

**CAPÍTULO 4.**  
**ANÁLISIS Y MODELADO DE LA**  
**ADSORCIÓN DE TBC EN ALÚMINA**

## **4.1. INTRODUCCIÓN**

En este trabajo, en primer lugar se han mostrado los distintos resultados experimentales para el caso de la adsorción de agua disuelta en estireno sobre alúmina y en este apartado se va a proceder a mostrar el caso de la adsorción de 4-terc-butil catecol (TBC) disuelto en estireno sobre el mismo sólido adsorbente. Este compuesto es el inhibidor de la polimerización del estireno monómero, luego para la fabricación del caucho sintético resulta imprescindible su eliminación previa.

La influencia de los inhibidores en el proceso de polimerización de monómeros como el estireno ha sido tratada por diversos autores (Bingpei y Penlidis, 1991; Cunningham et al., 2000; Gyöngyhalmi et al., 1995; López de Arbina et al., 1998; Mardare y Matyjaszewski, 1994; Pinto y Ray, 1996). Pero, si bien se ha visto su influencia negativa, la eliminación de inhibidores de la polimerización de este tipo de compuestos no aparece muy desarrollada en la bibliografía, especialmente desde el punto de vista de su aplicación industrial.

En algunos casos prácticos los inhibidores no se eliminan del monómero antes del proceso de polimerización, como en el caso de polimerizaciones a muy elevada temperatura donde el inhibidor se consume relativamente rápido y la polimerización comienza después de un breve periodo de inducción. Pero para productos con elevado peso molecular se requieren temperaturas de polimerización inferiores y el proceso puede verse muy retrasado. Por ejemplo, la presencia de quinona como inhibidor de la polimerización de estireno a unos niveles de concentración 1000 veces menores que la concentración de monómero puede suponer, a 70 °C, que el periodo inicial de inhibición dure varias horas (Daumiller, 1968).

En experimentación a escala de laboratorio la eliminación de inhibidores puede realizarse mediante una extracción seguida de una destilación a vacío (Leonard, 1971; Matsas, 1995) lo que a escala industrial resulta inviable si se compara con el proceso de adsorción, que resulta mucho más económico y sencillo.

La concentración inicial de inhibidor en estireno comercial puede ser variable, pudiendo alcanzar hasta los 50 mg/kg (McKetta, 1979). Aunque la

empresa fabricante de caucho que ha proporcionado el estireno para este trabajo lo hace con una concentración de inhibidor variable entre 10 y 15 mg/kg, que será la que se maneje durante el presente estudio. Esta cantidad de inhibidor es añadida por el fabricante del estireno (Repsol Química). Aunque esta cantidad pueda parecer muy pequeña si el estireno entra al reactor con ella, causaría complicaciones para la reacción de polimerización, como son un elevado consumo de iniciador de la reacción (experimentalmente se ha observado que la presencia de inhibidor supone un incremento de la cantidad necesaria de iniciador de más de un mol de iniciador por cada mol de inhibidor presente), lo que tiene repercusiones tanto desde el punto de vista económico como desde el punto de vista operativo. De ahí la importancia de su disminución al mínimo.

## **4.2. RESULTADOS DEL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN**

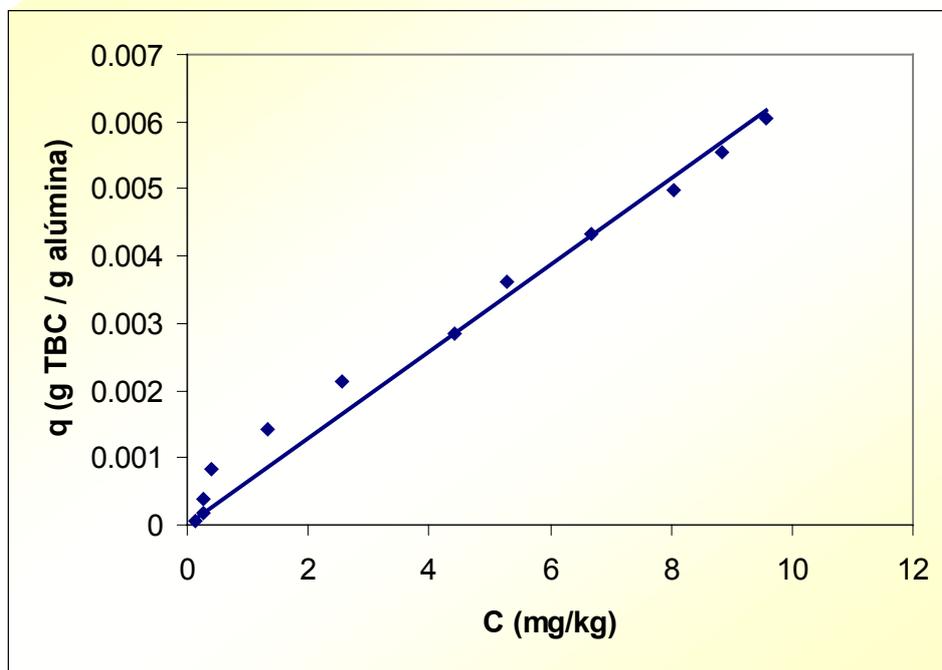
Todos los experimentos de adsorción, tanto de equilibrio como dinámicos, han sido realizados a una temperatura de 10 °C, ya que como en este proceso se está eliminando el inhibidor, si aumenta la temperatura del estireno, éste polimerizará con el consecuente problema práctico que esto ocasionaría.

La primera etapa en este estudio ha consistido en la descripción del equilibrio con la consecuente obtención de la isoterma de adsorción de TBC en alúmina en el montaje experimental descrito en el apartado de Metodología Experimental.

La Figura 4.1. muestra los puntos experimentales y el ajuste realizado para la isoterma de adsorción obtenida.

Igual que en el caso de la isoterma de adsorción en columna para el agua, los datos experimentales se han ajustado a una expresión lineal mediante el programa Excel, con un coeficiente de correlación de 0,98:

$$q = 6,424 \times 10^{-4} \cdot C \quad (4.1)$$



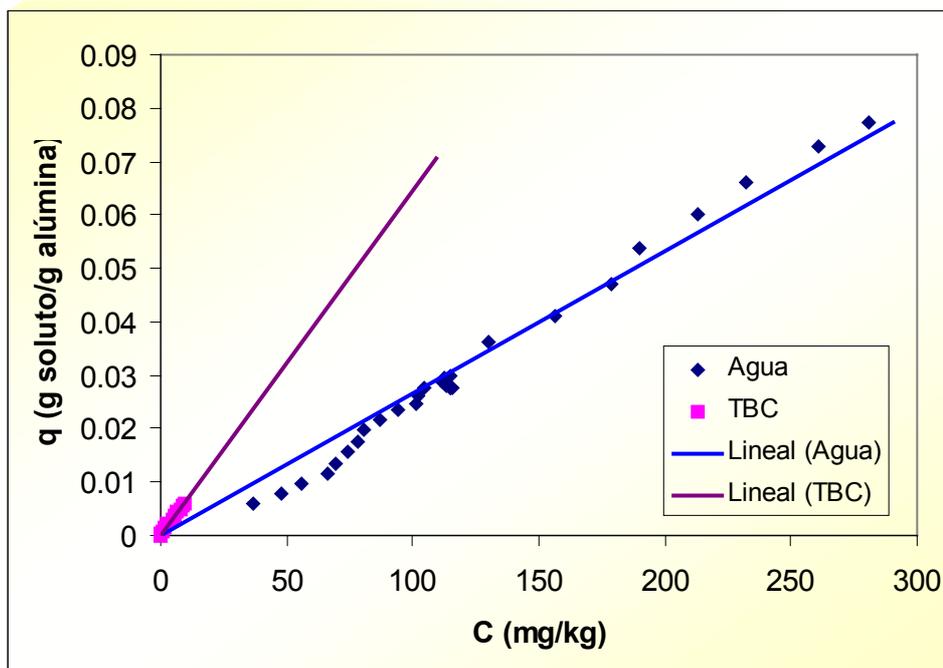
**Figura 4.1. Isotherma de adsorción de TBC en alúmina a 10 °C**

