

### **3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO**

Para llevar a cabo la biodesulfuración (BDS) aerobia del DBT persistente en la corriente efluente de un reactor de Hidrotratamiento, como se ha explicado en el apartado 1.6.1., es necesario poner en contacto dos fases inmiscibles: una acuosa que contiene el biocatalizador, y una orgánica con el DBT. Además el oxígeno se transporta hasta el interior celular, donde tiene lugar la reacción de degradación.

El oxígeno está implicado en la ruta de desulfuración del dibenzotiofeno (DBT), dado que para la conversión aerobia de una molécula de DBT son necesarias tres moléculas de oxígeno molecular.

Por otro lado las células requieren, en el caso de ser microorganismos aerobios, de un medio acuoso para su supervivencia y del oxígeno. El conocimiento de la transferencia de oxígeno por tanto juega un papel fundamental en la determinación de las condiciones óptimas de operación del proceso de BDS, así como en el diseño de los equipos a utilizar.

Habitualmente los reactores utilizados en estos procesos son de tipo tanque agitado, (Setti y col., 1997; Le Borgne y Quintero, 2003; Marcelis y col., 2003), si bien emplear reactores tipo airlift podría suponer importantes ventajas, como un menor estrés hidrodinámico, al no existir choque físico de las paletas de las turbinas de agitación con la membrana de las células.

Las condiciones de operación en las que se lleva a cabo un proceso influyen positiva o negativamente sobre la velocidad de transporte de materia, y por tanto, sobre el valor del coeficiente volumétrico de transferencia de materia,  $K_{La}$ , gas-líquido. Para que se desarrolle un proceso de BDS en condiciones aerobias, como se ha indicado previamente, es necesario que el oxígeno se encuentre biodisponible para las células. Esto justifica la necesidad de determinar

### **3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO**

---

las condiciones de operación que aseguren un aporte suficiente del gas a la fase acuosa donde se encuentra el biocatalizador.

Las condiciones de operación que pueden afectar al valor del coeficiente volumétrico de transferencia de materia,  $K_{La}$ , son la configuración del reactor y las condiciones de operación, como la velocidad de agitación, el caudal de aire suministrado y la fracción de fase orgánica, en el caso de emplear medios bifásicos en lugar de líquidos puros.

Por tanto, la experimentación se ha llevado a cabo tanto en un reactor tipo tanque agitado, como en un reactor tipo air-lift. La descripción de los mismos se ha detallado en los apartados 2.1.1., para el caso del tanque agitado, y 2.1.2., para el air-lift.

Las variables estudiadas en el caso de utilizar un tanque agitado han sido el caudal de aire, la velocidad de agitación y la fracción de fase orgánica. Por otro lado, en el caso de emplear un air-lift, se ha evaluado la influencia de la fracción de fase orgánica y del caudal de aire suministrado.

Las condiciones de operación se han evaluado manteniendo siempre 20°C de temperatura. Los líquidos puros utilizados han sido agua, dodecano, y hexadecano, estos últimos debido a que son los más utilizados en la literatura relativa a procesos de BDS.

En referencia a la experimentación con emulsiones, las condiciones de operación han sido: en todos los casos, 20°C, la velocidad de agitación mantenida a 250rpm si se variaba el caudal de aire, y 6L/min de caudal de aire, si se estudiaba la influencia de la velocidad de agitación. Cuando el medio bifásico no estaba emulsionado, no se ha seguido la evolución del  $K_{La}$ .

### 3.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE EL $K_{La}$ EN REACTORES TIPO TANQUE AGITADO

#### 3.1.1. Influencia del caudal de aire con líquidos puros

Los ensayos se realizaron utilizando agua ó dodecano (C12) puros, manteniendo constantes tanto la velocidad de agitación, 250rpm, como la temperatura del reactor, 20°C. El estudio no pudo realizarse con hexadecano (C16), debido a que éste alcano se congela a los 18°C, obstruyéndose el condensador y provocando el aumento de la presión en el interior del reactor. El procedimiento de calibrado del electrodo de O<sub>2</sub> disuelto y la determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia ya se ha indicado en el apartado 2.6.1.

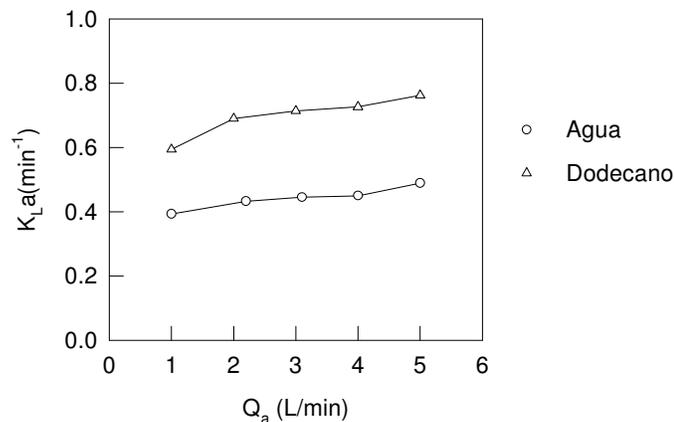


Figura 3.1.- Influencia del caudal de aire sobre el  $K_{La}$  de los líquidos puros.

En la figura 3.1. se observa un ligero aumento del  $K_{La}$  con el caudal de aire, siendo esta tendencia es la misma para ambos líquidos. Además, cuando se utiliza dodecano puro se obtienen mayores valores de coeficientes de transferencia de materia que el agua, probablemente debido a la menor tensión superficial, (72.5 mN/m para agua y 25.6 mN/m para dodecano), y a la mayor difusividad del oxígeno, ( $2.845 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s para dodecano y  $2.2 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s para agua).

Además, se realizaron ensayos para comprobar la influencia del caudal de aire suministrado sobre el  $K_{La}$  en emulsiones, (datos no mostrados), observando

que no produce una variación significativa en los valores de  $K_La$  obtenidos para las emulsiones de dodecano y hexadecano con agua.

#### 3.1.2. Influencia de la velocidad de agitación con líquidos puros y emulsiones

Estos ensayos se realizaron manteniendo constantes el caudal de aire en 6L/min, y la temperatura de trabajo en 20°C, tanto para los líquidos puros como para las diferentes emulsiones. En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos donde la FFO es la fracción en volumen de dodecano (figura 3.2.), o de hexadecano (figura 3.3.), en la emulsión.

El procedimiento de preparación de las emulsiones y calibrado del electrodo de  $O_2$  disuelto ya se ha indicado en el apartado 2.6.1. Para alcanzar el grado de mezcla apropiado, han de establecerse condiciones de emulsión, (Monticello, 2000), y esto ha condicionado el rango de condiciones de operación empleado.

