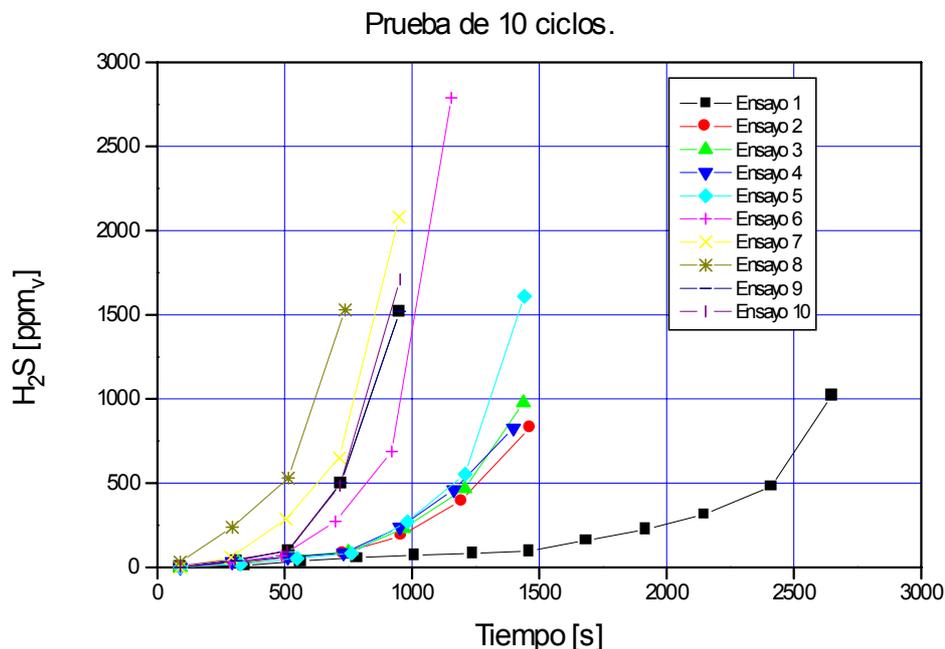


Figura 5.57. Resultados de absorción de la prueba 10, consistente en 10 ciclos absorción-regeneración, con gas tipo ABGC. Realizada en las condiciones : $T^a= 600^{\circ}\text{C}$, $P=25$ bar, $u_{\text{gas}}= 0.14$ m/s.

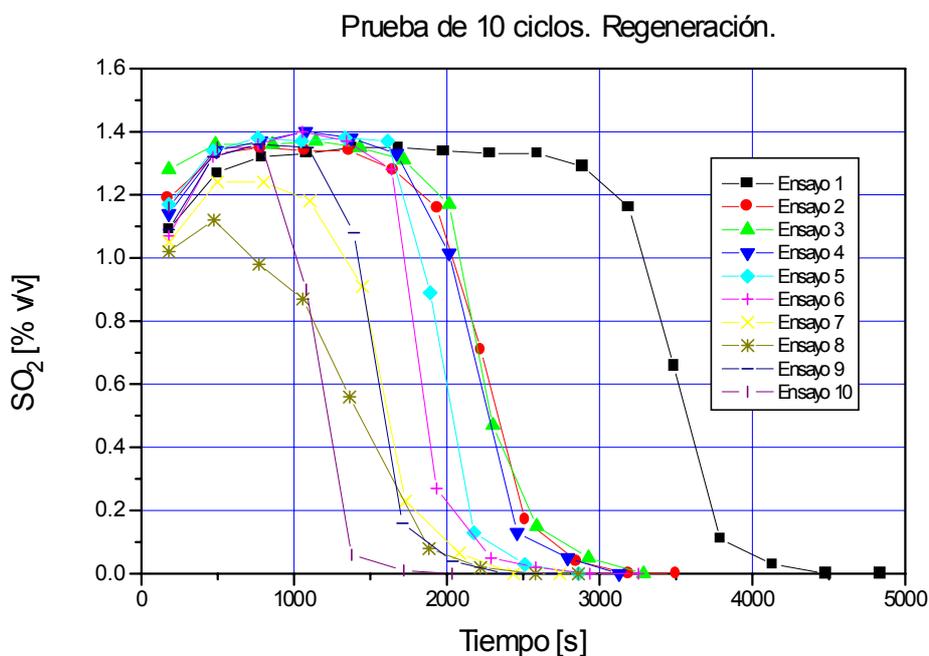


Figura 5.58. Resultados de regeneración de la prueba 10, consistente en 10 ciclos absorción-regeneración, con gas tipo ABGC. Realizada en las condiciones : $T^a= 700^{\circ}\text{C}$, $P=15$ bar, $u_{\text{gas}}= 0.14$ m/s, 2% O_2 .

Tabla 5.16. Resultados de experimentación de pruebas 1 á 8.

Prueba nº	ABSORCIÓN				REGENERACIÓN		
	T (°C)	U _f (m/s)	gS/100 g sorbente (500 ppm)	Conversión %	T (°C)	U _f (m/s)	% O ₂
1 ⁽²⁾	500	0.07	8.67	39.2	650	0.07	2
2a ⁽²⁾	600	0.07	14.9	67.5	650	0.07	2
2b ⁽³⁾	600	0.07	14.5	65.6	700	0.07	2
2c ⁽⁴⁾	600	0.07	15.1	68.1	650	0.07	2
3 ⁽²⁾	550	0.07	11.6	52.5	650	0.07	2
4 ⁽⁴⁾	600	0.14	17.1	77.2	650	0.07	2
5 ⁽⁴⁾	600	0.14	18.2	82.1	700	0.07	2
6 ⁽⁴⁾	600	0.14	15.4	70	700	0.14	2
7 ⁽⁴⁾	600	0.14	12.7	57.5	700	0.14	1
8 ⁽⁴⁾	600	0.14	13.7	61.8	700	0.14	2

- (2) Reactor construido en acero ANSI 316. Diámetro interno 50 mm. Trampa de agua en la línea de análisis: Gel de sílice. Línea de toma de muestra gaseosa para análisis: ANSI 316.
- (3) Reactor construido en acero ANSI 316. Diámetro interno 50 mm. Trampa de agua en la línea de análisis: CaCl₂. Línea de toma de muestra gaseosa para análisis: ANSI 316.
- (4) Reactor construido en acero Avesta 253 MA. Diámetro interno 40.9 mm. Trampa de agua en la línea de análisis: CaCl₂. Línea de toma de muestra gaseosa para análisis: PTFE

Tabla 5.17. Resultados de la prueba 9, con ABGC, 600°C, 0.14 m/s, 25 bar.

Ciclo nº	gS/100 g sorbente (500 ppm)	Conversión %	Masa de sólido en interior de reactor BFB (g)
1	10.7	48.4	92
2	12.1	54.8	92

Tabla 5.18. Resultados de la prueba 10, con ELCOGAS, 600°C, 0.14 m/s, 25 bar.

