

CONFIRMACIÓN DEL MODELO Y EL PASO CONTROLANTE DEL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN

Dania del Toro Álvarez, Antonio Pons Hernández, René Viera Bertrán
Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente

El desarrollo de este trabajo permitió realizar un proceso de muestreo en el primer reactor de la batería del proceso de neutralización, obteniéndose la concentración de ácido en cada muestra, además de los valores de las variables de operación correspondiente a cada una de ellas. Esto condujo a la identificación del paso controlante y del modelo del proceso de neutralización.

Se determinaron los valores del tiempo de reacción completa considerando la reacción química, la difusión externa y la difusión en la costra como posibles pasos controlantes y su dependencia de la concentración de ácido y de la temperatura del sistema. El análisis de los resultados obtenidos permite por una parte, descartar la reacción química y la difusión en la costra como pasos controlantes de la reacción ya que en el primer caso, el tiempo de reacción completa aumenta al aumentar la temperatura y en el segundo caso este aumenta con el aumento de la concentración; y por otra parte, concluir que la difusión externa es el paso que con mayor probabilidad controla el proceso de neutralización, quedando igualmente identificado el modelo del proceso de neutralización.

Palabras clave: neutralización, paso controlante, tiempo.

The development of this study was to perform a sampling process in the first reactor of the battery in the process of neutralization, yielding the acid concentration in each sample, plus the values of operating variables corresponding to each of them. This led to the identification of the controlling step and the model of the process of neutralization.

We determined the values of reaction time considering the full chemical reaction, diffusion and external diffusion in the crust as a possible controlling steps and their dependence on acid concentration and temperature of the system. The analysis of results allows for a hand out the chemical reaction and diffusion in the crust as a controlling step of the reaction since the first case, the full reaction time increases with increasing temperature and in the second case this increases with increasing concentration and on the other hand, concluded that external diffusion is the most likely controls the process of neutralization, with the model also identified the process of neutralization.

Key words: neutralization controlling step, time.

Introducción

Este trabajo se ocupa de la confirmación del modelo y del paso que controla la velocidad de reacción de un sistema reaccionante líquido - sólido no catalítico, en una secuencia de cuatro reactores continuos con agitación conectados en serie, donde la concentración del reactante en la fase líquida cambia de etapa en etapa y el tiempo de residencia medio de la primera etapa es distinto al de las etapas restantes. Una situación de este tipo se presenta en la planta de Neutralización del complejo tecnológico de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” de Moa, donde un licor de Ni+Co que presenta cierta concentración de ácido sulfúrico libre, es neutralizado con coral, el cual contiene alrededor de un 90 % de CaCO_3 .

En trabajos anteriores se identificó que el proceso de neutralización responde a un sistema reaccionante, modelo centro sin reaccionar, partículas de tamaño fijo y difusión externa en la película como paso controlante; es por ello, que tomando como base estos elementos se procede a confirmar, a partir de datos propios de la operación industrial, el modelo y el paso que controla la velocidad de reacción del proceso de neutralización ya identificado.

La realización de este trabajo reviste gran importancia ya que los problemas actuales de la planta de neutralización de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” de Moa, dentro de los cuales se puede señalar: elevado consumo de coral y elevadas pérdidas de millones de dólares, pueden ser resueltos mediante el desarrollo de un

modelo matemático que describa el comportamiento de cuatro reactores continuos con agitación conectados en serie.

Aunque el modelo se orienta a las peculiaridades del sistema existente en la planta de neutralización de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” de Moa, por la generalidad de su concepción, su empleo puede extenderse a otros sistemas de género similar, siempre que se utilicen los parámetros que correspondan a la situación de interés.

Materiales y métodos

El equipamiento utilizado ha sido el correspondiente a la planta de Neutralización y a los laboratorios de la Empresa Comandante Pedro Sotto Alba y el procedimiento ha consistido en:

- Localizar un amplio período de información de la planta con un comportamiento regular de la misma, e identificar el dominio cubierto por las variables de operación.
- Seleccionar un juego de datos de 180 corridas, tomando 90 corridas para la estimación de los



Expresión que puede representarse como:



Para los sistemas reaccionantes fluido-sólidos no catalíticos se consideran dos modelos idealizados que se aproximan en mayor o menor grado, al comportamiento real de la mayoría de estos sistemas: modelo de reacción continua y modelo de centro sin reaccionar; sin embargo, se ha demostrado que el que más éxito ha tenido es el modelo de centro sin reaccionar, por lo que éste es el que se utiliza en este trabajo.