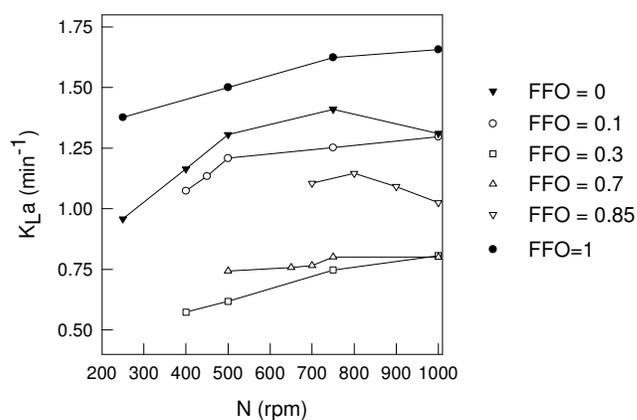


Figura 3.2.- Efecto de la velocidad de agitación sobre el  $K_La$  en emulsiones dodecano-agua.

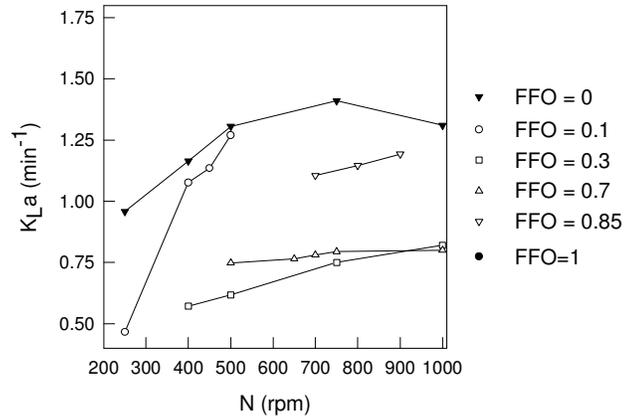


Figura 3.3.- Efecto de la velocidad de agitación sobre el  $K_{La}$  en emulsiones hexadecano-agua.

En cuanto a la influencia de la velocidad de agitación, su aumento supone el incremento del coeficiente volumétrico de transferencia de materia hasta que se llega a un valor de velocidad de agitación por encima del cual el  $K_{La}$  no sólo no aumenta, sino que puede llegar incluso a disminuir. Los valores de  $K_{La}$  obtenidos apenas varían si las emulsiones son preparadas con dodecano-agua o hexadecano-agua.

Como puede observarse, los mayores coeficientes de transferencia se alcanzan cuando se utilizan los líquidos puros para todas las velocidades de agitación ensayadas. Este efecto se estudia con más profundidad en el siguiente apartado.

### 3.1.3. Influencia de la fracción de fase orgánica

Para estudiar el efecto de la presencia de distintas proporciones de fase orgánica sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, se han realizado ensayos a distintas velocidades de agitación, manteniendo constantes tanto la temperatura,  $20^{\circ}\text{C}$ , como el caudal de aire introducido en el reactor, (6L/min).

En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos a distintas fracciones volumétricas de fase orgánica para algunas de las velocidades de agitación ensayadas.

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

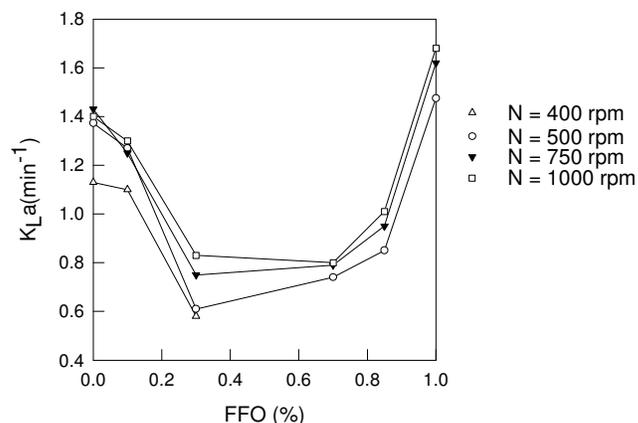


Figura 3.4.- Influencia de la fracción de fase orgánica, (C12), sobre  $K_{La}$  en tanque agitado.

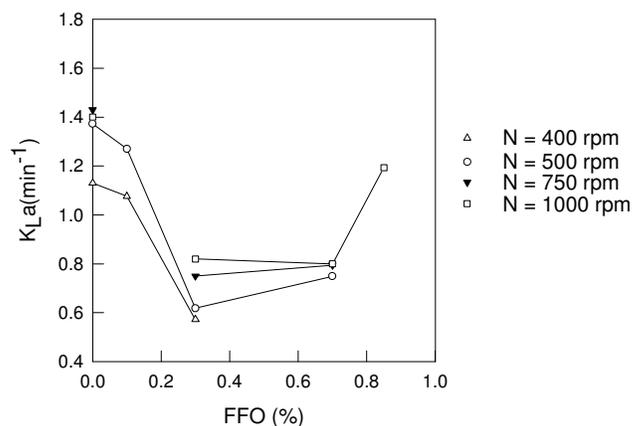


Figura 3.5.- Influencia de la fracción de fase orgánica, (C16), sobre  $K_{La}$  en tanque agitado.

Como se aprecia en las figuras 3.4. y 3.5., al aumentar la fracción de fase orgánica, inicialmente se observa una disminución del  $K_{La}$ , cuando el dodecano o el hexadecano son la fase minoritaria. Mientras que, en emulsiones donde la fase orgánica es la mayoritaria se observa un cambio en la tendencia, resultando un incremento del  $K_{La}$  con el aumento de la fracción de dodecano o hexadecano.

El incremento en la velocidad de agitación manteniendo constante el caudal de aire supone un aumento en el coeficiente volumétrico de transferencia de materia, para una misma fracción de fase orgánica.

En la siguiente figura se muestra la variación del  $K_{La}$  manteniendo la velocidad de agitación a 500rpm, y el caudal suministrado de aire a 2L/min.

Como puede observarse, ambos líquidos orgánicos y sus emulsiones con agua muestran comportamientos muy similares. El  $K_{La}$  disminuye con el incremento de fracción de fase orgánica hasta que se produce un cambio en la tendencia, y se obtienen los valores más altos del coeficiente con las fracciones de fase orgánica más altas.

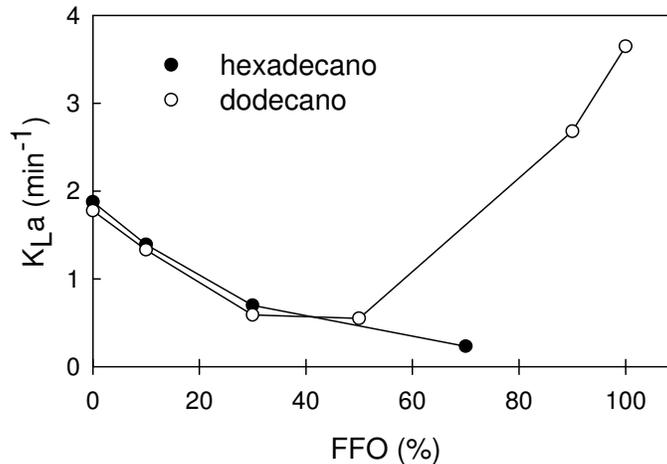


Fig. 3.6.- Influencia de la fracción de fase orgánica sobre  $K_{La}$  en tanque agitado, con emulsiones hexadecano-agua, (C16-H<sub>2</sub>O) y dodecano-agua, (C12-H<sub>2</sub>O).