De nuevo cabe reiterar que el ajuste a esta expresión experimental lineal es válido para el rango de concentraciones de trabajo, ya que hay que tener en cuenta que se tiene una concentración de TBC muy baja. Es posible que si tratáramos de obtener la isoterma de adsorción en columna pero partiendo de una concentración inicial de TBC mucho mayor, la curva llegaría un momento en que dejaría de ser lineal y tal vez pudiera ajustarse a otro tipo de expresión que presente un máximo de saturación, como es el caso de la isoterma de Langmuir.

Otro hecho que se observó durante esta experimentación es que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio para cada relación estireno-alúmina es mucho mayor en el caso del TBC que en el del agua.

### 4.2.1. COMPARACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA Y TBC SOBRE ALÚMINA

La Figura 4.2. muestra la representación conjunta de las isotermas de adsorción para el agua y el TBC contenidos en estireno sobre alúmina a 10 °C.



**Figura 4.2. Comparación de las isotermas para agua y TBC a 10 °C**

De la Figura 4.2 en la que se comparan las isotermas de adsorción para ambos compuestos se pueden extraer varios comentarios:

- En primer lugar hay que tener en cuenta que el ajuste lineal para la curva que corresponde al TBC se ha prolongado en la Figura 4.2 para poder apreciar mejor la diferencia de pendientes entre ambas curvas, lo que no significa que este ajuste sea válido para todo el intervalo de concentraciones representado, sino que al menos es válido para el intervalo de concentraciones experimentales.

- En la Figura 4.2 se puede apreciar la diferencia en el rango de concentraciones de trabajo, así como la diferencia en las cantidades de cada soluto máximas adsorbidas en el sólido: para el agua  $q$  es del orden de 0,03 mientras que para el TBC es del orden de 0,006; lo que implica que la cantidad para el caso del agua es 5 veces superior al caso del TBC.
- Si se comparan las pendientes de ambas curvas:

$$\text{Agua} = 2,659 \times 10^{-4} \text{ (kg/mg)}$$

$$\text{TBC} = 6,424 \times 10^{-4} \text{ (kg/mg)}$$

Se puede observar que la pendiente para el caso del TBC es 2,42 veces mayor, lo que podría interpretarse como una mayor capacidad para la adsorción de TBC que de agua, al menos en el rango de concentraciones de trabajo.

### **4.3. RESULTADOS DINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DE TBC EN ALÚMINA**

Como se ha mencionado con anterioridad, este estudio surge de la necesidad de modelar el proceso de adsorción que en la actualidad está operativo en una empresa pero que sólo se controla empíricamente. De hecho, en la planta industrial no se realiza ningún seguimiento de la concentración de TBC en el estireno aún siendo conscientes de su importancia para la reacción posterior de polimerización. Según la experiencia industrial sólo se realizan medidas y seguimiento de la concentración de agua, confiando en que ese sea el factor limitante; pero en ocasiones se encuentran con problemas en la etapa de polimerización y no se puede saber si han sido debidos a la presencia del inhibidor. Por esto, en estos casos se renueva el relleno de alúmina de las torres de adsorción ante problemas en los reactores pero sin saber exactamente si era o no necesario, con el consecuente gasto económico que esta operación conlleva.

Con los resultados que se presentarán a continuación y el consiguiente modelado del sistema se tratará de facilitar la operación de las columnas de adsorción industriales.

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos en los experimentos dinámicos; es decir, se verá la evolución del proceso de adsorción frente al tiempo, tanto desde el punto de vista de la concentración en el líquido  $C$ , como de la concentración en el sólido  $q$ .

Los datos que se presentan se han obtenido simultáneamente a la experimentación realizada para el caso del agua como adsorbato. Es por eso que las variables manejadas, longitud del lecho y caudal de alimentación, han tomado los mismos valores.

#### **4.3.1. RESULTADOS A ESCALA DE LABORATORIO**

La Tabla 4.1 muestra los detalles de los experimentos realizados en el laboratorio.

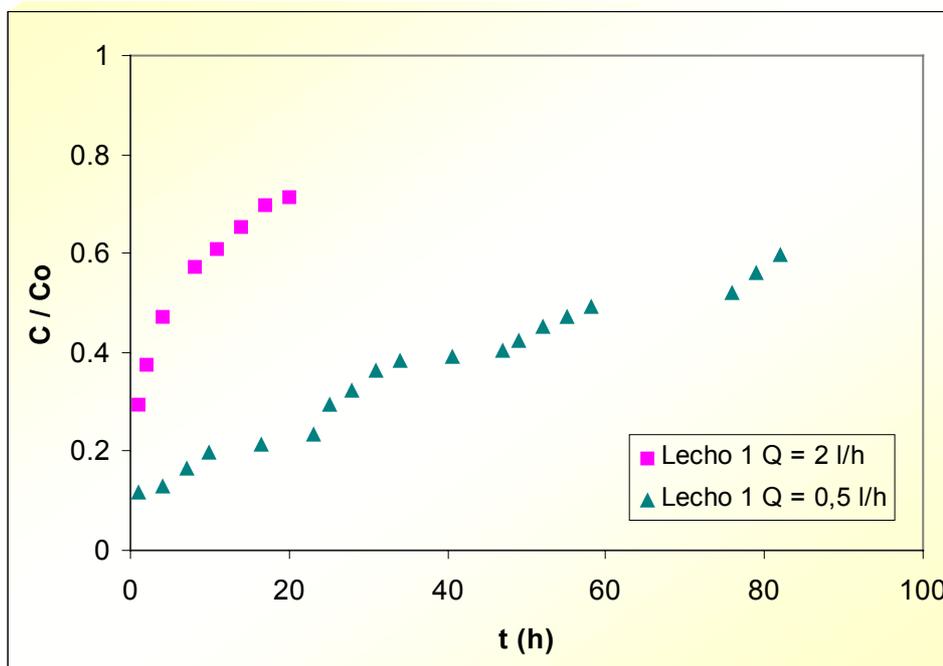
Tabla 4.1. Experimentación a escala de laboratorio a 10 °C

Exp N°	Alúmina (kg)	Longitud Lecho (m)	C <sub>0</sub> TBC (mg/kg)	Caudal (l/h)	u <sub>s</sub> (m/s)
1	0,0625	0,070	6,33	1,02	3,35 x 10 <sup>-4</sup>
2	0,125	0,141	11,66	1,02	3,35 x 10 <sup>-4</sup>
3	0,250	0,282	11,66	1,02	3,35 x 10 <sup>-4</sup>
4	0,125	0,141	15,01	1,98	6,51 x 10 <sup>-4</sup>
5	0,0625	0,070	15,01	1,98	6,51 x 10 <sup>-4</sup>
6	0,0625	0,070	13,67	0,50	1,66 x 10 <sup>-4</sup>

De la tabla anterior, se han desechado los datos obtenidos en el experimento n° 1, por fallos en el sistema experimental.