Ciclo nº	gS/100 g sorbente (500 ppm)	Conversión %	Masa de sólido en interior de reactor BFB (g)
1	18.2	82.3	276
2	16.3	73.7	171
3	15.6	70.6	170
4	15.3	69.2	170
5	15.1	68.3	170
6	14.8	67.0	130
7	11.2	50.7	130
8	8.5	38.5	128
9	12.5	56.6	128
10	12.5	56.6	128

5.7.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

- Efecto de la velocidad del gas.

El efecto de la velocidad del gas se ha estudiado empleando dos valores diferentes (0.07 y 0.14 m/s), siempre dentro de la gama de uso de este sólido según la tablas 4.7 y 4.14, (superiores a u_{mf} e inferiores a la u_t).

De los resultados listados en la tabla 5.16, específicamente los de masa de azufre retenida por el sorbente hasta una que la concentración de salida del gas sea de 500 ppm_v, se puede apreciar que para las pruebas 2.a y 2.b, realizadas con una velocidad superficial de gas de 0.07 m/s, se tiene una media de 14.8 gramos de azufre absorbido por cada 100 gramos de sorbente. Para las pruebas 4, 5, 6, 7 y 8, hechas con una velocidad de 0.14 m/s, esta media de valor de absorción asciende a 15.4 g/100g.

Según las hipótesis del modelo de Kunii-Levenspiel [Kunii 91], todo el gas en exceso sobre el correspondiente a la velocidad mínima de fluidización, pasa por el lecho de partículas de sólido fluidizadas en forma de burbujas. Y este gas que asciende por las mismas, está sometido a unos coeficientes de transferencia de masa con el sólido inferiores al gas intersticial. Es decir el rendimiento del proceso de absorción habría de disminuir con la velocidad del gas, aquí ocurre exactamente lo contrario, y se da un incremento del rendimiento del proceso de absorción con la velocidad del gas.

En el anexo 2, se tienen los valores calculados de los coeficientes de transferencia de masa según la altura del lecho de partículas, y para la zona baja del reactor (la zona justo sobre el distribuidor) estos coeficientes son mucho mayores debido a la presencia de jets de gas que inducen una gran turbulencia en esta zona [Massimilla 85], tal como se explicó en el desarrollo del modelo en el capítulo 3, apartado 3.5.2. La altura o penetración de esta zona de gran turbulencia aumenta con la velocidad del gas, y por tanto favorece el intercambio de la especie H₂S entre el seno del gas y la superficie del sólido, lo que podría explicar este fenómeno.

Esto es así para estas condiciones particulares del equipo y condiciones experimentales empleados, distribuidor perforado y sólido tipo B [Geldart].

- Efecto del sólido en la zona del 'freeboard'.

El freeboard es el volumen de reactor entre la superficie del lecho de partículas y el punto de salida de gas por la parte alta del reactor. Para las condiciones experimentales se han hecho simulaciones con la distribución de tamaño del sólido obtenido por tamizado, y que según su diámetro y densidad son proyectadas a esa zona, alcanzando alturas diferentes, y por tanto concentraciones de sólido también diferentes. En el anexo 2 se incluyen los resultados numéricos obtenidos. Excepto en el caso del corte de partículas de menor diámetro (40 micras), cuya velocidad terminal es superior a la altura del freeboard del reactor, que es de 0.35 metros, la altura que alcanzan las partículas eyectadas por las burbujas al llegar a la superficie del lecho (TDH en sus siglas anglosajonas, correspondiente a Total Disengaging Height), el resto de diámetros de partícula, quedarían en el interior del reactor, perdiéndose muy poca masa de sólido.

Los valores de TDH obtenidos, se muestran en la gráfica siguiente en función del diámetro y de la velocidad del gas empleada. Dado que la variación de densidad con la reacción de sulfidación es relativamente pequeña, son pequeñas las diferencias que se obtienen en el TDH para un mismo diámetro y diferente conversión del sólido, por lo que cada punto es significativo de toda la gama de densidad. En cualquier caso, estas diferencias quedan reflejadas en los valores numéricos incluidos en el anexo 2.

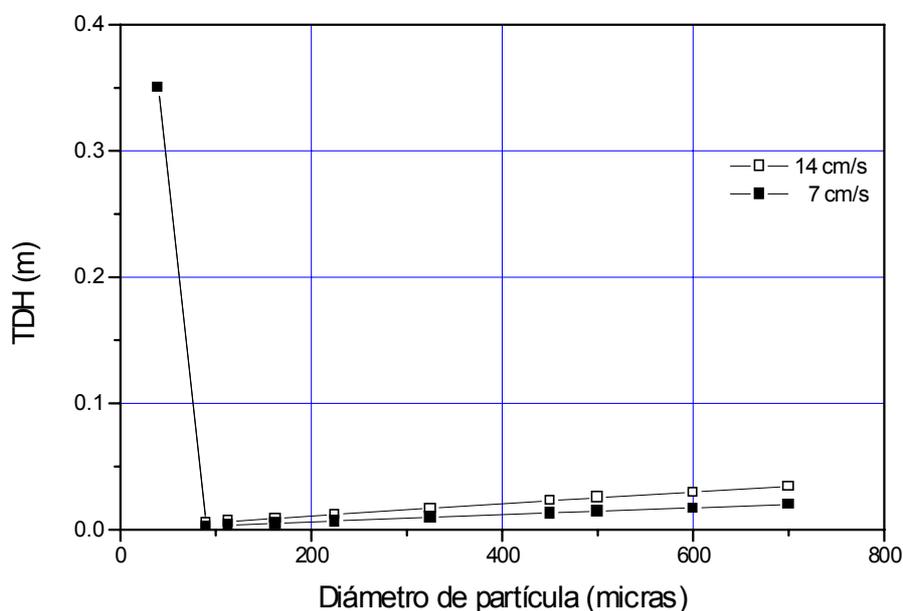


Figura 5.59 . Valores de altura que alcanzan las partículas de sólido eyectadas por las burbujas que llegan a la superficie del lecho fluidizado, en función de su diámetro, para las velocidades de gas empleadas en las pruebas experimentales.

Se desprende de la figura que la concentración de sólido en el freeboard ha de ser muy pequeña, ya que sólo hay sólido eyectado en la zona inmediata a la superficie del lecho de partículas. De aquí se puede prever que la reacción gas-sólido en esta zona será mínima, como efectivamente muestran los valores de conversión de gas, los cuales prácticamente no experimentan ninguna variación durante su ascenso por el freeboard, hasta la salida del reactor, una vez atravesado el lecho de partículas. En la figura siguiente se observa que existe conversión del reactante gaseoso en la zona del jet, y posteriormente en la de burbas, pero no hay apenas variación en la del freeboard.