### 3.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE EL $K_{La}$ EN REACTORES TIPO AIR-LIFT

#### 3.2.1. Influencia de la fracción de fase orgánica y caudal de aire

El Air-Lift es un tipo de configuración de reactor donde la mezcla se realiza por la propia aireación. Además, en este caso, la recirculación del líquido es interna, como se describe en el apartado 2.1.2.

En este caso, se ha determinado el  $K_{La}$  tanto para los líquidos puros como para distintas emulsiones dodecano – agua. El procedimiento de preparación de las emulsiones y calibrado del electrodo de O<sub>2</sub> disuelto ya se ha indicado en el apartado 2.6.1.

En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos a diferentes caudales de aire y fracciones de fase orgánica, dodecano-agua.

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

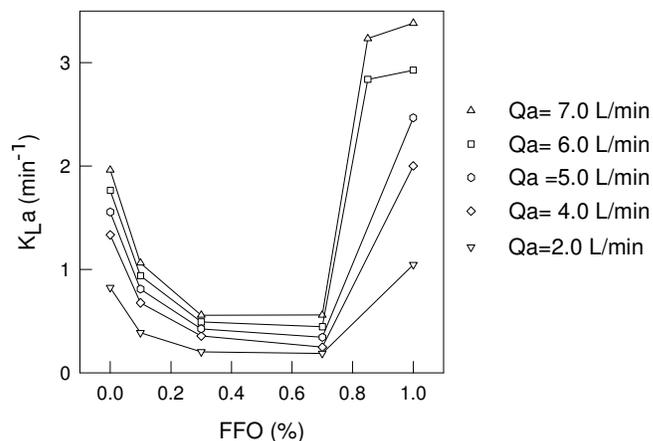


Figura 3.7.- Variación del  $K_{La}$  con la fracción de fase orgánica y el caudal de aire.

Como puede apreciarse en la figura, el aumento en la fracción de fase orgánica supone una disminución de los valores del coeficiente volumétrico de transferencia de materia cuando el dodecano es la fase minoritaria.

En cambio, cuando la fase minoritaria es agua se aprecia un cambio en la tendencia, ya que según aumenta la fracción orgánica se obtienen mayores coeficientes volumétricos de transferencia de materia. Este comportamiento se asemeja al observado en el tanque agitado

Es de destacar la gran influencia que tiene el caudal de aire para el dodecano puro y la fracción de fase orgánica del 85%. Además, un incremento del caudal de aire provoca el aumento del  $K_{La}$  para todas las emulsiones ensayadas.

En la figura 3.8. se muestran los datos obtenidos para las emulsiones tanto de dodecano-agua como de hexadecano-agua, suministrando un caudal de aire de 4L/min.

Como puede observarse sólo hay diferencias significativas de los valores de  $K_{La}$  cuando se utilizan emulsiones con fase orgánica mayoritaria. En general, el comportamiento de ambos líquidos orgánicos es muy similar.

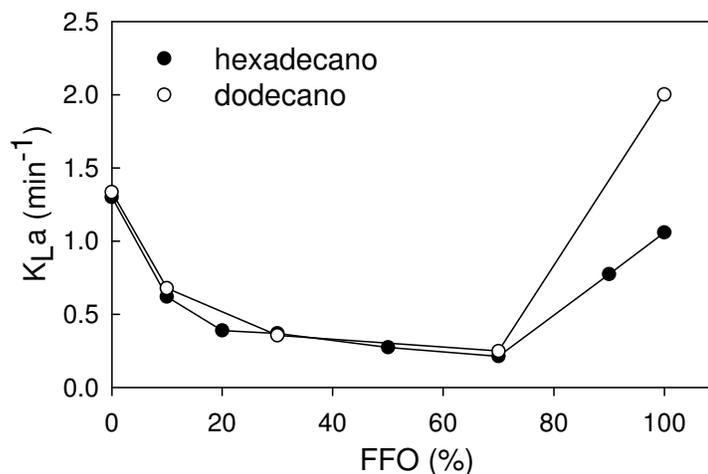


Figura 3.8.- Influencia de la fracción de fase orgánica sobre  $K_{La}$  en airlift, con emulsiones hexadecano-agua, ( $C_{16}-H_2O$ ) y dodecano-agua, ( $C_{12}-H_2O$ ).

### 3.3. MODELOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

#### 3.3.1. Modelo de Transferencia de Materia en Tanques Agitados

El coeficiente volumétrico de transferencia de materia,  $K_{La}$ , se puede estimar en reactores tipo tanque agitado mediante un gran número de ecuaciones, bien empíricas, bien con base teórica.

En nuestro estudio se estima el coeficiente volumétrico de transferencia de materia a partir de un modelo semiteórico, (Gomez, 1995; García-Ochoa y Gómez, 2004), basado en la Teoría de la Penetración de Higbie y la teoría estadística de Kolmogoroff.

Mediante la Teoría de la Penetración de Higbie se establece el coeficiente de transferencia de materia como función del tiempo de contacto. La determinación de dicha variable se realiza mediante la teoría estadística de Kolmogoroff. Así, el coeficiente de transporte asumiendo el modelo reológico de Ostwald-de Waele se expresa con la ecuación:

$$K_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D_{OL}} \cdot \left[ \frac{E \cdot \rho_L}{K} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.1)$$

En el caso de medios con comportamiento newtoniano,  $n=1$  y  $K=\mu$ , viscosidad del líquido.

La energía disipada en la interfase se sustituye por la potencia suministrada por el agitador, despreciando las pérdidas provocadas por la fricción y la disminución de potencia debida a la aireación del sistema.

$$E = \frac{P}{\rho_L \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D_a^2 \cdot H} \quad (3.2)$$

La potencia suministrada en el caso de sistemas con aireación,  $P$ , es siempre menor que en sistemas no aireados,  $P_0$ . Con la ecuación propuesta por Michel y Miller, 1962, se describe un amplio rango de condiciones experimentales.

$$P = C \left[ \frac{P_0 \cdot N \cdot D_a^3}{Q^{0.56}} \right]^{0.45} \quad (3.3)$$

C es una constante que toma el valor de 0.63 para agitadores tipo turbina de 6 palas, (Fort y col., 1993)

La potencia suministrada en un sistema no aireado se puede calcular considerando que el número de potencia,  $N_p$ , es prácticamente constante en el régimen turbulento, (para número de Reynold,  $Re > 1000$ ).  $N_p$  viene expresado por la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{P_0}{\rho_L \cdot N^3 \cdot D_a^5} \quad (3.4)$$

Por otro lado, el área interfacial,  $a$ , depende de las propiedades hidrodinámicas del reactor, es decir, de la fracción volumétrica del gas en el líquido ó hold-up del gas,  $\varepsilon$ , y del diámetro de burbuja,  $d_b$ . Ambas propiedades dependen a su vez de las propiedades físicas y de la geometría del sistema.