Las curvas de ruptura obtenidas se muestran en las siguientes figuras:

- Figuras 4.3 y 4.4, muestran cada una los resultados obtenidos para un mismo lecho a distintos caudales de alimentación.
- Figuras 4.5 y 4.6, muestran la influencia de la longitud del lecho para distintos caudales.



**Figura 4.3. Curvas de ruptura para el Lecho 1**

En el caso de los resultados pertenecientes al lecho de menor longitud y con el mayor caudal experimental que se muestra en la Figura 4.3 se puede apreciar que la curva de ruptura no parte del origen, sino que prácticamente desde el primer momento el estireno sale con algo de TBC porque este tamaño de lecho, en estas condiciones experimentales, no es suficiente para eliminar completamente todo el TBC. Por ejemplo, en la Figura 4.5 en la que se muestra los resultados experimentales con el lecho de alúmina más largo, ya se aprecia que la concentración de TBC a la salida es prácticamente nula durante unas cuantas horas y luego comienza a aumentar, mostrando la tendencia sinusoidal esperada.

Debido a que el rango de concentración en el que nos estamos moviendo se corresponde con valores de absorbancia muy bajos, que en la parte inicial de la curva sólo poseen una cifra significativa, en ocasiones puede parecer que la curva de ruptura no presenta la continuidad esperada, pero si se observara una perspectiva general de las curvas si podría apreciarse la forma sinusoidal típica.

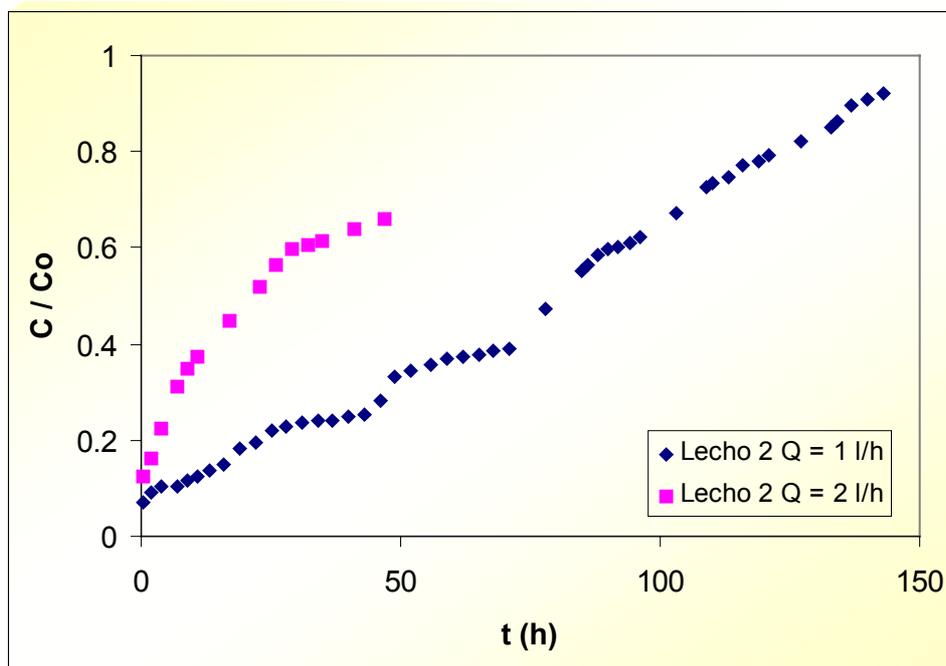


Figura 4.4. Curvas de ruptura para el Lecho 2

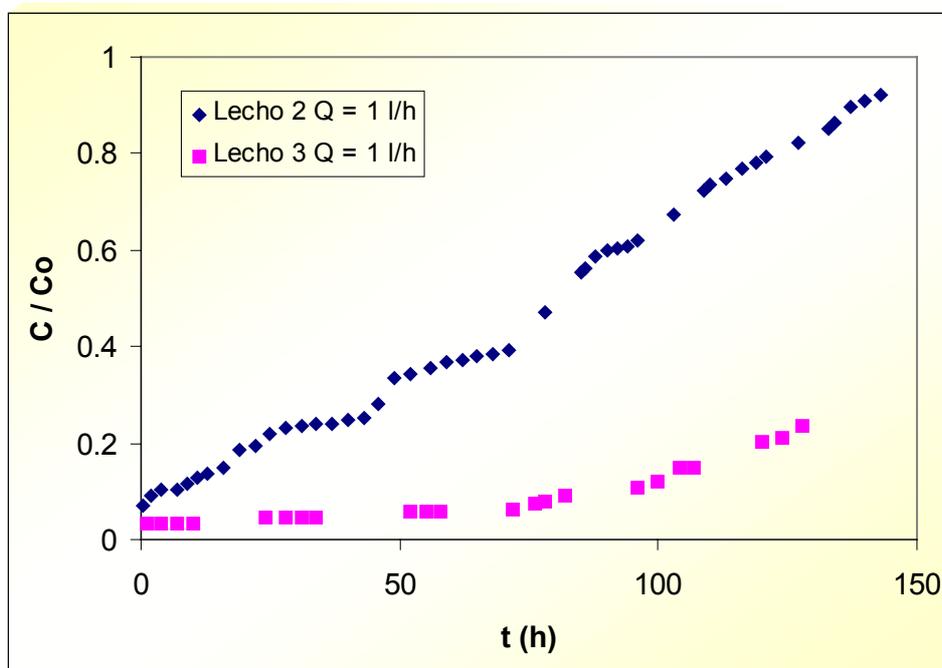
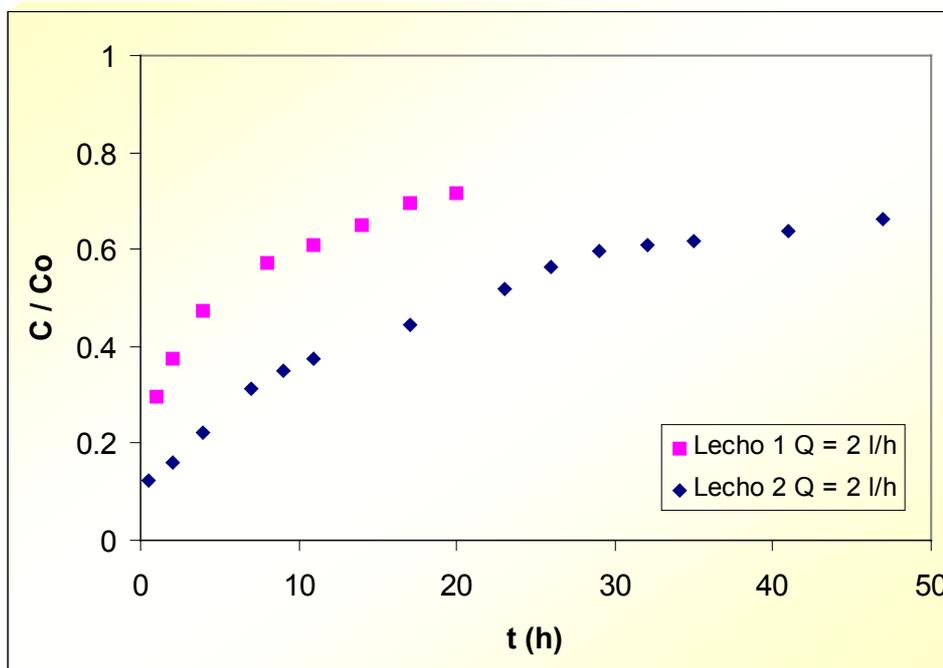


Figura 4.5. Curvas de ruptura para el caudal de 1 l/h



**Figura 4.6. Curvas de ruptura para el caudal de 2 l/h**

En cuanto a la representación de la cantidad de TBC adsorbida en el sólido frente al tiempo se muestra en la Figura 4.7 para el conjunto de los experimentos.