Según este modelo y considerando partículas de tamaño fijo, el desarrollo de una reacción irreversible, donde los reactantes se encuentran en dos fases, supone para el proceso de reacción global sobre cada partícula, los pasos siguientes:

- Difusión del reactivo líquido a través de la película líquida que rodea a la partícula.
- Difusión del reactivo líquido a través de la capa de sólidos productos formados durante la reacción.

valores de los parámetros del modelo y las otras 90 corridas para la validación del mismo.

- Considerar modelo centro sin reaccionar, partículas de tamaño fijo y como paso controlante la difusión externa en la película líquida.
- Determinar los valores del tiempo de reacción completa mediante un proceso iterativo.
- Valorar el comportamiento del tiempo de reacción completa ante los cambios en las variables de trabajo y el que debían mostrar de ser cierto el mecanismo controlante supuesto.
- Validar el modelo obtenido.

Desarrollo del modelo matemático

El proceso que se lleva a cabo en la planta de neutralización se caracteriza por ser un sistema reaccionante líquido-sólido no catalítico, en el cual, un líquido (H_2SO_4) se pone en contacto con un sólido ($CaCO_3$) reaccionando con él y dando lugar a productos sólidos y gaseosos como se muestra según la reacción estequiométrica siguiente:

- Reacción entre el reactivo líquido y el reactivo sólido, sobre la superficie del núcleo sin reaccionar.

Sin embargo, las expresiones que se exponen a continuación solo se refieren a la difusión externa en la película como paso controlante.

Expresiones del tiempo de reacción completa

Uno de los parámetros que se utilizan para conocer el comportamiento de la velocidad de la reacción es el tiempo de reacción completa, cuya expresión se muestra a continuación:

$$\tau_i = \frac{R_i * \rho}{3 * Z * Kl * CA} \quad (3)$$

donde:

- i: Distintos tamaños de partículas (1, 2, 3, NT).
- Z: Coeficiente estequiométrico del reactante sólido, en la ecuación estequiométrica de la reacción entre el fluido (A) y el sólido (B).

CA: Concentración del reactante A en la fase líquida.

KI: Coeficiente de transferencia de masa a través de la película externa.

τ_i : Tiempo de reacción completa de la partícula de radio inicial R_i .

NT: Número total de tamaños diferentes de partículas en el alimentado.

R_i : Radio exterior inicial de la partícula sólida.

ρ : Densidad del sólido.

Si se tiene un sistema formado por un determinado número de partículas, donde se conoce el tamaño de cada una de ellas y el tiempo de reacción completa de una de ellas, es posible determinar el valor del tiempo de reacción completa de las restantes partículas según la relación siguiente:

$$\frac{\tau_i}{\tau_b} = \left(\frac{R_i}{R_b} \right)^{K_0} \quad (4)$$

donde:

R_b : Radio de la partícula tomada como tamaño base.

τ_b : Tiempo de reacción completa del tamaño de partícula considerado base.

K_0 : Factor que depende del paso controlante, observar tabla 1.

Aunque el tiempo de reacción completa es el parámetro más importante, es necesario para la determinación del modelo, la utilización de otros parámetros que se definen a continuación:

Expresiones para el comportamiento de una partícula

En los sistemas líquido-sólidos no catalíticos, las partículas sólidas reaccionan con el reactante de la fase líquida alcanzándose un determinado grado de conversión en un tiempo dado. Existe una relación funcional entre la fracción no convertida de la partícula sólida ($1-x$) y la relación tiempo de reacción y tiempo de reacción completa t/τ_i . Esta relación depende en gran medida del paso controlante de la reacción como se muestra a continuación.

$$I_i = \left(1 - \frac{t}{\tau_i} \right) \quad (5)$$

donde:

$I_i = (1-X_i)$: Fracción no convertida de la partícula de tamaño i .

X_i : conversión de la partícula sólida.

t : Tiempo de reacción requerido para pasar desde el radio R_i hasta el radio del centro sin reaccionar.

Expresiones para el comportamiento de una masa de partículas

Alimentado de partículas de tamaño único

En un reactor con mezclado perfecto las partículas tienen diferentes tiempos de residencia, aunque el alimentado conste de un tamaño único, las partículas en la corriente de salida presentarán grados de conversión diferentes; por lo que la eficiencia del funcionamiento del reactor se debe expresar en términos de valores medios como se muestra a continuación:

$$IM_i = \int_0^{\tau_i} I_i \cdot E_N(t) \cdot dt \quad (6)$$

donde:

$IM_i = (1-X_{Mi})$: Fracción no convertida promedio para partículas de tamaño i .