Así, el área interfacial específica se puede calcular a partir del tamaño medio de las burbujas,  $d_b$ , y el hold-up del gas,  $\varepsilon$ , suponiendo burbujas esféricas, mediante la siguiente ecuación, (Kawase y col., 1987; Tobajas y col., 1999):

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon}{d_b} \quad (3.5)$$

El hold-up del gas se puede estimar con la ecuación obtenida por Kudrewizki, 1982, a partir de la teoría de la turbulencia isotrópica:

$$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = 0.5 \cdot \frac{J_G^{2/3}}{(g \cdot l)^{1/3}} \cdot \left( \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G} \right) \quad (3.6)$$

Cuando en el régimen turbulento el diámetro de las burbujas está afectado por la velocidad de agitación,  $l$  se puede expresar como, (Kudrewizki y Rabe, 1986):

$$l = 2 \cdot \left( \frac{\sigma}{\xi \cdot \rho_L} \right)^{3/5} \cdot \left( \frac{L^{2/5}}{w^{6/5}} \right) \cdot \left( \frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0.1} \quad (3.7)$$

donde  $\xi$  es el coeficiente de resistencia, con valor constante e igual a 0.4 si el número  $Re$  se ubica en el intervalo entre  $1 \cdot 10^3 \leq Re \leq 2 \cdot 10^5$

Teniendo en cuenta que la velocidad en la pala del agitador viene dada por  $w = \pi \cdot D_a \cdot N$ , y que para configuraciones estándar del reactor,  $L = 1/6 \cdot h$ , donde  $L$  es la altura del líquido en el tanque, y  $h$  es la altura de la pala del agitador, se puede obtener la siguiente expresión:

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = 0.819 \cdot \frac{J_G^{2/3} \cdot N^{2/5} \cdot D_a^{4/15}}{g^{1/3}} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\sigma}\right)^{1/5} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G}\right) \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)^{-1/15} \quad (3.8)$$

El diámetro de burbuja es posible estimarlo utilizando expresiones basadas en las propuestas por Calderbank, 1958 y 1959. Bhavaraju y col., 1978, propusieron, para un diámetro de burbuja medio en sistemas viscosos, la siguiente ecuación:

$$d_b = 0.7 \cdot \frac{\sigma^{0.6}}{\left(\frac{P}{V}\right)^{0.4} \cdot \rho_L^{0.2}} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\right)^{0.1} \quad (3.9)$$

donde  $\mu_L$  y  $\mu_G$  son las viscosidades del líquido y del gas, respectivamente.

Calculando el diámetro de burbuja y el hold-up del gas se puede estimar  $a$ , con la ecuación 3.5, y junto con el valor del coeficiente de transferencia de materia,  $K_L$ , se determina el coeficiente volumétrico de transferencia de materia  $K_L a$ .

En la tabla 3.1. se especifican los parámetros utilizados para estimar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia.

**Tabla 3.1.-Parámetros utilizados en la predicción de  $K_L$  y  $a$**

PARÁMETROS DE FORMA	
Volumen útil, (m <sup>3</sup> )	0.002
Diámetro del agitador, (m)	0.053
Diámetro del tanque, (m)	0.130
Nº de placas deflectoras	4.000
Ancho de placas, (m)	0.010
Altura de placas, (m)	0.02
Nº de palas rectas/rodete	6
Nº de rodetes	2
PARÁMETROS DE OPERACIÓN	
Velocidad de agitación, (rpm)	250, 400, 500
Caudal de aire, (L·min <sup>-1</sup> )	1,2,3,4,5
Temperatura, (°C)	20

Para la estimación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia ( $K_L a$ ) mediante la aplicación de modelos de transferencia, se requieren conocer valores de viscosidad, densidad, tensión superficial y difusividad del oxígeno.

Después de una amplia revisión bibliográfica sobre los métodos de estimación de dichas propiedades, se ha visto que la mayoría de las expresiones matemáticas planteadas son para mezclas líquidas de dos o más componentes miscibles.

A continuación se indican las expresiones utilizadas para calcular dichas propiedades en emulsiones.

#### 3.3.2. Estimación de las propiedades de las emulsiones C12-agua y C16-agua.

##### Viscosidad

Se utiliza la expresión propuesta por Olney y Carlson, 1947 (Perry y Chilton, 1988), para líquidos miscibles.

$$\mu_{mix} = (\mu_1)^{x_1} \cdot (\mu_2)^{x_2} \quad (3.10)$$

donde  $\mu_{mix}$  se considera es la viscosidad de la emulsión,  $\mu_1$  y  $\mu_2$  son las viscosidades de los componentes puros, mientras que  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de cada componente en la emulsión.

Para calcular las viscosidades de los componentes puros a 20°C se utiliza el método de Orrick y Erbar, 1974, (Resi y col., 1977), que emplea la siguiente ecuación.

$$\ln \frac{\mu_L}{\rho_L M} = A + \frac{B}{T} \quad (3.11)$$

##### Difusividad del oxígeno

Se utiliza la expresión propuesta por Perkins y Geankopolis, 1969, (Reid y col., 1977)

$$D_{O_{mix}} \mu_{mix}^{0.8} = \sum_{j=1}^n x_j D_{O_j} \mu_j^{0.8} \quad (3.12)$$

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

---

donde  $\mu_{mix}$  se considera es la viscosidad de la emulsión y  $\mu_j$  la viscosidad del componente puro  $j$ , ambos en cP.

#### Densidades

Se aplica la ley de Amagat para estimar el volumen molar de las emulsiones a 20°C

$$V_{mix} = \sum_{i=1}^n x_i V_i \quad (3.13)$$

Para calcular las densidades, se requieren además los pesos moleculares de las emulsiones que se calcularon mediante medias ponderadas utilizando las fracciones molares de cada componente.