Hay que tener en cuenta que la duración de una curva de adsorción completa para el caso del TBC es muy superior a la del proceso de adsorción de agua. Por ello, en algunos casos, las curvas de ruptura no aparecen completas hasta la saturación máxima del sólido, sino que sólo se muestra parte de la curva. Por este motivo, no se dispone de tantos datos de capacidad máxima del sólido como en el caso del agua. Pero en el caso de la curva que aparece más completa, este valor de capacidad máxima se encuentra del orden de 0,006 g de TBC por g de alúmina.

En esta ocasión también se observa que este valor máximo alcanzado coincide con el que se muestra en la isoterma de adsorción del TBC.

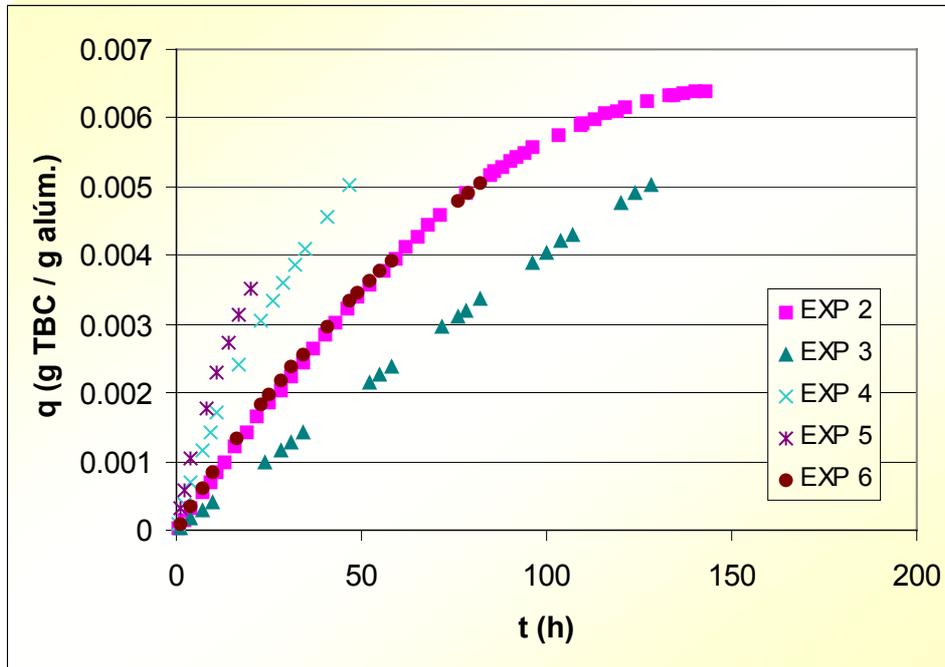


Figura 4.7. Cantidad de TBC adsorbida frente al tiempo

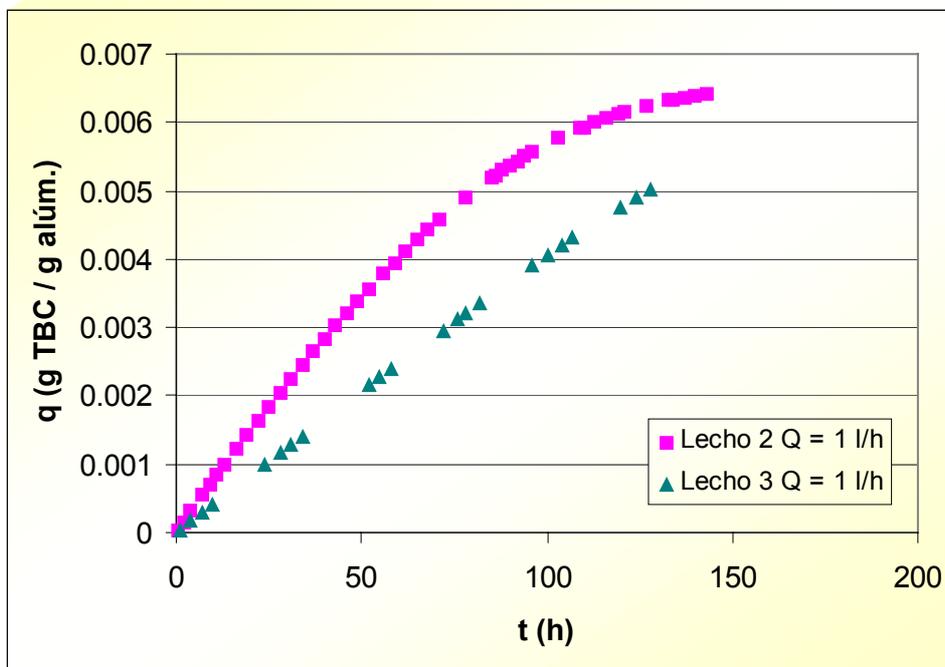
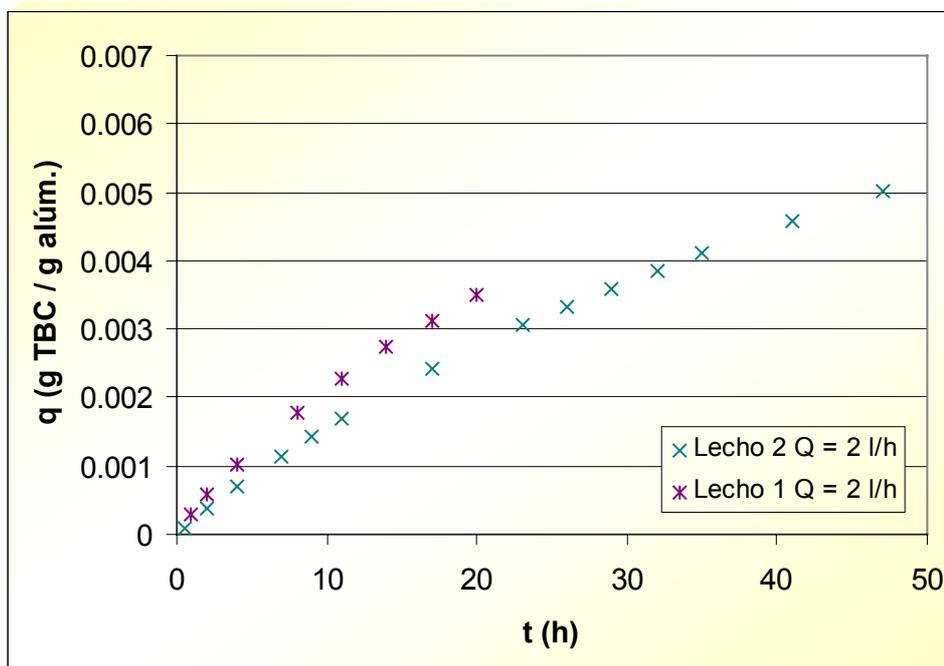