X_{Mi} : Conversión promedio de partículas de tamaño i .

$E_N(t)$: Distribución de tiempos de residencia para un sistema de N reactores conectados en serie.

- Para tiempos de residencia medios diferentes en todas las etapas:

$$E_N(t) = \prod_{n=1}^N \left(\frac{1}{t_{pn}} \right) \left[\sum_{j=1}^N \frac{e^{-t/t_{pn}}}{\prod_{j \neq n} \left(\frac{1}{t_{pj}} - \frac{1}{t_{pn}} \right)} \right] \quad (7)$$

- Si se trabaja con una sola etapa.

$$E_1(t) = 1/t_{p1} \cdot e^{-t/t_{p1}} \quad (8)$$

$$t_{p1} = V/q \quad (9)$$

$E_1(t)$: Distribución de tiempos de residencia para un etapa.

t_{p1} : tiempo de residencia medio en una etapa.

V: Volumen del reactor.

q: Flujo volumétrico que atraviesa el reactor.

Alimentado de partículas de tamaños diferentes

Si las partículas alimentadas al reactor son de diferentes tamaños, entonces la conversión final será un promedio que estará en función de la suma de las contribuciones que hagan todas las partículas de diferentes tamaños; obteniéndose de esta manera una conversión promedio de promedios; es decir:

$$IMT = \sum_{i=1}^{NT} IM_i * F_i \quad (10)$$

IMT = (1-XMT): Fracción no convertida promedio total.

Fi: Fracción de partículas de tamaño i en el alimentado.

XMT: Conversión promedio total.

Resultados y discusión

Con la identificación de la difusión externa en la película, para partículas de tamaño fijo como paso controlante, se procedió a confirmar su validez, estimando los parámetros del modelo matemático en la batería de reactores; para ello, se procesaron las 90 corridas de estimación, de las cuales se presenta en la tabla 1 la información de 10 corridas de ellas, utilizando el programa computacional confeccionado para este fin.

Tabla 1
Datos para la estimación de parámetros en la batería de reactores, para la confirmación del paso controlante y el modelo identificado

No	QA (m ³ /min)	QC (m ³ /min)	QY (m ³ /min)	CAe (mol/m ³)	PSC (%)	PCSC (%)	PSY (%)	PCSY (%)	pH4D
1	15,462	0,8599	5,3236	138,7755	29,13	86,431	14,45	0,241	2,518
2	13,617	0,8925	6,0499	149,6939	26,4	83,75	15,95	0,191	2,595
3	14,887	0,8318	6,0889	155,8163	29	86,95	15,75	0,331	2,522
4	13,3	0,7281	6,1918	149,2041	32,559	87	17,797	0,341	2,688
5	14,661	0,7745	6,4934	150,6122	29,6	86,469	15,75	0,181	2,506
6	15,261	1,0905	7,4302	159,0714	26,639	84,759	18,219	0,1	2,604
7	16,363	1,0628	3,8874	166,1837	26,919	87,269	17,149	0,191	2,596
8	13,637	0,757	5,4102	158,2653	32,2	87	17,85	0,341	2,603
9	15,656	1,0252	7,7389	152,2449	25,6	85,259	19,8	0,141	2,61
10	15,138	0,9034	6,2282	159,6939	29	86,431	16,6	0,381	2,505

QA: Flujo volumétrico total de licor ácido en m³/min.

QC: Flujo volumétrico total de pulpa de coral en m³/min.

QY: Flujo volumétrico total de pulpa de yeso recirculada en m³/min.

CAe: Concentración de H₂SO₄ en el licor ácido fresco en mol/m³.

PSC: Porcentaje de sólidos en la Pulpa de Coral en %.

PCSC: Porcentaje de CaCO₃ en los sólidos de la pulpa de coral en %.

PSY: Porcentaje de sólidos en la pulpa de yeso en %.

PCSY: Porcentaje de CaCO₃ en los sólidos de la pulpa de yeso en %.

pH4D: pH de la corriente que sale del reactor 4, reportado por la planta.

En la tabla 2 se muestran los valores de concentración de ácido resultante del balance de masa a la entrada del primer reactor y en la tabla 2 se muestran los resultados de la estimación del tiempo de reacción completa del tamaño de partícula considerada

base, en cada reactor (TR1, TR2, TR3, TR4), en minutos y las concentraciones molares (CA1, CA2, CA3, CA4), a la salida de cada reactor, en mol/m³. Estos resultados corresponden a las 10 corridas mostradas en la tabla 1.