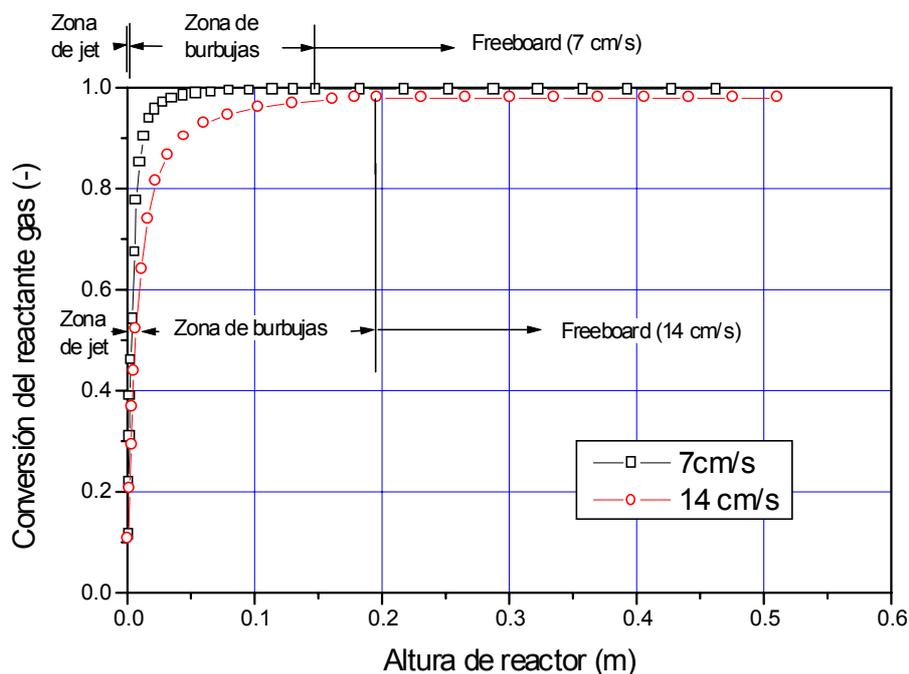


Figura 5.60. Resultados de simulación de la variación de la conversión del sólido con la altura del reactor, para las dos velocidades de gas probadas. Se muestran las diferentes zonas en que se divide el reactor. Datos numéricos incluidos en el anexo 2.

Contrariamente a los resultados experimentales, el modelo predice una mayor conversión para velocidad de 7 cm/s. Esta diferencia entre simulación y experimentación puede ser debida a diferentes causas:

- El tipo de flujo del gas en el interior del reactor. Se supone flujo ideal de pistón, aunque dividido en diferentes fases: una por la emulsión, otra en la estela de la burbuja, y otra en la burbuja. En la zona del jet se consideran dos: jet e interpartículas. Pero pese a esto, se sabe que el flujo real del gas tiene recirculaciones, de forma que si bien el flujo neto es ascendente, en algunas zonas desciende. Esto podría mejorar el contacto con las partículas de sólido y con ello aumentar la conversión.
 - El tamaño de la burbuja para velocidad de 14 cm/s sobrepasa los $2/3$ del diámetro interior del reactor, como queda de manifiesto en la figur 5.62. Esto puede originar el llamado 'efecto pared', con la pérdida de calidad de la fluidización. Pero este efecto sería contrario al de incrementar la conversión con la velocidad del gas como sucede en la práctica.
- Efecto del tipo de distribuidor.

En el reactor de laboratorio se ha utilizado un distribuidor de tipo perforado. Es una placa de acero inoxidable con perforaciones circulares de 1 mm de diámetro, distribuidas regularmente, a razón de 11 agujeros por cm^2 , con una proporción de área correspondiente a orificios del 8.64 %. Se ha tomado este diseño porque es el que corresponde al de chapa comercial que más se acerca a las necesidades. Por la parte inferior se ha colocado una malla más fina que evita que caigan las partículas del sólido. Esta malla no produce efecto en la distribución del gas porque la proporción superficie de hueco/superficie total es mucho mayor que en el caso de la placa perforada.

- Efecto de la temperatura en la absorción.

Se han estudiado tres temperaturas diferentes: 500°, 550° y 600°C. Que según el análisis termogravimétrico muestran velocidades de reacción suficientemente diferentes como se observa en la figura 5.18.

Este efecto es considerable, pero más que en las gráficas 5.33, 5.35, 5.37, 5.41 y 5.43, donde se muestran los resultados de las pruebas 1, 2a, 2b, 2c, y 3, se aprecia en la tabla 5.16. En esta tabla se tiene la cantidad de azufre retenido por el sólido cuando la concentración de salida de H₂S en el gas, alcanza las 500 ppm_v. Tomando la media de los ensayos repetidos en las mismas condiciones, se tiene:

Ensayos	Temperatura	gS/100g sorbente (500 ppm _v) experimental (Entre paréntesis valor normalizado)	Velocidad de reacción (s ⁻¹) (Entre paréntesis valor normalizado)
1	500°C	8.67(0.6)	28(0.3)
3	550°C	11.60(0.8)	53(0.6)
2	600°C	14.82(1)	94(1)

Se aprecia claramente que al aumentar la temperatura de operación, se incrementa la velocidad de reacción, y ello hace que el sólido pueda alcanzar mayor conversión para una misma concentración de salida.

En la figura siguiente se han normalizado los valores y se han representado, observándose que el incremento en la velocidad de reacción no explica por sí solo el aumento en la masa de azufre absorbido, sino que efectivamente los coeficientes de transferencia de masa gas-partícula son los limitantes.

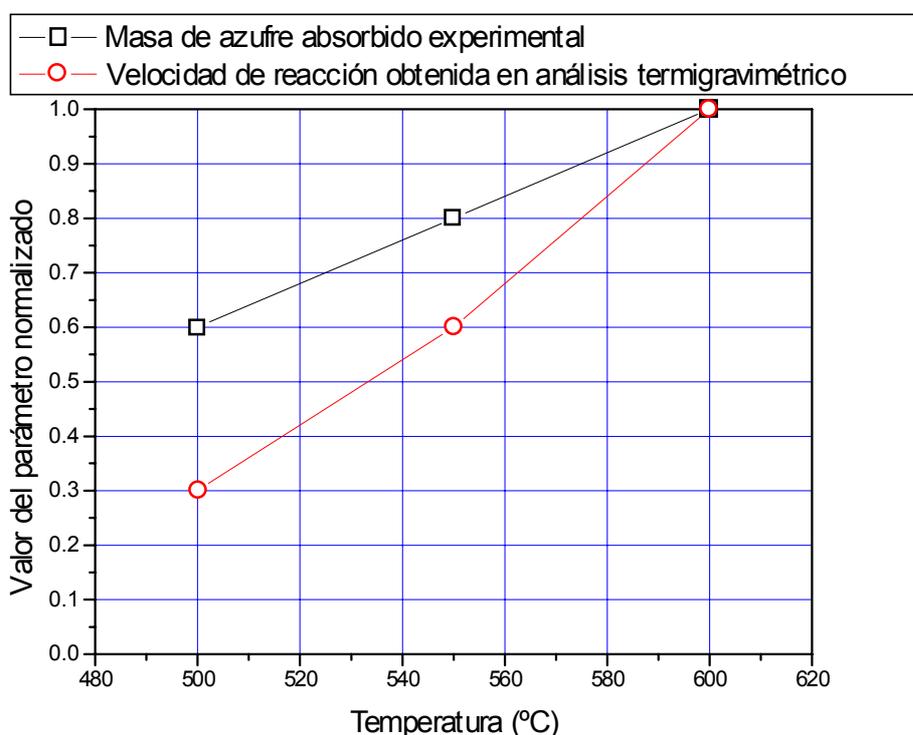


Figura 5.61. Efecto de la temperatura en la capacidad de absorción de azufre, de los valores experimentales obtenidos en las pruebas 1, 2 y 3.