Figura 4.8. Cantidad de TBC adsorbida para una  $C_0 = 11,66 \text{ mg/kg}$  y  $Q = 1 \text{ l/h}$



**Figura 4.9. Cantidad de TBC adsorbida para una  $C_0 = 15,01$  mg/kg y  $Q = 2$  l/h**

Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran la cantidad de TBC adsorbida en la alúmina para dos concentraciones iniciales diferentes; y a su vez, para el mismo caudal y diferente longitud de lecho, con lo que se puede apreciar la rapidez de la acumulación de TBC en la alúmina en función de la longitud del lecho.

Como se ha mencionado con anterioridad, la duración de una curva de adsorción de TBC es superior a la del caso del agua; es decir, el mismo lecho de alúmina, bajo las mismas condiciones de operación, se satura antes de agua que de TBC. Este hecho puede verse al representar simultáneamente las curvas de ruptura para ambos compuestos. Esto se recoge en las Figuras 4.10 a 4.14 para cada experimento realizado en el laboratorio.

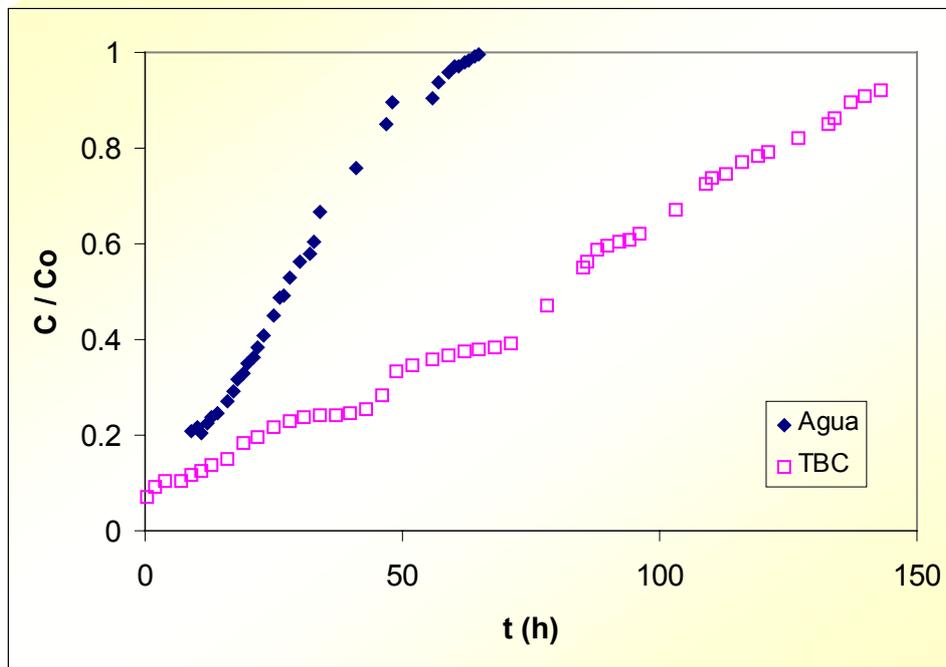


Figura 4.10. Curvas de ruptura para el agua y el TBC. Lecho 2  $Q = 1$  l/h

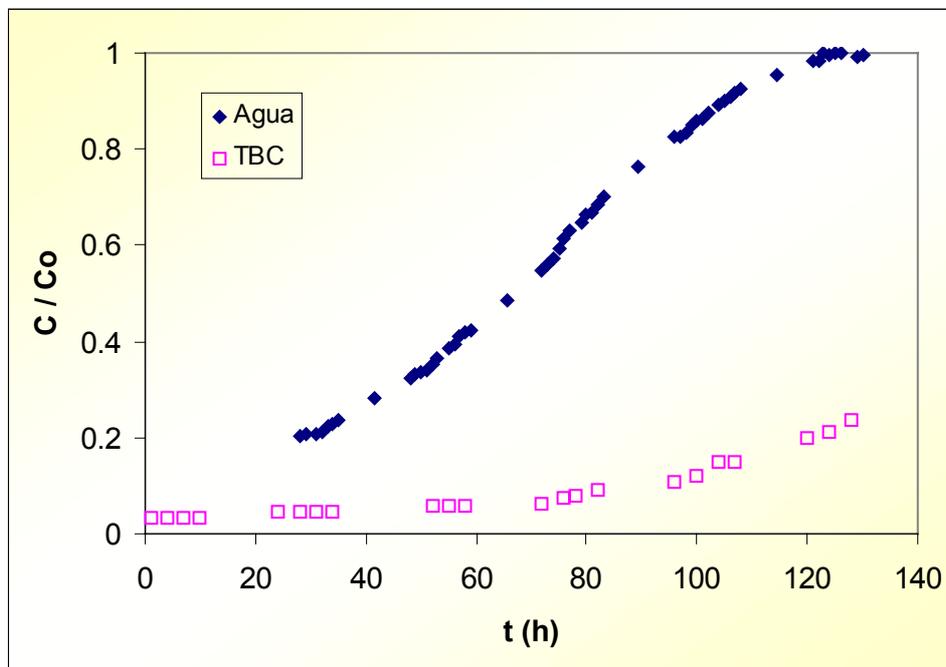


Figura 4.11. Curvas de ruptura para el agua y el TBC. Lecho 3  $Q = 1$  l/h

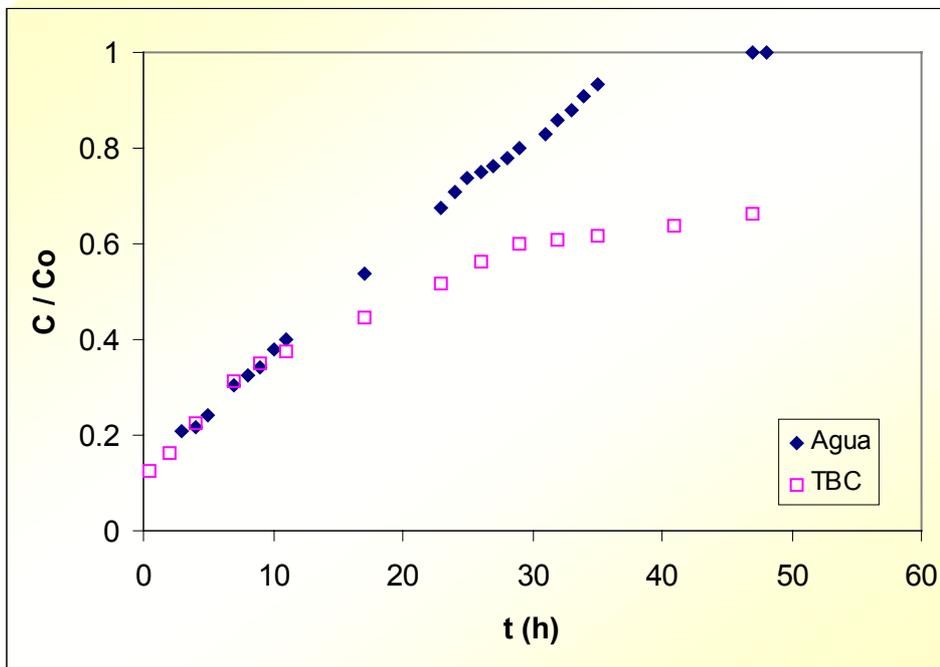


Figura 4.12. Curvas de ruptura para el agua y el TBC. Lecho 2  $Q = 2$  l/h

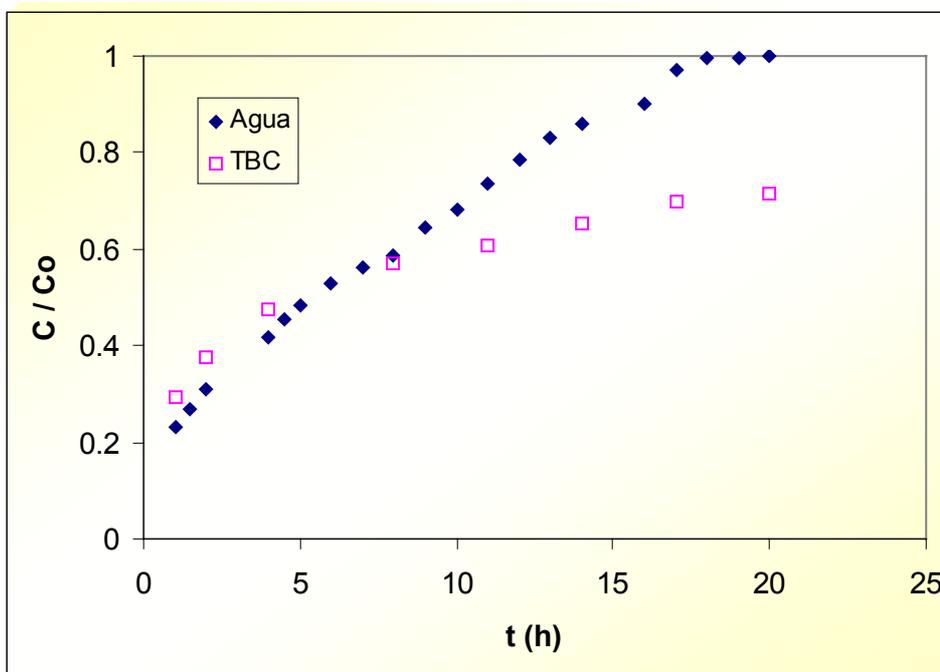
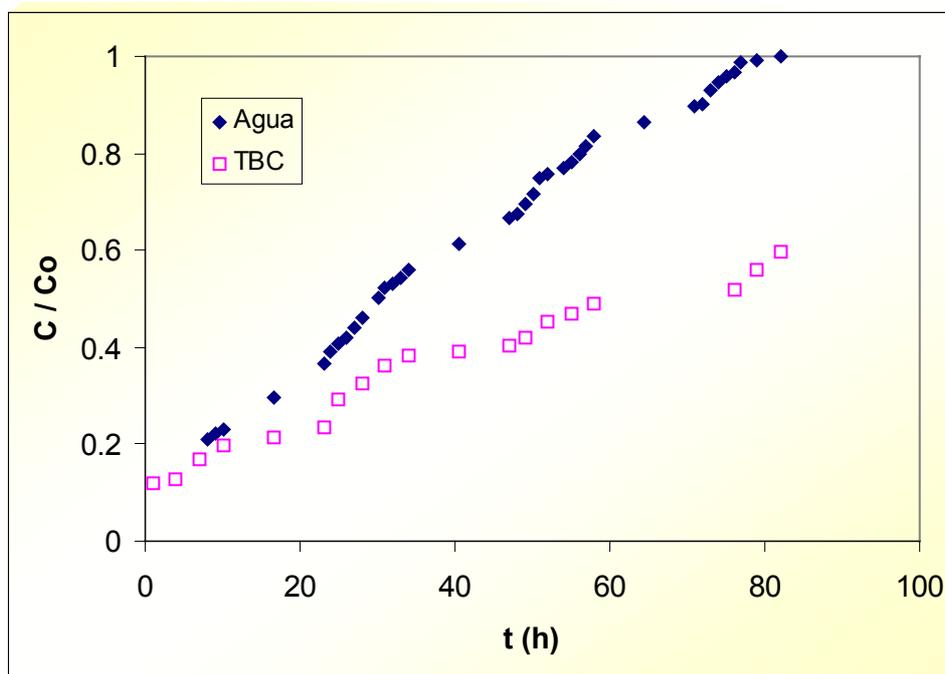


Figura 4.13. Curvas de ruptura para el agua y el TBC. Lecho 1  $Q = 2$  l/h



**Figura 4.14** Curvas de ruptura para el agua y TBC para Lecho 1  $Q = 0,5$  l/h

De las Figuras 4.10 a 4.14 puede concluirse que la columna se satura antes de agua que de TBC; luego el agua es el compuesto que limita el tiempo de utilización de la alúmina en el caso de la purificación de estireno previa a la reacción de polimerización. Así, desde el punto de vista de operación a escala industrial, el seguimiento de la concentración de agua en el estireno a la salida de las columnas de adsorción garantiza que el estireno también está saliendo con una cantidad admisible de inhibidor.