#### Tensión superficial

Se utiliza la correlación propuesta por Macleod y Sudgen, 1923 (Reid y col., 1977), despreciando el término de densidad del vapor debido a que la presión de trabajo es la atmosférica.

$$\sigma_{mix}^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{Lm} x_i - \rho_{Vm} y_i) \quad (3.14)$$

donde  $\sigma_{mix}$  es la tensión superficial de la emulsión (mN/m)

$[P_i]$  se obtiene a partir de grupos de contribución (Reid y col., 1977) siendo iguales a 511, 671 y 52.61 para dodecano, hexadecano y agua, respectivamente.  $\rho_{Lm}$  es la densidad del líquido puro  $i$ , ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

#### Velocidad de escape de burbujas

Utilizando la ecuación propuesta por Harmathy, 1960, (Reid y col., 1977), para gases en sistemas con fluidos newtonianos

$$v_s = 1.53 \cdot \left[ \frac{\sigma_{mix} \cdot g \cdot (\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.15)$$

A partir de las viscosidades de los componentes puros a 20°C y las fracciones molares, se obtienen los valores de viscosidades de las emulsiones ensayadas. Además, utilizando los valores de viscosidad estimados junto con los coeficientes de difusividad del oxígeno en los líquidos puros, se calcularon las difusividades para las emulsiones, utilizando para el caso del hexadecano el valor de difusividad de oxígeno en dodecano, a 20°C. Despreciando la densidad del gas frente a la del líquido se obtienen los valores de densidad.

Los parámetros de los líquidos puros y de las emulsiones se presentan en las tablas 3.2., para las emulsiones preparadas con dodecano, y 3.3., para las preparadas con hexadecano.

*Tabla 3.2.- Propiedades estimadas de las emulsiones dodecano-agua.*

FFO (v/v)	$x_1 \cdot 10^3$ (a)	$x_2 \cdot 10^{-3}$ (b)	$\mu_{mix}$ (cP)	$D_{O_{mix}} \cdot 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	PM ©	$\rho_{mix}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	[P](d)	$\sigma_{mix}$ (mN·m <sup>-1</sup> )	$V_s$ (m·s <sup>-1</sup> )
0.00	0.0	1000.0	1.0195	2.20	18.0	0.999	18.0	64.2	0.242
0.10	9.2	990.8	1.0031	2.21	19.4	0.974	19.4	59.1	0.239
0.30	34.5	965.5	1.0116	2.23	23.3	0.924	23.3	49.8	0.232
0.70	163.0	837.0	1.0564	2.34	42.8	0.825	42.8	34.5	0.218
0.85	321.1	678.9	1.1152	2.46	66.9	0.787	66.9	29.8	0.212
1.00	1000.0	0.0	1.4216	2.84	170.3	0.750	170.3	25.6	0.207

FFO: fracción de fase orgánica; (a) dodecano; (b) agua; (c) peso molecular medio; (d) parachorqu de la emulsión

*Tabla 3.3.- Propiedades estimadas de las emulsiones hexadecano-agua.*

FFO (v/v)	$x_1 \cdot 10^3$ (a)	$x_2 \cdot 10^{-3}$ (b)	$\mu_{mix}$ (cP)	$D_{O_{mix}} \cdot 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	PM ©	$\rho_{mix}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	[P](d)	$\sigma_{mix}$ (mN·m <sup>-1</sup> )	$V_s$ (m·s <sup>-1</sup> )
0.00	0.0	1000.0	1.0195	2.20	18.0	0.999	18.0	64.2	0.242
0.10	9.2	990.8	1.0277	2.22	19.4	0.977	19.4	59.5	0.239
0.30	34.5	965.5	1.0510	2.28	23.3	0.932	23.3	50.8	0.233
0.70	163.0	837.0	1.1831	2.54	44.1	0.841	44.1	36.3	0.219
0.85	321.1	678.9	1.3852	2.78	71.7	0.807	71.7	31.7	0.214
1.00	1000.0	0.0	3.3400	2.85	226.5	0.773	226.4	27.6	0.209

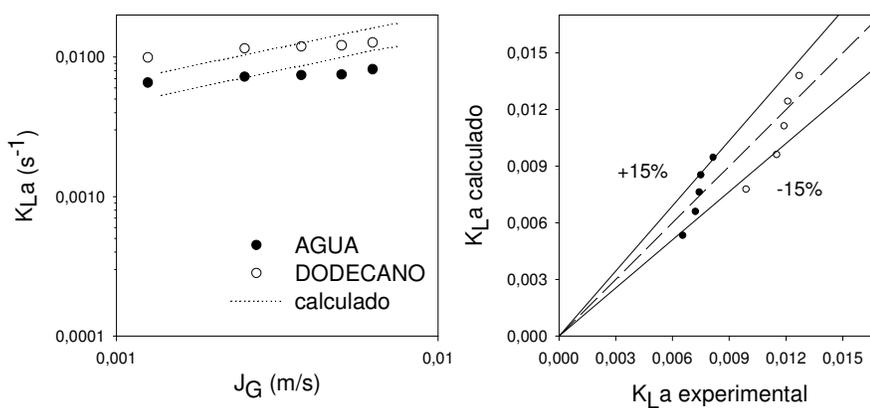
FFO: fracción de fase orgánica; (a) hexadecano; (b) agua; (c) peso molecular medio; (d) parachorqu de la emulsión

**3.3.3. Simulación del coeficiente de transferencia de materia en reactores tipo tanque agitado**

Utilizando el modelo propuesto y las propiedades de las emulsiones calculadas anteriormente se han simulado los datos experimentales presentados en los apartados 3.1.1., 3.1.2. y 3.1.3, tanto para los líquidos puros agua y dodecano, como para las emulsiones formadas con ellos.

En la figura 3.9. se muestran los valores experimentales y estimados de  $K_{La}$ , para una velocidad de agitación de 250rpm. La experimentación no pudo realizarse para el caso del hexadecano debido a los problemas anteriormente comentados sobre su baja temperatura de fusión.

Como puede observarse en la figura, los valores estimados por el modelo tienen una desviación apreciable con respecto a los experimentales, dado que el modelo estima que la velocidad de agitación en el sistema afecta sustancialmente al coeficiente volumétrico de transferencia de materia. En literatura se han encontrado estudios que lo confirman, generalmente para un intervalo de velocidades de agitación y/o caudales de aire inferiores a los empleados en la experimentación que se presenta, (García-Ochoa y col, 2000; García-Ochoa y Gómez, 2001).



**Figura 3.9.-  $K_{La}$  experimentales y estimados obtenidos para agua y dodecano, en reactor tipo tanque agitado.**

El error entre los valores simulados y los obtenidos experimentalmente entra dentro del 15%, tanto para el caso del agua como para el dodecano. Además se puede observar que el error aumenta cuando se utilizan caudales de aire más elevados.

En cuanto a las emulsiones dodecano-agua, el modelo no es apropiado. Los valores de  $K_{La}$  estimados son siempre superiores a los determinados experimentalmente, puesto que el modelo no tiene en cuenta desviaciones de energía debidas a la fricción entre las gotas de agua y dodecano. Teniendo en cuenta un menor valor del parámetro  $E$ , o energía disipada en la interfase, y dado que está directamente relacionado con  $K_L$ , el modelo predeciría coeficientes volumétricos de materia inferiores.

En la tabla 3.4. se muestran los valores de  $K_{La}$  obtenidos de forma experimental y teórica, y la desviación porcentual referida al valor teórico.

Sólo se muestran los resultados con emulsiones dodecano-agua, puesto que los resultados con hexadecano-agua son muy similares.