Se ha tomado 500 ppm_v, a nivel indicativo. Para un equipo operando en las concentraciones de trabajo reales, la concentración de salida del gas debiera estar en unos 10 ppm_v, tal como se ha explicado en el párrafo correspondiente.

La simulación dinámica del sistema ofrece resultados similares a los obtenidos en la experimentación.

- Efecto de la masa de muestra en el interior del reactor.

En la tabla 5.16, se muestra que se han empleado dos masas de sólido diferentes: 275 y 184 g. El valor de 275 g corresponde a una altura de unos 10 cm en el primer reactor de los dos empleados, con un diámetro interior de 50 mm (figura 4.7.a) sin el tubo cerámico interior. Se consideró que una altura de lecho de esa magnitud, correspondiente a dos veces el diámetro, era suficiente para conseguir una fluidización de calidad. El valor de 184 g corresponde a esa misma altura, pero con el segundo reactor BFB, de 40 mm de diámetro interno. Es decir se mantiene la altura de sólido, con lo que a igualdad de velocidad del gas el tiempo de residencia del gas es similar en ambos casos, y por tanto los resultados son comparables directamente.

- Efecto de la temperatura en la regeneración.

Al contrario que para la reacción de absorción, figura 5.18, en la que la energía de activación de la misma hace que se produzca un acusado incremento desde 500 a 600°C en la velocidad de reacción, con la reacción de regeneración, la energía de activación hace que las velocidades de regeneración sean similares, por lo que no se produce una reducción del tiempo necesario para eliminar el azufre del sólido absorbente.

Se observa en las figuras 5.34, 5.36, etc. que la concentración de la especie gaseosa obtenida en la regeneración, SO₂, es la que corresponde estequiométricamente con la concentración de O₂ empleada. Es decir se produce una conversión total del reactante gaseoso, ya que la limitación en esta cinética es precisamente este reactivo, no la temperatura de operación.

Las diferencias en las curvas de cada ensayo, responden a la dispersión experimental, y a que la masa de azufre previamente absorbida no es siempre la misma.

- Efecto de la velocidad del gas en la etapa de regeneración.

Por lo explicado en el apartado anterior, al ser limitante la cantidad de O₂ para esta reacción (dado que la reacción es una combustión donde se pasa el sulfuro de cinc al óxido de cinc, para evitar sobrecalentamiento del sólido, con la consiguiente degradación, se limita esta concentración de oxígeno gaseoso para la regeneración), el efecto de incrementar el caudal de gas para regenerar es el de acortar el tiempo necesario para este subproceso.

Así se aprecia en las figuras correspondientes a la regeneración del sólido sorbente que cuando se emplea una velocidad del gas doble 0.14 m/s (prueba 6), figura 5.50, frente a las regeneraciones de las pruebas 1 a 5, figuras 5.34, 5.36, 5.38, 5.40, 5.42 y 5.44, el tiempo de regeneración disminuye aproximadamente a la mitad, pasando de unos 5000 segundos a unos 2500 segundos (teniendo en cuenta la lógica dispersión experimental).

- Efecto de la concentración de oxígeno en la etapa de regeneración.

En la prueba 7, se redujo la concentración de O₂ a la mitad, pasando del 2% en N₂, al 1 %. El resultado del cambio es el esperado, en dos aspectos:

- a) disminuye la concentración de SO₂ en la corriente de salida del gas, del 1.2% al 0.6% aproximadamente, resultante de la reacción:



- b) el tiempo necesario para la regeneración aumenta proporcionalmente a la disminución en la concentración de reactante.

Se ha de hacer notar que la concentración de O_2 es nominal, la concentración exacta depende de la botella individual empleada, y normalmente era suministrada con un contenido inferior en oxígeno del solicitado, de ahí las aparentes diferencias entre la concentración de O_2 a la entrada y la concentración de SO_2 a la salida.

- Masa de azufre absorbido.

Se han empleado la integración de la curva de absorción de H_2S concentración-tiempo experimental, hasta que la curva de absorción alcanza los 500 ppm_v de concentración en este compuesto. Los valores de capacidad de absorción se han calculado en gramos de azufre por 100 gramos de sorbente sin sulfidar empleado, y son los que se muestran en la tabla de resultados 5.16.

Este sólido, según Research Triangle Institute, tiene una capacidad de absorción de 22 gS/100g (determinado en termobalanza) que se corresponde con el teórico, 22.4, teniendo en cuenta una proporción ZnO/TiO de 1.5 y una cantidad de inerte del 5 %.

Por tanto el valor de capacidad de absorción dado en la tabla 5.16, es un valor de comparación de las diferentes condiciones de operación empleadas.

De hecho antes de entrar en la etapa de regeneración, siempre se ha llevado el sólido a saturación, aunque no quede contemplado en las gráficas de absorción. Entre la absorción y la regeneración se pasa gas inerte (nitrógeno) y se deja enfriar el reactor ya que ambas etapas se llevan a cabo en jornadas diferentes.

- Diferencias entre las diferentes repeticiones o ensayos de una misma prueba.

Absorción: Más allá de la dispersión experimental no parece que se dé una diferencia apreciable en el comportamiento del sólido en los ensayos 1, 2 ó 3 de cada prueba, es decir entre el sólido fresco y el ya regenerado una o dos veces, aunque es de esperar algún cambio en la estructura del sólido con las reacciones, debido a que hay cambio en su composición química con el transcurso de las mismas.

Las gráficas que presentan diferencias notables de un ciclo a otro, se deben a que la masa de sólido ha variado por las extracciones del mismo realizadas para la toma de muestra de sólido, figura 5.51, 5.52, 5.57 y 5.58.

