



Universidad Politècnica de Catalunya

Departamento de Ingeniería Química

**Limpieza de Matrices Sólidas Porosas de Interés
Medioambiental con Fluidos Supercríticos.**

Tesis Doctoral

Presentada por:

Kamal Abaroudi

Bajo la dirección de:

Fakher Trabelsi y Francisco Recasens Baxarias

Enero, 2001

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
Biblioteca



1400319438

Resolució del Tribunal:

Reunint el Tribunal després de l'efecte i compost per

President: Jose M. Salla Terrasó

Vocals : Ma José Coero Alonso

Josep M. Bayona i Terrens

M. Angeles Carrayoz Iriarte

Secretari: Enrique Vero Garcia,

el doctorand exposà el títol de la seva tesi doctoral

"Implicació de les tècniques solides positives de control ambiental en les fonts preferencials"

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres del Tribunal, aquest atorga a la tesi esmentada la qualificació de

SOBRESALIENTE CUM LAUDE

Barcelona A d'abril de 2001

El President

JOSE M. SALLA TERRASÓ

Vocal

MA JOSÉ COERO ALONSO

El Secretari

ENRIQUE VERO GARCIA

Vocal

JOSEP M. BAYONA
I TERRENS

Vocal

M. ANGELES CARRAYOZ
IRIARTE

Aquesta tesi ha estat enregistrada
amb el núm. 722



A MIS PADRES Y A MIS HERMANOS

QUIENES SEMBRARON EN MÍ, DESDE LA
INFANCIA, EL AMOR AL CONOCIMIENTO

Agradecimientos

Esta tesis ha sido realizada gracias al esfuerzo y la ayuda prestados por diversas personas a las que quiero manifestar mi más profundo agradecimiento:

Al Dr. Fakher Trabelsi y al Pr. Francisco Recasens Baxarias que son los directores de mi tesis por sus consejos y sus constantes apoyos, lo cual ha hecho posible la finalización de este trabajo.

Al CSIC y especialmente al Pr. Josep Maria Bayona por su ayuda para realizar mi primer trabajo en su laboratorio y a las personas que estaban a mí alrededor (Inma, Manoli, Roberto; Cristina, Pilar, Rosa).

A Javier Castel por su apoyo, su ayuda y por responder con paciencia y cariño a mis momentos más difíciles.

A las secretarias del departamento, Irene, Conchi y Francina por su disponibilidad en todo momento.

A los profesores, Joaquin Casal; Josep Arnaldos; Ma Angeles Larrayoz, Joan de Pablo y Luis Puiggener Corbella.

A los compañeros del departamento Chouaib, Abdel Majid, Jose Maria, Andrés, Eloy, Diego, Eliana, Joan y Rubén.

A mis compañeros Ahmed, Zoubir, Mounir, Youssef, Mohamed, Abdel Salam, Otman, Driss, Khalid, Abdel Kader y su esposa Najia.

A la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) por la beca doctoral concedida durante el periodo académico 1998-1999.

A La ayuda material a través del proyecto AMB95-0042-CO2-O2 y el proyecto 2FD97-0482-CO2-01.

A mis padres y a mis hermanos, que en la distancia han estado a mi lado y me han dado aliento además, todo mi amor y cariño

A toda mi familia.

A mi sobrino Yassine y mi sobrina Kawtar.

Sin duda esta lista sea incompleta, ya que han sido muchas personas las que contribuyeron con sus comentarios, criticas y sugerencias. A todos ellos dedico mi gratitud.

Resumen

En esta tesis, se ha intentado sustituir el uso de los solventes orgánicos clorados peligrosos con la técnica de la extracción supercrítica para la limpieza de piezas metálicas porosas. Se ha estudiado experimental y teóricamente la cinética de extracción de β -naftol impregnado en los poros de las piezas metálicas usando CO_2 supercrítico puro y modificado variando la temperatura, la presión, el caudal, el tamaño de partícula, la gravedad y el porcentaje del cosolvente. Como modelo matemático, se ha usado el modelo del núcleo sin reaccionar, en este modelo aparecen 4 parámetros a ajustar: la solubilidad, el coeficiente de transferencia de materia, la difusividad efectiva y la dispersión axial. Para el caso de la solubilidad, se puede determinar experimentalmente o bien usando métodos totalmente predictivos.