Tabla 2
Concentración molar de ácido resultante del balance de masa a la entrada del primer reactor

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CA01 (mol/m ³)	102,42	103,40	110,68	103,12	105,01	107,56	131,55	114,03	103,42	113,30

Tabla 3
Tiempo de reacción completa y concentración de ácido sulfúrico correspondiente a cada reactor de la batería

No	TR1 (min)	TR2 (min)	TR3 (min)	TR4 (min)	CA1 (mol/m ³)	CA2 (mol/m ³)	CA3 (mol/m ³)	CA4 (mol/m ³)
1	22,84	21,601	69,87	207,466	13,771	14,561	4,502	1,52
2	17,305	16,46	55,421	165,75	12,162	12,786	3,798	1,272
3	12,901	12,352	39,626	107,769	12,563	13,121	4,09	1,505
4	29,168	27,325	101,35	357,205	12,56	13,407	3,615	1,031
5	12,37	11,862	36,836	95,851	12,095	12,614	4,062	1,563
6	18,418	17,435	60,577	192,997	13,04	13,775	3,965	1,248
7	11,419	10,94	38,693	116,448	12,923	13,489	3,814	1,269
8	24,042	22,694	80,687	266,131	13,817	14,638	4,117	1,252
9	11,62	11,112	37,233	107,046	11,315	11,832	3,531	1,23
10	15,928	15,168	49,232	140,632	13,796	14,488	4,463	1,565

Los resultados mostrados en la tabla 2 demuestran un comportamiento normal con lo que debe ocurrir desde el primer reactor hasta el cuarto; es decir, se observa como para la primera corrida, la concentración del ácido que entra al reactor uno es de 102,42 mol/m³, disminuye a 13,771 al salir del mismo, luego vuelve a aumentar a 58,096 mol/m³ debido a la alimentación del ácido fresco al reactor 2, esta disminuye a 14,561 mol/m³ al salir del reactor dos, en el tres disminuye a 4,502 mol/m³ y en el cuarto a 1,52, mol/m³; estas disminuciones son debido al proceso reaccionante que se desarrolla en cada reactor. De la misma manera ocurre con el tiempo de reacción completa, donde se espera el efecto contrario a lo ocurrido con la concentración de ácido; para la misma corrida se observa que su valor en el primer reactor es de 22,84 min, en el segundo disminuye

a 21,601 min, en el tercero aumenta a 69,87 min y en el cuarto vuelve a aumentar a 207,466 min. El comportamiento descrito se manifiesta en todos los resultados de las corridas experimentales.

Los datos del tiempo de reacción completa del cuarto reactor (TR4) se correlacionaron con los valores de la concentración de ácido sulfúrico a la salida del cuarto reactor (CA4) y con los valores de la relación ácido/carbonato (RMAC1) con ayuda del programa profesional estadística. Los resultados se muestran en la figura 4.2.1 (Forma de superficie) y 4.2.2 (forma de contorno). En este caso, se correlacionaron los valores del TR4 y CA4 por encontrarse los valores de CA4 en un rango más estrecho comparado con los datos de los demás reactores, por lo que la dispersión en el proceso de ajuste es menor.

Los datos de los 360 resultados del tiempo de reacción completa del tamaño de partícula considerada base (TR) se correlacionaron con los de concentración de ácido (CA) obtenidos en los cuatro reactores y con los valores de la relación ácido/carbonato (RMAC1), con ayuda del programa profesional estadística; obteniéndose así un modelo expandido y válido para la batería de reactores. Los resultados se muestran en la figura 1 (forma de superficie) y 2 (forma de contorno).

El modelo obtenido es de la forma:

$$TR = B0 + B1 * RMAC1^{n1} / CA^{n2}$$

$$B0 = -3601,266 \quad B1 = 3590,74 \quad n1 = -0,360705$$

$$n2 = 0,975726 \quad R = 0,975726 \quad R^2 = 0,9520$$

En la figura 2, para CA igual a 0,51 mol/m³ y RMAC1 igual a 0,80, corresponde un contorno de TR= 600 min; sin embargo, si se mantiene constante el valor de RMAC1 y se aumenta CA hasta 2,01 mol/m³, nos desplazamos a un contorno de TR= 150 min.