Por otro lado, la molécula de TBC presenta dos grupos  $-OH$  y es adsorbida por la alúmina más fuertemente que el agua. De hecho, la alúmina no puede regenerarse en el caso de haber adsorbido TBC a temperaturas por debajo de su temperatura de descomposición (UOP, 2000). Esto conlleva la imposibilidad de regenerar la alúmina empleada en este proceso y la consecuente necesidad de rellenar las columnas con alúmina nueva cada vez que dejan de ser operativas. Como la alúmina presenta una mayor capacidad para adsorber TBC que agua, existiría la posibilidad de tratar de regenerar varias veces el lecho de alúmina para

que el desecante recupere su capacidad de adsorber agua hasta que llegara a estar saturado de TBC. Esto podría disminuir los costes derivados de los continuos cambios de alúmina; pero por otro lado habría que estimar los costes en equipos y energía que supondría dicha alternativa. Algunas de las razones que desaconsejan esta última opción son las siguientes:

- El estireno es un material que presenta importantes riesgos para la salud humana y riesgos en cuanto a seguridad laboral, como se muestra en el Anexo 2, por lo que se trata de limitar al máximo su manipulación y la posible creación de una corriente adicional de gas saturado de estireno sería una importante corriente residual a gestionar.
- Someter al estireno a elevada temperatura puede ocasionar su polimerización, lo que es del todo indeseado.

#### 4.3.2. RESULTADOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO

En la instalación de planta piloto descrita en el apartado de Metodología Experimental se han realizado diversos experimentos de adsorción.