**Tabla 3.4.- Valores de  $K_{La}$  en emulsiones dodecano-agua, en reactor tipo tanque agitado, con 6L/min de caudal de aire y diferentes velocidades de agitación.**

(%) FFO	N (rpm)	$K_{La}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) experimental	$K_{La}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) teórico	(%) Desviación
0	250	0.6248	0.7230	13.6
0	400	1.1645	2.2590	48.4
0	500	1.3799	3.8780	64.4
10	250	-	0.6670	-
10	400	1.0739	1.7980	40.3
10	500	1.2085	2.9870	59.5
30	250	-	0.7000	-
30	400	0.5731	2.0860	72.5
30	500	0.6180	3.5820	82.7
70	250	-	0.8190	-
70	400	0.7429	2.5600	70.0
70	500	-	4.3930	-
100	250	0.6141	0.6530	5.96
100	400	1.3771	2.0390	32.46
100	500	1.5004	3.4980	57.1

Toda la experimentación se realizó a elevados caudales, ( $6\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y velocidades de agitación puesto que era necesario determinar el coeficiente

### **3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO**

---

volumétrico de transferencia de materia en sistemas completamente emulsionados.

En este sentido, Monticello, 2000, reporta que tener en el sistema de biodesulfuración una emulsión completa entre las fases acuosa y orgánica es imprescindible para obtener buenos rendimientos. En cambio, en un sistema con biotransformación las velocidades de agitación y caudales utilizados son normalmente inferiores a los aquí empleados, dada la capacidad de los microorganismos de producir surfactantes durante su crecimiento, que incrementa y fortalece la emulsión de la mezcla, especialmente en el caso del *Rhodococcus* sp., (Gallardo y col., 1997; Kaufman y col., 1998).

#### **3.3.4. Modelo de Transferencia de Materia en Columnas de Burbujeo con Recirculación Interna, (AIR-LIFT)**

La predicción del coeficiente de transferencia de materia para columnas de burbujeo con recirculación se realiza mediante un modelo teórico propuesto en el equipo de investigación y desarrollado a partir de un modelo fluidodinámico de García Calvo, 1989, basado en un balance de energía y en las teorías de la Penetración de Higbie y la Turbulencia Isotrópica de Kolmogoroff.

Dicho modelo teórico para la determinación del  $K_L a$  ha sido ampliamente comprobado en trabajos anteriores (García-Calvo y col., 1999 y 1991; García-Calvo, 1992 y 1989) para sistemas bifásicos y trifásicos G-L-S y diferentes configuraciones de reactor (columnas de burbujeo con y sin recirculación).

El modelo fluidodinámico permite estudiar los parámetros que afectan a la velocidad de transferencia de materia. A partir de la fracción de gas en contacto con el líquido se determina el área interfacial específica, y a partir de la energía disipada en la interfase gas-líquido se calcula el coeficiente de transferencia de materia. El producto de ambos proporciona el coeficiente volumétrico de transferencia de materia.

El área interfacial específica para burbujas esféricas ha sido expresada en función de la fracción de gas en contacto con el líquido y el diámetro de las burbujas de gas, teniendo en cuenta únicamente consideraciones geométricas (Calderbank, 1958; Shah y col., 1982; Jeng y col., 1986).

$$a = \frac{6\varepsilon}{d_b} \quad (3.16)$$

Dicha ecuación, referida al volumen de líquido (Schügerl, 1982; Chen y Yang, 1989)

$$a = \frac{6\varepsilon}{d_b(1-\varepsilon)} \quad (3.17)$$

El diámetro de las burbujas es posible estimarlo utilizando las expresiones propuestas por Calderbank, 1958 y 1959, que en unidades del Sistema Internacional son

– medio coalescente:

$$d_b = 4.15 \frac{\sigma^{0.6}}{\left[\frac{E}{H}\right]^{0.4} \rho_L^{0.2}} \varepsilon^{0.5} + 9 \cdot 10^{-4} \quad (3.18)$$

– medio no-coalescente:

$$d_b = 1.93 \frac{\sigma^{0.6}}{\left[\frac{E}{H}\right]^{0.4} \rho_L^{0.2}} \quad (3.19)$$

$E'$  es la energía introducida en la columna. Esta energía es proporcionada por el gas introducido y puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$E' = P_1 \cdot J_{G1} \ln \left( 1 + \frac{\rho_L \cdot g \cdot H}{P_s} \right) \quad (3.20)$$

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

---

La teoría de Penetración de Higbie establece que el coeficiente de transferencia de materia en fase líquida es función del tiempo de contacto,  $\theta$ , entre un elemento del líquido y la superficie del gas, pudiéndose expresar como:

$$K_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_{OL}}{\theta}} \quad (3.21)$$

El tiempo de contacto,  $\theta$ , puede ser deducido considerando la teoría de la Turbulencia Isotrópica, en la que la disipación de la energía se produce principalmente por los remolinos o turbulencia a escala microscópica. Estos remolinos de pequeño tamaño son los que interaccionan con la superficie de las burbujas como un elemento de contacto líquido.

Como se ha comentado, a partir de consideraciones dimensionales, puede derivarse una velocidad y longitud característica para los remolinos

$$l_r = \left[ \frac{v^3}{\xi} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.22)$$

$$u_r = (v\xi)^{\frac{1}{4}} \quad (3.23)$$

Para distancias entre la longitud del remolino,  $l_r$ , y el diámetro del reactor, Davies, 1972, propone la siguiente expresión de la velocidad de fluctuación:

$$u' = (\xi l)^{\frac{1}{3}} \quad (3.24)$$

donde  $u'$  es la velocidad característica de los procesos que tienen lugar a escala microscópica.

La velocidad de disipación de energía,  $\xi$ , puede expresarse como:

$$\xi = \frac{\tau}{\rho} \gamma \quad (3.25)$$

donde  $\tau$  y  $\gamma$  son el esfuerzo y la velocidad de corte respectivamente. Ambos están relacionados por el modelo de Ostwald-de Waele:

$$\tau = K\gamma^n \quad (3.26)$$

donde  $K$  es la viscosidad dinámica o índice de consistencia,  $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$   
 $n$ , el índice de comportamiento de flujo, adimensional

La velocidad de fluctuación puede considerarse aproximadamente igual a la velocidad de fricción (Henstock y Hanratty, 1979; Davies y Shawki, 1973) y por ello puede expresarse como:

$$u = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \quad (3.27)$$

La longitud de escala y la velocidad de fluctuación para fluidos turbulentos puede determinarse a partir de las ecuaciones (3.24), (3.25), (3.26) y (3.27).

$$l = \left[ \frac{\left[ \frac{K}{\rho} \right]^3}{\xi^{2-n}} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.28)$$

$$u = \left[ \xi^n \left( \frac{K}{\rho} \right) \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.29)$$