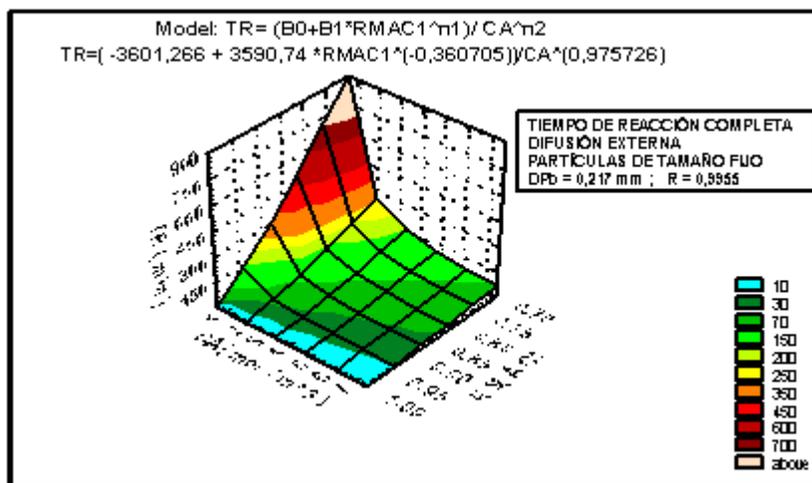


Fig. 1 Modelo del tiempo de reacción completa válido para los cuatro reactores (TR) en función de la concentración de ácido válida para los cuatro reactores (CA) y la relación molar ácido/carbonato (RMAC1) (Superficie).

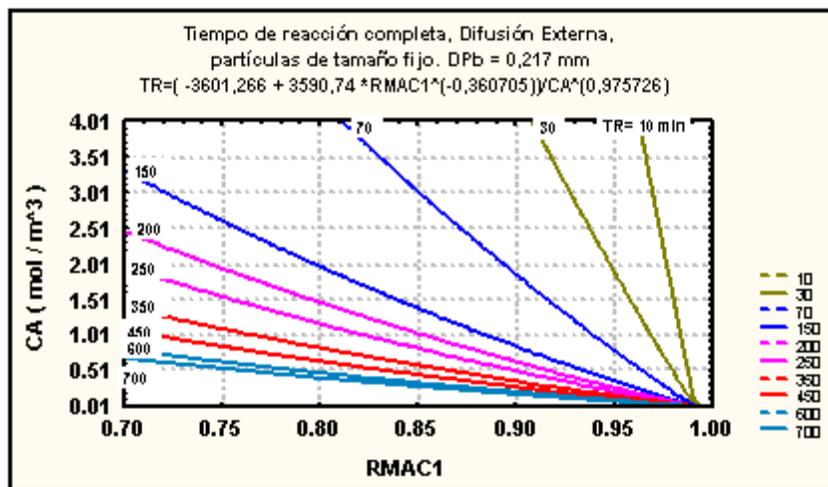


Fig. 2 Modelo del tiempo de reacción completa válido para los cuatro reactores (TR) en función de la concentración de ácido válida para los cuatro reactores (CA) y la relación molar ácido/carbonato (RMAC1) (Contorno).

Además de la dependencia mostrada en las figuras, se obtiene un alto valor del coeficiente de correlación ($R = 0,975\ 726$) y regresión ($R^2 = 0,952\ 0$) para el modelo del reactor 4, y para el modelo de la batería de reactores. En este último caso, se observa una pequeña disminución del coeficiente de correlación y regresión debido a que el rango de valores de concentraciones de ácido es más amplio y por tanto la dispersión de los errores es mayor. Esto mismo ocurre cuando se comparan los resultados obtenidos en estos dos casos, con respecto a los coeficientes alcanzados para este mismo paso, identificado en el reactor 1, que es algo más alto ($R = 0,995\ 5$) y ($R^2 = 0,991\ 0$).

Estos hechos demuestran que este sistema responde a las características de sistemas reaccionantes líquido-sólido no catalítico, modelo de centro sin reaccionar, partículas de tamaño fijo, y difusión externa, como paso controlante. Tanto los datos obtenidos en un proceso de muestreo efectuado en la planta, con determinaciones no establecidas en valores de variables tales como la temperatura de operación; como los datos de operación de numerosos turnos de trabajo, confirman la afirmación ante-

rior. El nivel logrado en los ajustes y los resultados obtenidos al valorar los pasos controlantes posibles, permiten afirmar que estos elementos estarán en cualquier modelo fenomenológico que se utilice para el proceso de neutralización, sea cual sea el grado de complejidad que se considere en el modelo.