Como ya se había observado en la experimentación a escala de laboratorio, la obtención de una curva de ruptura completa para el caso del TBC supone más horas que para el caso del agua, con el consecuente consumo de estireno, como se ha mostrado en la Tabla 2.13. Por otro lado, las muestras recogidas en la planta piloto situada en la factoría industrial de la empresa Dynasol Elastómeros en Gajano (Cantabria) han sido analizadas en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, con los mismos equipos que se emplearon para medir las muestras obtenidas en los experimentos realizados a escala de laboratorio. En este trabajo se recogen los resultados del experimento nº 5, último de los realizados con un caudal de alimentación de 12 l/h, que fue al que se le dedicó un seguimiento más completo. Sólo este experimento supuso un consumo de unos 3.300 l de estireno.

En este caso, el método de medida para el TBC ha sido el mismo que se había empleado en el laboratorio.

La Figura 4.15 muestra la curva de ruptura obtenida.

La Figura 4.16 muestra la cantidad de TBC adsorbida en el sólido en función del tiempo para el experimento realizado en planta piloto. El valor máximo alcanzado se acerca a 0,006 g de TBC por g de alúmina, valor que de nuevo coincide con el obtenido en el laboratorio tanto en la isoterma de adsorción como en las curvas de ruptura, como era de esperar.

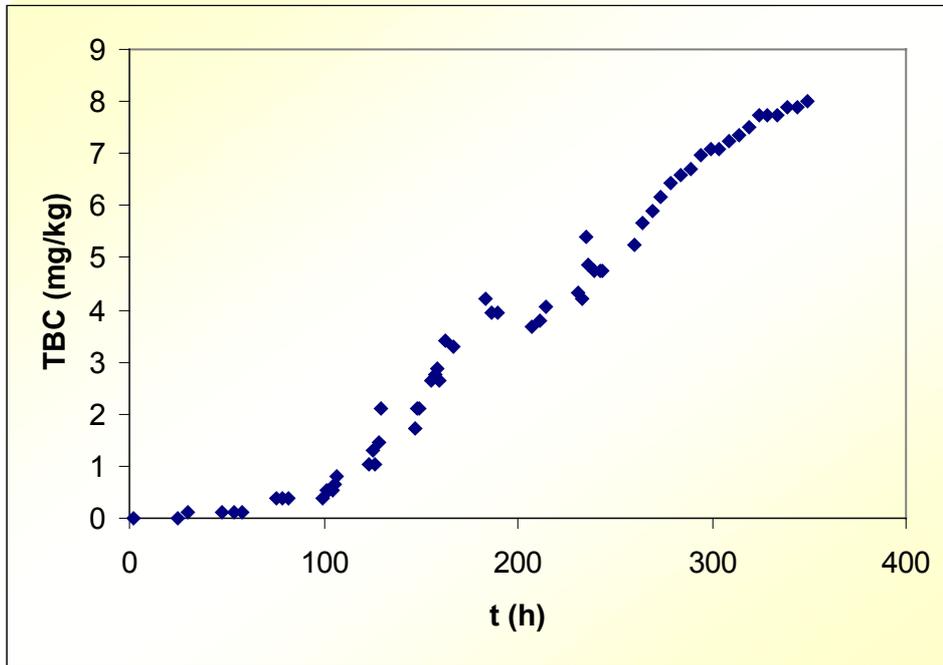


Figura 4.15. Curva de ruptura para el TBC en planta piloto.  $Q = 12$  l/h

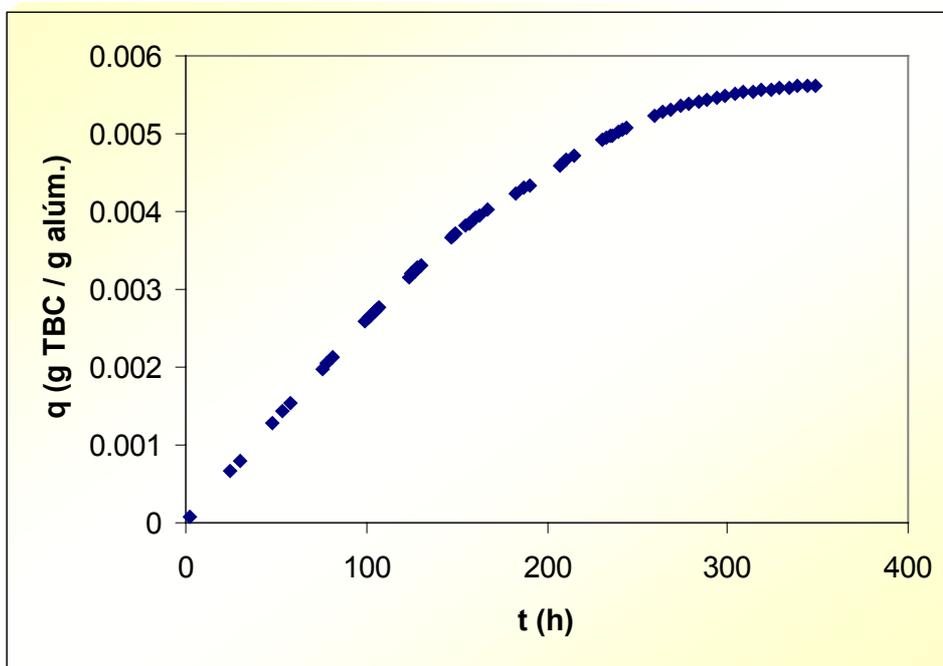
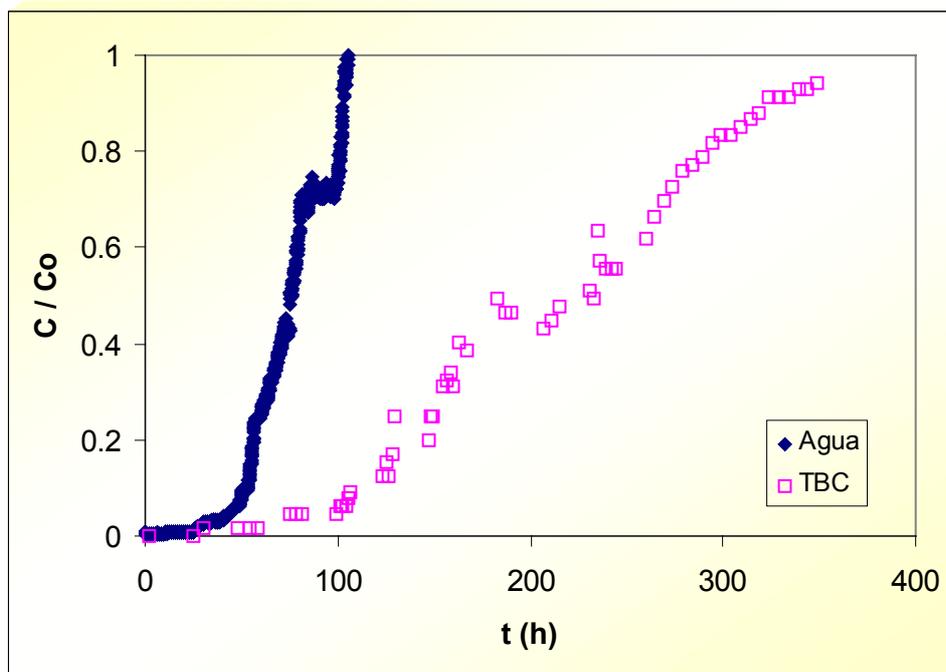


Figura 4.16. Cantidad de TBC acumulada en la alúmina.