Siendo entonces el tiempo de contacto del remolino con la burbuja de gas:

$$\theta = \frac{l}{u} = \left[ \frac{\left[ \frac{K}{\rho} \right]}{\xi} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.30)$$

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

---

Sustituyendo la ecuación (3.30) en la (3.21), la expresión para el coeficiente de transferencia de materia es:

$$K_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_L} \left[ \frac{\xi \rho}{K} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.31)$$

En el modelo fluidodinámico propuesto por García-Calvo, 1989, la energía disipada en la interfase gas-líquido,  $S$ , expresada en unidades de energía por unidad de superficie de ascenso y tiempo, se describe como:

$$S = \varepsilon \cdot v_s \cdot \rho_L \cdot g \cdot H \quad (3.32)$$

Asumiendo que la energía disipada en la interfase gas-líquido es la consumida en el contacto entre los microremolinos y la burbuja de gas, se tiene

$$\xi = \frac{S}{\rho_L H} = v_s g \varepsilon \quad (3.33)$$

Sustituyendo la ecuación (3.33) en la (3.31), y combinando con la ecuación (3.17), el coeficiente volumétrico de transferencia de materia puede escribirse como:

$$K_L a = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_L} \frac{6\varepsilon}{d_b(1-\varepsilon)} \left[ \frac{v_s g \varepsilon \rho_L}{K} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.34)$$

Esta expresión permite determinar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia referido al volumen de la sección de ascenso. Si la fracción de gas está referida a dicha sección como sucede en las columnas de burbujeo con recirculación, para determinar el valor referido a todo el volumen, hay que utilizar la fracción de gas referida a todo el volumen de la columna. Refiriendo la fracción de gas en contacto con el líquido a todo el volumen de la columna se obtiene la siguiente expresión:

$$\varepsilon_v = \varepsilon \frac{V_R}{V_0} \quad (3.35)$$

donde  $V_R$  y  $V_0$  son los volúmenes de la sección de ascenso y total, respectivamente.

La velocidad de escape del gas,  $v_s$ , y el diámetro de las burbujas son parámetros que deben conocerse, pero existen correlaciones que permiten estimarlos, (ecuaciones 3.18 y 3.19 para  $d_b$ , expresión de Harmathy, 1960 para  $v_s$ ).

El presente modelo de transferencia junto con el modelo fluidodinámico permite determinar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia así como la fracción de gas en contacto con el líquido y la velocidad de circulación del líquido, en función del caudal de gas de entrada en columnas de burbujeo clásicas y con recirculación, con fluidos newtonianos y no newtonianos.

La predicción del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno para el caso de agua y dodecano en columnas con recirculación interna, se realiza utilizando la ecuación (3.34). La estimación de la fluidodinámica se hace mediante el modelo fluidodinámico para columnas de burbujeo con y sin recirculación.

### **3.3.5. Simulación del coeficiente de transferencia de materia en reactores tipo air-lift**

En la tabla 3.5. se especifican los parámetros utilizados en las predicciones de  $K_L$  y  $a$ , para las distintas fracciones, que consisten en parámetros de configuración del reactor, descritas en el apartado 2.1.2., las propiedades de los medios, descritas en el apartado 3.2.2., el coeficiente de fricción y los diámetros medios de burbujas.

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

Tabla 3.5.-Parámetros utilizados en la predicción de  $K_L a$  y  $a$

PARÁMETROS DE FORMA		
Altura de la zona de ascenso, (m)		0.226
Diámetro de la zona de ascenso, (m)		0.055
Espesor de la zona de ascenso, (m)		0.001
Diámetro de la zona de descenso, (m)		0.084
PARÁMETROS DE OPERACIÓN		
Diámetro medio de burbuja, (m)	0% FFO	0.0060
	10% FFO	0.0098
	85% FFO	0.0040
	100% FFO	0.0040
Coeficiente de Fricción, (-)		40

En la siguiente figura se muestran los valores experimentales y los predichos por el modelo para el  $K_L a$  tanto en los líquidos puros como en emulsiones de dodecano-agua a distintas velocidades de circulación del gas.

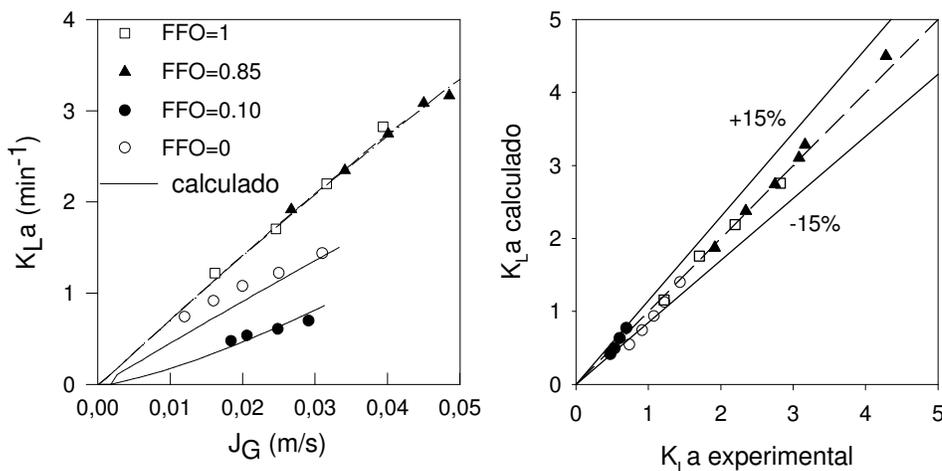


Figura 3.10.- Valores experimentales y estimados de  $K_L a$  para líquidos puros y emulsiones.

Como se puede observar, los resultados obtenidos son satisfactorios tanto para los líquidos puros, como para las FFO de 0.1 y 0.85.

Sin embargo, para las emulsiones dodecano-agua con FFO de 0.3 y 0.7 los resultados obtenidos no son satisfactorios. Los valores de  $K_L a$  predichos por el modelo son mayores que los observados experimentalmente.

Para estas fracciones de fase orgánica, el área de contacto entre ambas fases líquidas es mucho mayor que en los casos en los que una de las fases es minoritaria. Por tanto, se debe tener en cuenta la existencia de pérdidas de energía

por fricción entre las gotas de agua y dodecano. Esta consideración implicaría, según el balance de energía presentado en el modelo teórico, una disminución de la energía disipada en la interfase gas-líquido y que está directamente relacionada con el  $K_L$ , provocando una disminución del mismo.

Sería un fenómeno semejante al que ocurre en sistemas trifásicos gas-líquido-sólido, caso mucho más estudiado y en el que se observa también la disminución del coeficiente de transferencia con respecto a sistemas bifásicos.

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado un modelo trifásico, obviamente basado en el bifásico aquí presentado, en el que se tienen en cuenta estas pérdidas de energía por fricción de la fase sólida (partículas) con el líquido, habiéndose obtenido muy buenos resultados en las simulaciones de datos experimentales.