5.8. VALIDACIÓN DEL MODELO BFB PARA LA REACCIÓN DE ABSORCIÓN DE H₂S.

Se utiliza el modelo dinámico de BFB puesto que los datos experimentales se han obtenido en experimentaciones batch. De la tabla 5.13, se han tomado los valores de los datos de entrada al modelo para las condiciones de operación. En cuanto a la hidrodinámica del sistema, hay dos condiciones de trabajo diferentes:

Tipo	Pruebas	Temperatura	Velocidad de gas	Masa de sólido
Uno	2a, 2b	600°C	0.07 m/s	275 g
Dos	2c	600°C	0.07 m/s	184 g
Tres	4, 5, 6, 7, 8	600°C	0.14 m/s	184 g

La hidrodinámica del sistema se presenta en las figuras siguientes para las tres condiciones de operación anteriores, obtenidas mediante simulación:

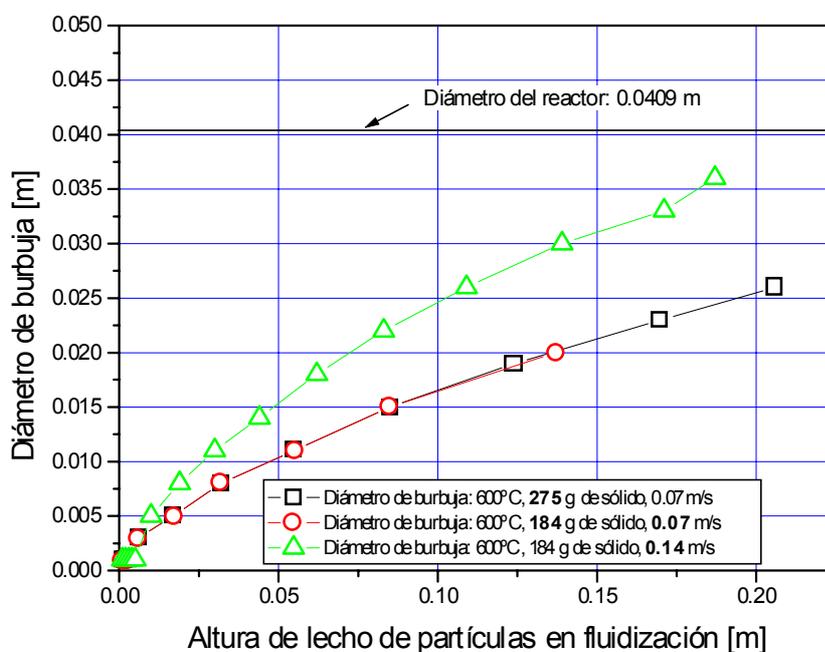


Figura 5.62. Diámetro de las burbujas que ascienden por el lecho de partículas en el interior del reactor de laboratorio, para los tres casos de la tabla (datos tomados del anexo 2).

Como se aprecia en la figura, sólo cuando se opera en la mayor velocidad del gas, se puede presentar efecto pared, es decir que las burbujas tienen un diámetro superior al 60% del diámetro del reactor: 0.024 m., lo que podría explicar el incremento en la absorción de azufre, por la rotura de burbujas. Pero esto no se apreciaba en las fluctuaciones de presión leídas en el manómetro de columna.

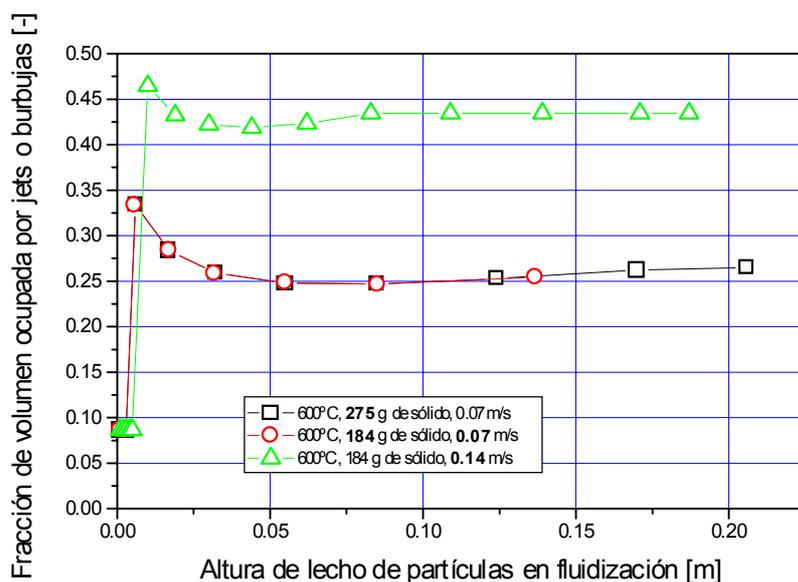


Figura 5.63. Fracción volumétrica ocupada por burbujas en el lecho de partículas para los casos experimentales empleados en el reactor de laboratorio. Datos obtenidos con simulación matemática.

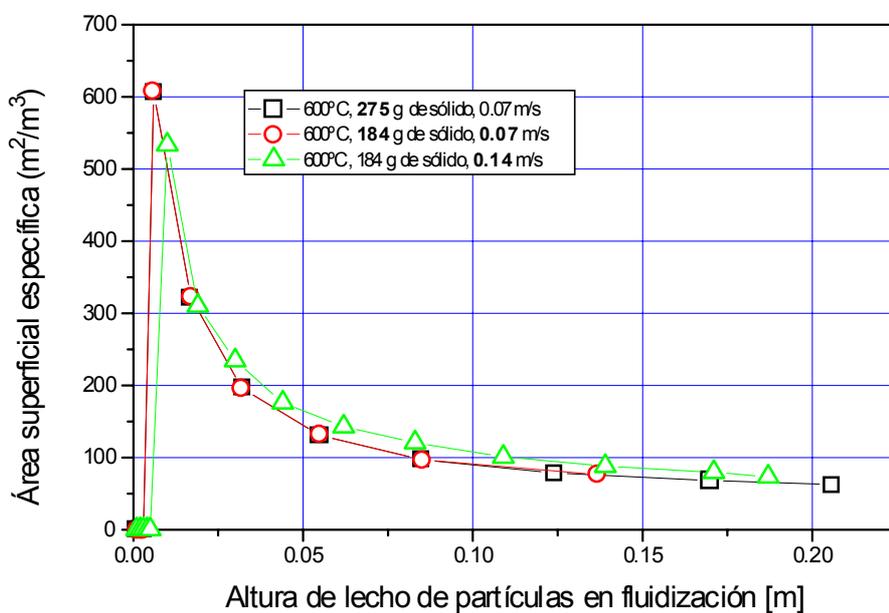


Figura 5.64. Área superficial de jet o burbuja por unidad de volumen de lecho de partículas, obtenida por simulación matemática, para las condiciones de las experimentaciones llevadas a cabo con el reactor experimental.