Como método experimental, se ha utilizado el método cuasi equilibrio en el cual se ha trabajado con un caudal bastante bajo que permite que el fluido se sature durante su tiempo de residencia en el extractor y luego se ha verificado la fiabilidad del método experimental y teóricamente estudiando la cinética de extracción del soluto. Para predecir la solubilidad del sólido en CO_2 supercrítico puro, se ha empleado la teoría de la esfera rígida de van der Waals con el valor medio de la integral de la energía potencial intermolecular (a_{12}) lo cual se ha conseguido a partir del ajuste de una serie de compuestos hidrocarburos de manera que se han encontrado que dicho parámetro varía muy poco con la presión, la temperatura y de un soluto a otro. Para predecir la solubilidad del sólido en CO_2 supercrítico modificado, se ha utilizado la ecuación de estado de Peng-Robinson junto con las reglas de mezcla del fluido único de van der Waals de manera que se han determinado los parámetros de interacción binarios (k_{12} , k_{13} , k_{23}) a partir del estudio de los sistemas binarios usando las reglas de mezcla de Wong Sandler (WS) y la combinación lineal de Vidal – Michelson (LCVM) junto con una teoría de contribución de grupos (UNIFAC).

Una vez se ha obtenido la solubilidad, se ha ajustado los datos experimentales de extracción para determinar el coeficiente de transferencia, la difusividad efectiva y la dispersión axial y luego se ha estudiado como varían estos parámetros con los variables citadas anteriormente.

Como parte final de esta tesis, se ha intentado usar la técnica de la extracción supercrítica en la recuperación de un catalizador gastado durante la hidrogenación sucesiva de CDT en CDE.

INDICE

A. FUNDAMENTOS	1
1. Introducción	1
2. Propiedades físico - químicas de los fluidos supercríticos	3
3. Elección del solvente	7
4. Modificadores	11
5. Ventajas y desventajas de la extracción supercrítica	13
6. Objetivos y alcances del trabajo de tesis	14
B. MATERIALES Y METODOS	15
1. Patrones y reactivos.	15
2. Parte experimental de la extracción de las pesticidas	17
2. 1. Descripción del aparato experimental.	17
2. 2. Sistema de recogida	18
2. 3. Método experimental	20
2. 4. Cromatografía	21
2. 4. 1. Definición y principios de la cromatografía	21
2. 4. 2. El uso del patrón interno	24
2. 4. 3. Calibración y patrones.	24
3. Parte experimental de la extracción del naftol con fluidos supercríticos.	26
3. 1. Descripción del aparato experimental	26
3. 2. Experimentos de extracción SC a caudal pequeño.	29
3. 2. 1. Metodología experimental para la determinación de la solubilidad de sólidos en CO ₂ supercrítico puro.	29
3. 2. 2. Método experimental para la determinación de la solubilidad de sólidos en CO ₂ supercrítico modificado.	30
4. Experimentos a caudal alto	33
4. 1. Objetivos	33

4. 2. Experimentos para estudiar la cinética de extracción de β -naftol de las piezas metálicas porosas.	34
4. 2. 1. Descripción del método.	34
4. 2. 2. Método de limpieza y de impreñación de las piezas.	35
4. 3. Experimentos para la recuperación de catalizadores gastados	37
4. 3. 1. Introducción.	37
4. 3. 2. Método de limpieza de los catalizadores.	38
4. 3. 3. Metodología experimental para el estudio de actividad del catalizador.	39
4. 3. 3. 1. Descripción del aparato experimental.	39
4. 3. 3. 2. Metodología experimental.	44
C. MEDIDA DE LA SOLUBILIDAD DE SOLIDOS EN CO₂ SC (VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DEL PSEUDOEQUILIBRIO).	45
1. Introducción.	45
2. Verificación experimental.	47
3. Verificación a partir del modelo	49
3. 1. Modelo matemático.	49
4. Resultados y discusiones.	53
D. PARTE TERMODINAMICA	61
1. Modelización termodinámica de la solubilidad en el caso del CO ₂ SC puro como solvente.	61
1. 1. Introducción.	61
1. 2. Modelos matemáticos	63
1. 2. 1. Modelo de la esfera dura o rígida de van der Waals (a_{12}).	63
1. 2. 1. 1. Descripción del modelo.	63
1. 2. 1. 2. Método de ajuste	70
1. 2. 2. Modelización con la ecuación de estado Peng-Robinson (k_{12}).	73
1. 2. 2. 1. Solubilidad de un sólido en el CO ₂ supercritico.	73
1. 2. 2. 1. 1. Modelo matemático	73
1. 2. 2. 1. 2. Método de ajuste	76