Por tanto, y con la experiencia adquirida en el desarrollo de este modelo trifásico gas-líquido-sólido, se ha intentado emplear este modelo para el sistema gas-líquido-líquido, considerando el líquido orgánico no miscible como un sólido de densidad inferior a la del agua.

#### **3.3.6. Modificaciones al modelo de transferencia de materia para sistemas trifásicos.**

Tomando como punto de partida el modelo fluidodinámico trifásico, (Rodríguez, 1998; Iglesias, 2001), y aplicando las consideraciones teóricas del modelo de transferencia de materia bifásico se ha desarrollado el modelo de transferencia de materia para sistemas trifásicos.

Según la teoría de Penetración de Higbie el coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida es función del tiempo de contacto,  $\theta$ , entre un elemento del líquido y la superficie del gas, pudiéndose expresar según la ecuación (3.30).

El tiempo de contacto,  $\theta$ , se deduce considerando la Teoría de la Turbulencia Isotrópica, en la que la disipación de la energía se produce

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

---

principalmente por los remolinos o turbulencias a escala microscópica, obteniéndose la expresión:

$$\theta = \frac{1}{u} = \left[ \frac{\frac{K}{\rho_{HR}}}{\xi} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.37)$$

donde  $\rho_{HR}$  es la densidad de la fase pseudohomogénea, constituida por la emulsión, en la zona de ascenso.

Sustituyendo la ecuación (3.37) en la (3.31), la expresión para el coeficiente de transferencia de materia queda:

$$K_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_L} \left[ \frac{\frac{\xi \rho}{K}}{\rho_{HR}} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.38)$$

La energía disipada en la interfase gas-líquido-líquido orgánico no miscible, expresada en unidad de superficie de ascenso y tiempo,  $S$ , según el modelo fluidodinámico trifásico se expresa:

$$S = \varepsilon \cdot v_s \cdot \rho_{HR} \cdot g \cdot H \quad (3.39)$$

Asumiendo que la energía disipada en la interfase gas-líquido- líquido orgánico no miscible es la consumida en el contacto entre los microrremolinos y las burbujas de gas, se tiene:

$$\xi = \frac{S}{\rho_{HR} H} = v_s \cdot g \cdot \varepsilon \quad (3.40)$$

Sustituyendo la ecuación (3.40) en (3.38), y combinando con (3.36), el coeficiente volumétrico de transferencia de materia puede expresarse como:

$$K_L a = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_L} \frac{6\varepsilon}{d_b (1-\varepsilon)} \left[ \frac{v_s g \varepsilon \rho_{HR}}{\mu_{HR}} \right]^{\frac{1}{2(n+1)}} \quad (3.41)$$

donde  $\mu_{HR}$  es la viscosidad de la emulsión, calculada conforme la ecuación (3.10).

La ecuación (3.41) permite determinar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia referido a la sección de ascenso si las fracciones de gas y de líquido orgánico no miscible están referidas a dicha sección. Para poder determinar el coeficiente volumétrico global el valor calculado por la ecuación (3.41) deberá referirse al volumen de líquido del reactor libre de la presencia de gas y de líquido orgánico no miscible.

Tabla 3.6.-Parámetros utilizados en la predicción de  $K_L$  y  $a$

PARÁMETROS DE OPERACIÓN		
Diámetro medio de burbuja, (m)	10% FFO	0.010
	30% FFO	0.020
	70% FFO	0.025
	85% FFO	0.004
Velocidad de Escape de Burbujas ( $m \cdot s^{-1}$ )		0.40*
Coeficiente de Fricción, (-)		40
Velocidad de Flotación o Sedimentación ( $m \cdot s^{-1}$ )		0.0005

\*salvo para la FFO=85%, donde  $V_s=0.30$

El valor experimental del coeficiente de transferencia de materia en las emulsiones ha sido siempre inferior a lo que predice el modelo, con las aproximaciones planteadas.

Cualitativamente, se ha observado que en los valores medios de fracción de fase orgánica se formaba una distribución heterogénea de burbujas, que no predice la ecuación 3.18., dado que esta ecuación es aplicable a medios homogéneos, y líquidos puros.

Cuando el flujo es heterogéneo, a velocidades de gas elevadas, no se puede mantener la uniformidad del régimen homogéneo, obteniendo por tanto un flujo inestable con canalizaciones. Sin embargo su principal característica es la heterogeneidad en el tamaño de las burbujas de gas. A simple vista es fácil observar grandes burbujas ascendiendo a gran velocidad en presencia de pequeñas

### 3. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO

burbujas. Además, las burbujas grandes toman formas irregulares, y pueden llegar a tener hasta 15 cm de tamaño, (Letón, 1992; Mehrnia y col., 2005; Shariati y col., 2006).

En este tipo de flujos la velocidad de escape de las burbujas es sensiblemente superior a los 0,25m/s considerados en los flujos homogéneos. Esto afecta significativamente a que el diámetro de las burbujas sea superior al calculado con la ecuación 3.18.

Por tanto, considerando los diámetros medios de burbuja expresados en la tabla 3.6., se han simulado de manera satisfactoria los datos experimentales.

La siguiente figura muestra las desviaciones obtenidas en el cálculo del coeficiente volumétrico de materia.

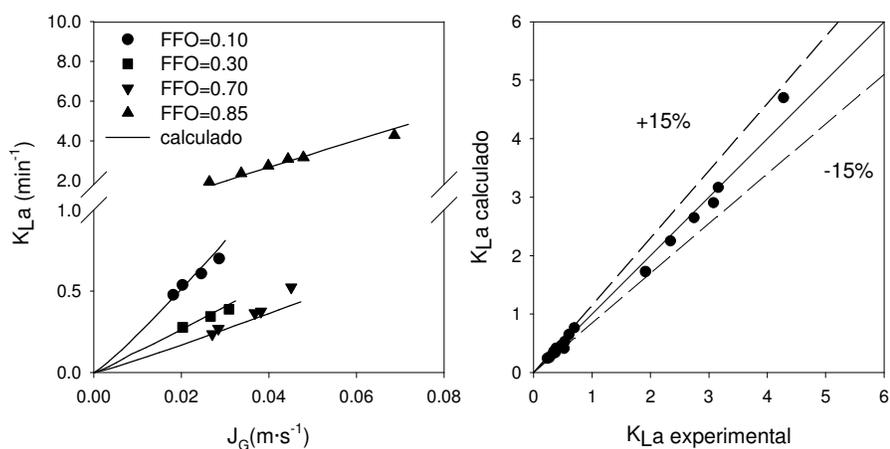


Figura 3.11.- Valores experimentales y estimados de  $K_{La}$  para emulsiones dodecano-agua.

Como puede observarse, los datos calculados entran dentro del 15% de error.

Es de destacar que la fracción de 85% v/v de FFO se comporta prácticamente igual que el dodecano puro, obteniéndose un ajuste más preciso cuando se aplica el modelo bifásico de transferencia de materia, comentado en el apartado anterior.