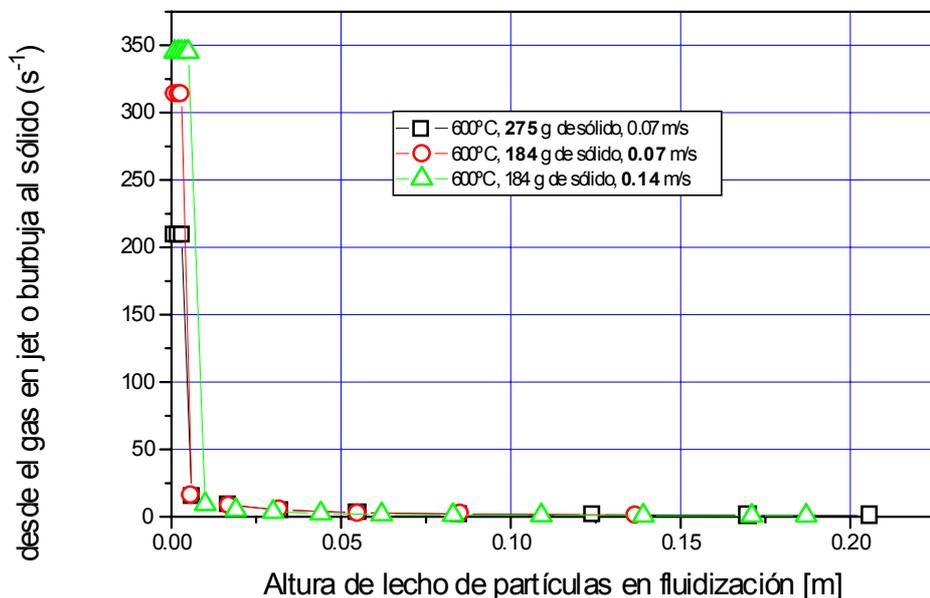


Figura 5.65. Coeficientes de transferencia de masa de la especie gaseosa reactiva, H_2S , desde el seno del gas en el jet o en la burbuja y la fase densa donde se encuentran las partículas.

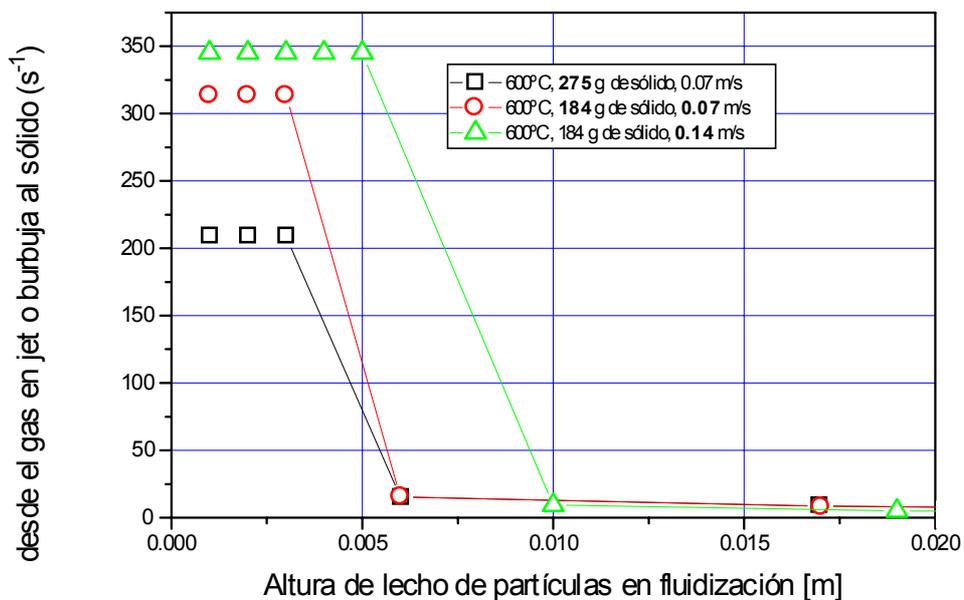


Figura 5.66. Altura del jet y coeficientes de transferencia de masa jet-emulsión obtenidos por simulación para las diferentes condiciones de trabajo de las pruebas experimentales de laboratorio.

Para validar la modelización se utilizan los resultados de las pruebas de absorción realizadas hasta conversión total de sólido, correspondientes a las prueba 2.c, ensayos 1, 2 y 3, llevadas a cabo con diferentes tipos de gas.

Los ejes de tiempo y concentración están normalizados, para paliar el error experimental existente en la concentración del gas enviado por el suministrador. Utilizando los coeficientes cinéticos obtenidos, se obtienen los datos del modelo que se comparan a continuación con los experimentales :

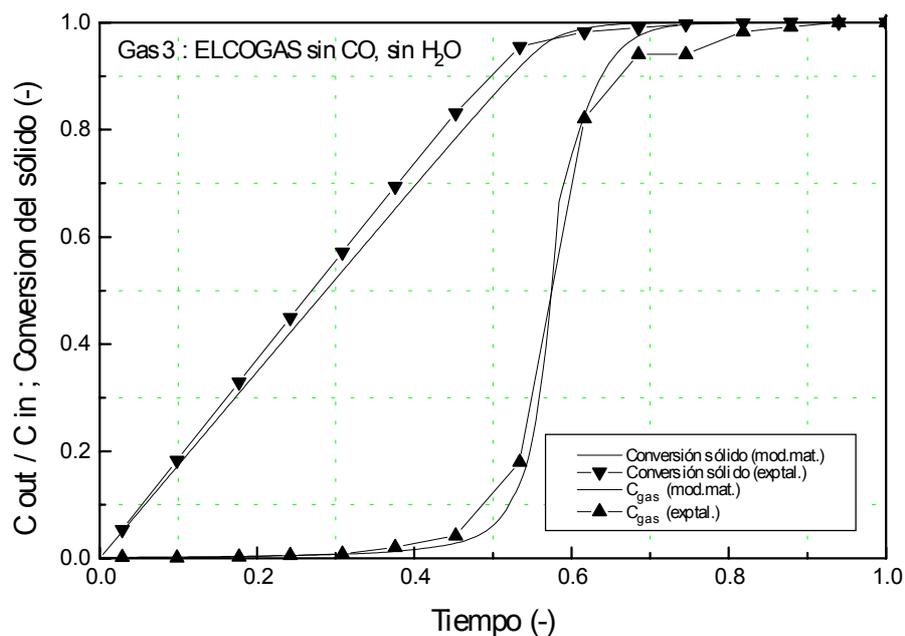


Figura 5.67. Comparación de resultados de modelización y de la prueba experimental correspondiente a 2-c-ensayo n° 2.