Conclusiones

Se han sometido a contraste los pasos controlantes: reacción química sobre el núcleo sin reaccionar y difusión a través de la película externa y difusión a través de la costra en partículas de tamaño fijo y los resultados del trabajo permiten arribar a las conclusiones siguientes:

- Se han determinado los valores de los tiempos de reacción completa para los pasos controlantes supuestos anteriormente.
- El análisis de los resultados obtenidos permiten identificar a la difusión a través de la película externa como el paso que controla la velocidad de reacción del proceso de neutralización.
- Se ha identificado el modelo del proceso de neutralización como se muestra a continuación:

$$TR1 = [-79980,9 + 80014 * RMAC1^{(-0.0019542)}] / CA1^{(0.696253)}$$

Nomenclatura

CA: Concentración del reactante A en la fase líquida.

CAe: Concentración de H_2SO_4 en el Licor Ácido fresco en mol/m^3 .

De: Coeficiente de difusión molecular de A, a través de la coraza de productos.

E1(t): Distribución de tiempos de residencia para un etapa.

E_N(t): Distribución de tiempos de residencia para un sistema de N reactores conectados en serie.

F_i: Fracción de partículas de tamaño i en el alimentado.

i: Distintos tamaños de partículas (1, 2, 3,NT).

I_i = (1-X_i): Fracción no convertida de la partícula de tamaño i.

IM_i=(1-XM_i): Fracción no convertida promedio para partículas de tamaño i.

IMT= (1-XMT): Fracción no convertida promedio total.

K₀: Factor que depende del paso controlante, observar tabla 1.

Kl: Coeficiente de transferencia de masa a través de la película externa.

Ks: Constante de velocidad de reacción sobre la superficie del centro sin reaccionar.

NT: Número total de tamaños diferentes de partículas en el alimentado.

PCSC: Porcentaje de $CaCO_3$ en los sólidos de la Pulpa de Coral en %.

pH1: pH de la corriente que sale del primer reactor, determinado en la planta.

pH4D: pH de la corriente que sale del reactor 4, reportado por la planta.

q: Flujo volumétrico que atraviesa el reactor.

QA: Flujo Volumétrico total de Licor Ácido en m^3/min .

QC: Flujo Volumétrico total de Pulpa de Coral en m^3/min .

QY: Flujo Volumétrico total de Pulpa de Yeso recirculada en m^3/min .

R_b : Radio de la partícula tomada como tamaño base.

R_i : Radio exterior inicial de la partícula sólida.

t: Tiempo de reacción requerido para pasar desde el radio R_i hasta el radio del centro sin reaccionar

T1: Temperatura en el ámbito de reacción del reactor 1, (K).

tp1: tiempo de residencia medio en una etapa.

V: Volumen del reactor.

X_i : conversión de la partícula sólida.

XM_i : Conversión promedio de partículas de tamaño i

XMT: Conversión promedio total.

Z: Coeficiente estequiométrico del reactante sólido, en la ecuación estequiométrica de la reacción entre el fluido (A) y el sólido (B).

τ_i : Tiempo de reacción completa de la partícula de radio inicial R_i .

ρ : Densidad del sólido.

τ_b : Tiempo de reacción completa del tamaño de partícula considerado base.

Bibliografía

1. Aguilar López R., *Integral observers for uncertainty estimation in continuous chemical reactors: algebraic-differential approach*, Chemical Engineering Journal, vol. XLIII, págs. 113–120, 2003. www.sciencedirect.com.
2. Balasubramanian V. y col. Chemical Engineering Journal, *Influence of secondary flow on diffusion with heterogeneous reaction*, vol. XLII, págs. 15–26, 2003, www.sciencedirect.com.
3. Bas, D.; col., *Modeling and optimization IV: Investigation of reaction kinetics and kinetic constants using a program in which artificial neural network (ANN) was integrated*, Journal of Food Engineering, vol. XLXXX, págs. 1152–1158, 2007. www.sciencedirect.com.
4. Costa, P.; Lodi t., *Eficiencia de micromezclado en tanques continuos agitados*, Chemical Engineering, vol. VI, núm. 14, pág. 477, Agosto 1977.
5. Levenspiel, O., *Ingeniería de la Reacciones Químicas*, Editorial Reverté, 3ra Edición, Barcelona, 1999.
6. Viera, B. R.; Soler S., *Diseño y análisis de reactores químicos*, t. I, III y IV, Ediciones Enpes, La Habana, 1991.
7. Viera, B. R., *Modelación matemática para ingenieros químicos*, Editorial Pueblo y Educación, 1988.