1. 2. 2. 2. Solubilidad de un líquido en el CO ₂ supercrítico.	78
1. 2. 2. 2. 1. Modelo matemático.	78
1. 2. 2. 2. 2. Método de ajuste.	79
1. 3. Resultados y discusión.	82
2. Modelización termodinámica de la solubilidad en el caso del CO ₂ modificado con cosolvente.	94
2. 1. Introducción	94
2. 2. Modelo matemático	96
2. 2. 1. Solución binaria CO ₂ - soluto.	97
2. 2. 2. Sistema binario CO ₂ - cosolvente.	102
2. 2. 3. Sistema binario soluto sólido – cosolvente.	104
2. 3. Resultados y discusión.	106
E. MODELO DE CORRELACIÓN DE LAS CURVAS DE EXTRACCIÓN DEL NAFTOL DE LAS PIEZAS METÁLICAS POROSAS (MODELO CINETICO)	119
1. Introducción	119
2. El Modelo del núcleo menguante aplicado a la extracción.	119
2. 1. Concepto del núcleo sin reaccionar	121
2. 2. Ecuaciones del modelo.	122
2. 2. 1. Balance de materia en la fase fluida y en la partícula	123
2. 2. 2. Condiciones iniciales y de contorno	124
2. 2. 3. Difusión dentro de los poros.	124
2. 2. 4. Diferentes transferencias de materia.	125
2. 2. 5. Introducción de parámetros adimensionales.	126
2. 3. Casos límite	128
2. 3. 1 La difusión interna es limitante.	129
2. 3. 2 La transferencia de materia externa es limitante. Solución analítica	130
2. 4. Relación entre el coeficiente de transferencia de materia externa y el número de Péclet	131
2. 5. Estudio de la sensibilidad de los parámetros del modelo	132
2. 6. Evaluación de los parámetros	135

2. 6. 1. Evaluación del coeficiente de transferencia y del número de Péclet	135
2. 6. 2. Evaluación de los parámetros a partir del método de líneas.	137
3. Resultados y discusiones.	139
3. 1. Estudio del efecto de los diferentes variables sobre la extracción.	139
3. 1. 1. Efecto de la temperatura.	140
3. 1. 2. Efecto de la presión	143
3. 1. 3. Efecto del cosolvente.	146
3. 1. 4. Efecto del caudal.	150
3. 1. 5. Efecto del tamaño de las piezas	152
3. 1. 6. Efecto del sentido del flujo y influencia del flujo de convección libre.	153
3. 2. Correlaciones de los parámetros del transporte	157
3. 2. 1. Correlación de De	157
3. 2. 2. Correlación de kg	162
3. 2. 3. Correlación del número de Péclet axial	169
F. REACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	173
1. Introducción	173
2. Resultados y discusión	174
2. 1. Estudio de la actividad del catalizador limpio comparado con la actividad del catalizador nuevo y del catalizador gastado	174
2. 2. Estudio microscópico de la superficie de los tres catalizadores (nuevo, limpio y gastado)	181
2. 3. Caracterización del coke.	185
G. CONCLUSIONES.	187
H. NOMENCLATURA	191
I. BIBLIOGRAFÍA.	197

J. ANEXOS

Anexo 1. Métodos de estimación de las propiedades.	211
Anexo 2. Programas de Fortran.	214