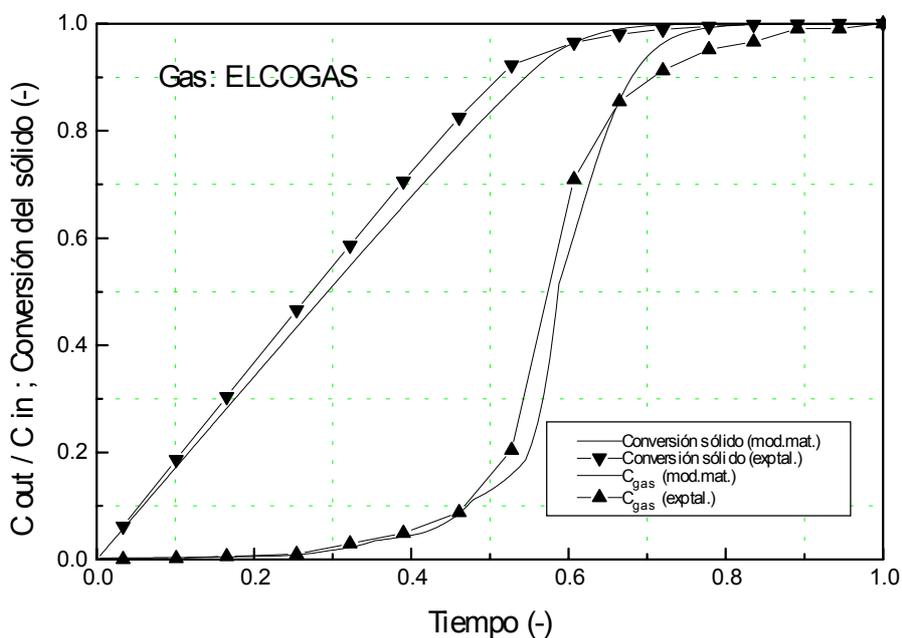


Figura 5.68. Comparación de resultados de modelización y de la prueba experimental correspondiente a 2-c-ensayo n° 3.

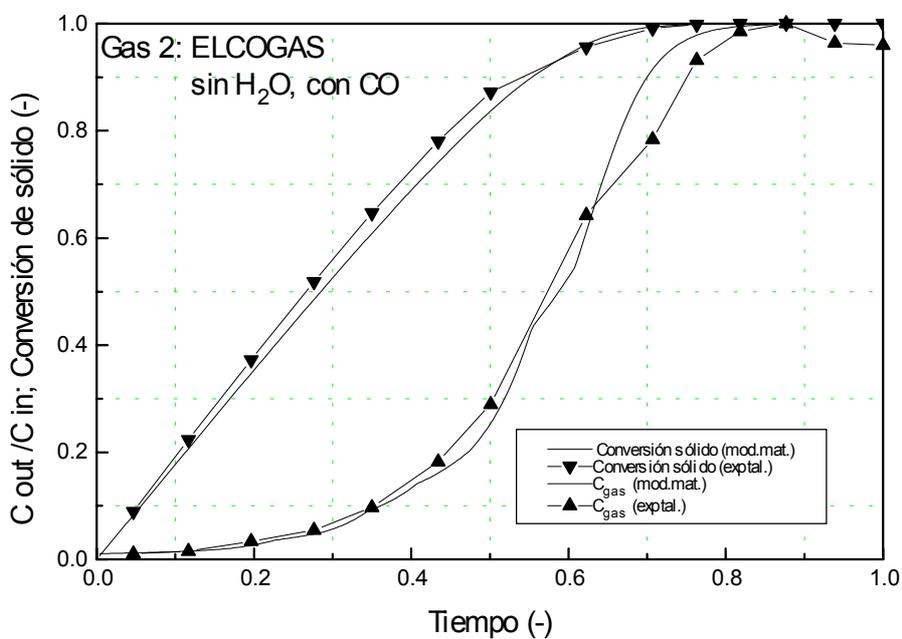


Figura 5.69. Comparación de resultados de modelización y de la prueba experimental correspondiente a 2-c-ensayo n° 1.

Los datos de coeficientes cinéticos son en cualquier caso aproximaciones. Habrían de coincidir en las tres últimas gráficas las curvas de conversión de sólido y de concentración de salida. Representando tomando como abscisas las conversiones:

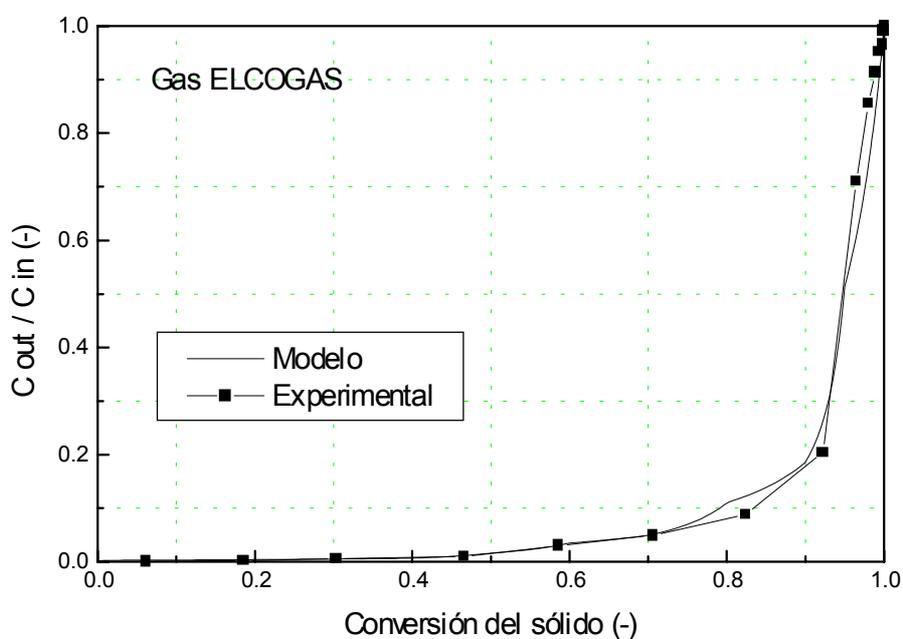


Figura 5.70. Comparación de resultados correspondientes a la prueba 2-c-ensayo 3

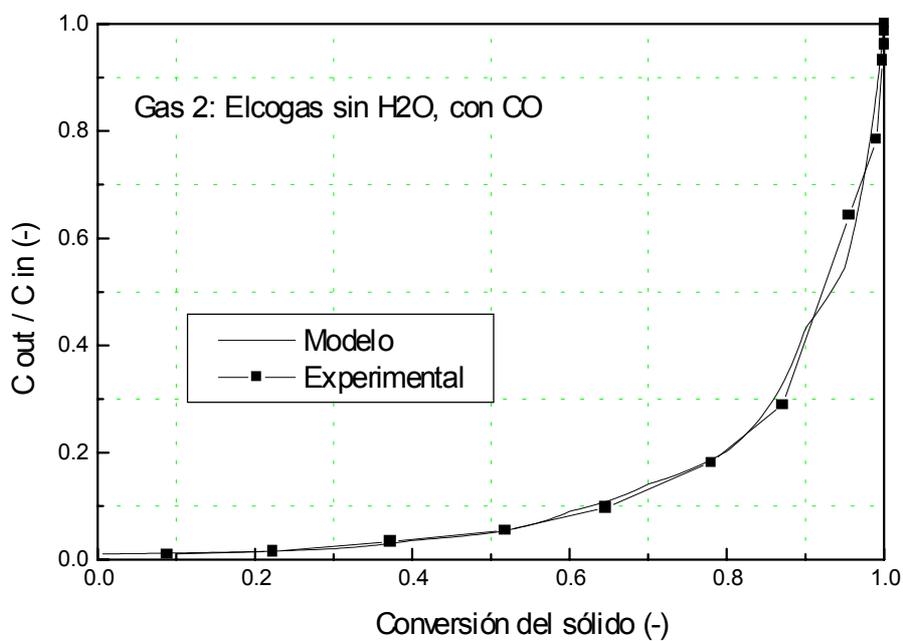


Figura 5.71. Comparación de resultados experimental y de validación correspondientes a la prueba 2-c-ensayo 1

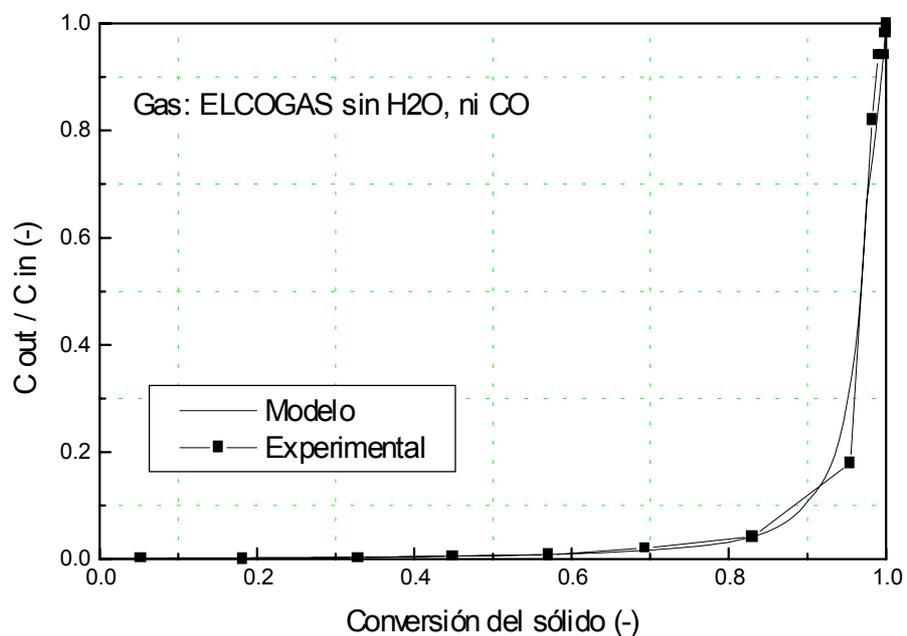


Figura 5.72. Comparación de resultados experimental y de validación correspondientes a la prueba 2-c-ensayo2

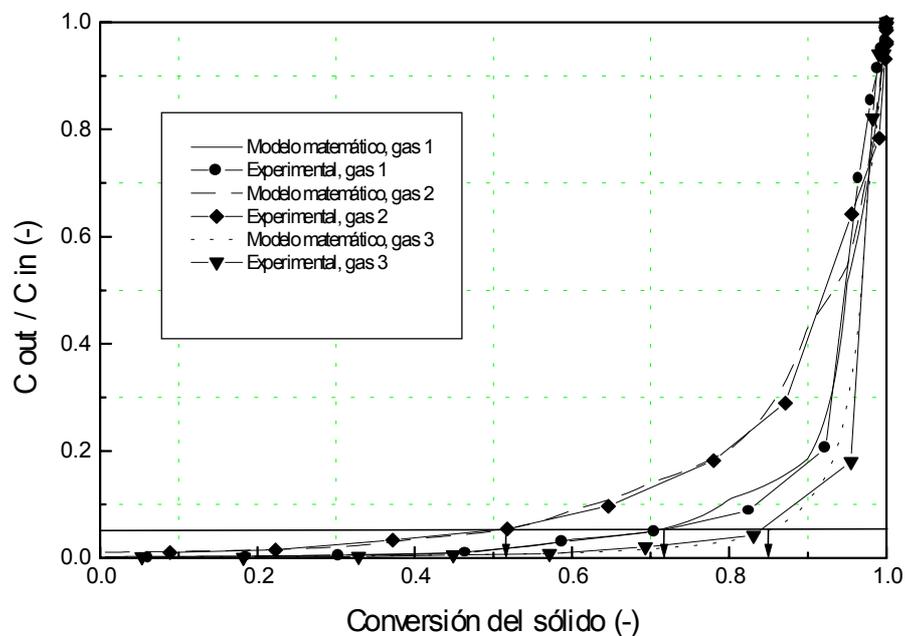


Figura 5.73. Comparación de resultados experimental y de validación correspondientes a las pruebas 2-c-ensayos 1, 2 y 3.

5.8.1. CONCLUSIONES DE VALIDACIÓN DE LOS MODELOS.

Tal como se comentó en el apartado de obtención de la cinética, se observa que ésta es muy dependiente de la composición del gas, de su poder reductor, como queda de manifiesto en las figuras anteriores y especialmente en la 5.73. En la misma es observable la diferencia en conversión de sólido para una concentración de salida de 500 ppmv, a causa del tipo de gas utilizado: 0.52, 0.72, 0.85, respectivamente. Esto condiciona el caudal de sólido a emplear en una instalación de purificación de gas, y por tanto el tiempo de uso del sólido, dado que éste depende del número de ciclos de absorción-desorción que su resistencia a la atrición determine.

Hay efectos, como el del aumento de la velocidad del gas en la conversión del mismo, que presentan discrepancias con lo previsto por la modelización. Esto puede ser debido al tamaño del equipo experimental empleado, o a una mayor complejidad en la hidrodinámica de la fluidización que se tiene, y que no se contempla en los modelos. En el anexo 4 se presentan nuevas posibilidades para superar este punto.

En general el modelo matemático dinámico ofrece unos resultados bastante cercanos a los obtenidos experimentalmente con el reactor de laboratorio. Las diferencias son tanto debidas a la dispersión experimental, lo que se pone de manifiesto al comparar las diferentes repeticiones realizadas para cada una de las pruebas, como a las propias limitaciones de la modelización matemática. Respecto a este último punto, se ha de resaltar la ausencia de parámetros 'ajustables' en el modelo, diferentes a los valores de la propia velocidad de reacción, que se ha obtenido por separado mediante análisis termogravimétrico. Es la forma de la curva cinética, sobre todo en la fase final de conversión, para valores cercanos a la unidad, la que se muestra de suma importancia en la concentración de salida del gas.