Como ya se ha mencionado, la columna de alúmina se satura antes de agua que de TBC, lo que experimentalmente supone una mayor duración de las curvas de ruptura para el TBC frente a las del agua. La Figura 4.17 ilustra esta cuestión para el caso de la experimentación en planta piloto.



**Figura 4.17. Curvas de ruptura para el caudal de 12 l/h**

A parte de la observación de que el lecho de alúmina se satura antes de agua que de TBC en la Figura 4.17 se puede observar que la zona de transferencia de materia es diferente para ambos compuestos, siendo más amplia para el caso del TBC. Esto supone un valor para la resistencia a la transferencia de materia diferente en cada caso, como era de esperar dadas las diferentes características físicas de cada uno de los compuestos, teniendo que ser mayor para el caso del TBC.

## **4.4. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO Y OBTENCIÓN DE PARÁMETROS**

### **4.4.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MODELO**

Para describir el proceso de adsorción de TBC disuelto en estireno en alúmina se ha empleado el mismo modelo que se ha descrito en el apartado 3.4.1 para describir el proceso de adsorción del agua, conocido como “single porosity model”, del que a continuación se destacan las ecuaciones básicas.

- Balance de materia al soluto:

$$\varepsilon_e \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon_e \frac{\partial (u \cdot C_i)}{\partial z} = \varepsilon_e (E + D_m) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (3.12)$$

- Transferencia de materia a través de la película de estireno:

$$\rho_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_m \cdot a_p [C_i - C_i^*] \quad (3.14)$$

- Condiciones iniciales: (3.15)

$$C(z, 0) = C_0$$

$$q(z, 0) = q^*(C_0)$$

- Condiciones de contorno para  $t > 0$ : (3.16)

$$\text{En } z = 0, \quad C = C_0$$

$$\text{En } z = L, \quad \partial C / \partial z = 0$$

De un modo análogo al caso del agua, será necesario evaluar los parámetros que conforman este modelo para el caso del nuevo sistema TBC en estireno-alúmina.

#### 4.4.2. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO

Los parámetros necesarios para definir completamente el modelo son:

- Difusividad molecular,  $D_m$
- Coeficiente de dispersión axial,  $E$
- Coeficiente global de transferencia de materia,  $K_m$
- Coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida,  $K_f$
- Difusividad en los poros,  $D_p$

##### 4.4.2.1. DIFUSIVIDAD MOLECULAR

Para obtener la difusividad molecular del sistema TBC-estireno se puede emplear la ecuación de Wilke-Chang (1965) (Alvarez et al., 1982; Geankoplis, 1993; Skelland, 1974).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\Psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_{AB} \nu_{bA}^{0,6}} \quad (4.2)$$

Donde:

$D_{AB}$  se refiere a la difusividad del soluto A en el disolvente B ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\Psi_B$  es un parámetro de asociación para el disolvente. Su valor es 1,0 para el caso de disolventes no asociados (Reid et al., 1987).

$M_B$  es el peso molecular del disolvente B (g/mol). Su valor para el estireno es de 104 g/mol.

$T$  es la temperatura (K)

$\mu_{AB}$  es la viscosidad (centipoises). El valor del estireno a 10 °C es de 0,87 cp (Reid et al., 1987).

$V_{bA}$  es el volumen molar del soluto A a su temperatura normal de ebullición ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

En este caso, el parámetro  $V_{bA}$  no se encuentra tabulado para el TBC. Su obtención se basará en el Método de los Volúmenes Aditivos de Le Bas (1915) (Geankoplis, 1993). Dada la estructura de la molécula de TBC, descrita en el capítulo del Método Experimental, el volumen molar se obtendrá según la siguiente ecuación:

$$V_{bA} = \underbrace{(10 \times 14,8)}_C + \underbrace{(14 \times 3,7)}_H + \underbrace{(2 \times 7,4)}_O - \underbrace{15}_{\text{Anillo}} = 199,6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (4.3)$$

Así, el valor de la difusividad de TBC en estireno a 10 °C ha sido de:

$$D_{\text{TBC}} = 1,02 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Comparando el valor obtenido para el TBC con el valor obtenido en el caso del agua ( $D_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) la difusividad del TBC en estireno es menor; como era de esperar, dado el mayor tamaño de la molécula.

#### 4.4.2.2. COEFICIENTE DE DISPERSIÓN AXIAL

Este parámetro depende de:

- las propiedades físicas del fluido
- la velocidad del fluido y
- tipo de lecho (tamaño de partícula y porosidad externa).

Como estas condiciones no varían ya sea el soluto agua o TBC, para unas mismas condiciones experimentales la dispersión axial tendrá el mismo valor que para el caso de que el soluto sea agua. Estos valores se han recogido en la Tabla 3.9.

#### 4.4.2.3. COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Dentro del modelo descrito en el capítulo anterior, en la ecuación (3.14) aparece el coeficiente global de transferencia de materia. Si se expresa como combinación de las resistencias individuales a la transferencia de materia en la película líquida y en los poros aparece como se muestra en la ecuación (3.18).

$$K_m \cdot a_p = \frac{1}{\frac{R_p}{3K_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p}} \quad (3.18)$$

Este parámetro si varía al cambiar de soluto, ya que variarán los términos referentes a las resistencias a la transferencia de materia tanto en la película líquida como en los poros. Una vez sean obtenidos todos los parámetros que describen las distintas resistencias se mostrará el valor de este parámetro global.

#### 4.4.2.4. COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA FASE LÍQUIDA

Como ya se ha mencionado, para evaluar la velocidad de la transferencia de materia es conveniente emplear un coeficiente de transferencia de materia,  $K_f$ .

El número adimensional apropiado para caracterizar este tipo de transferencia de materia es el número de Sherwood, que se define según la expresión (3.21):

$$Sh = \frac{K_f \cdot d_p}{D_m} \quad (3.21)$$

Dentro de esta expresión interviene el término de la difusividad molecular, que ya ha sido calculada para el caso del nuevo soluto. Como es de esperar, la difusividad del soluto en el líquido ha de influir en la resistencia en la película líquida, porque es una etapa previa en el proceso de transferencia de materia al tener que difundir el soluto en el líquido dentro de la película líquida antes de llegar a la superficie del sólido.

Este número adimensional de Sherwood puede de nuevo ser obtenido mediante diferentes correlaciones experimentales que aparecen en la bibliografía como las que se han mostrado en la Tabla 3.10. En el caso del TBC se ha empleado la misma correlación que se empleó en el caso del agua, la correlación de Wilson y Geankoplis (1966).

#### 4.4.2.5. DIFUSIVIDAD EN LOS POROS

La obtención de este parámetro se ha conseguido procurando el mejor ajuste de los datos simulados a los datos experimentales obtenidos a escala de laboratorio para las curvas de ruptura de TBC, de un modo análogo a lo que se hizo en el caso del agua. La estimación se ha llevado a cabo con el programa gPROMS, siendo ejecutado junto con la herramienta específica para estimación gEST. La Figura 4.18 muestra un diagrama del procedimiento que emplea este programa para proporcionar el valor óptimo del parámetro que más se ajuste a los datos experimentales que se le proponen.

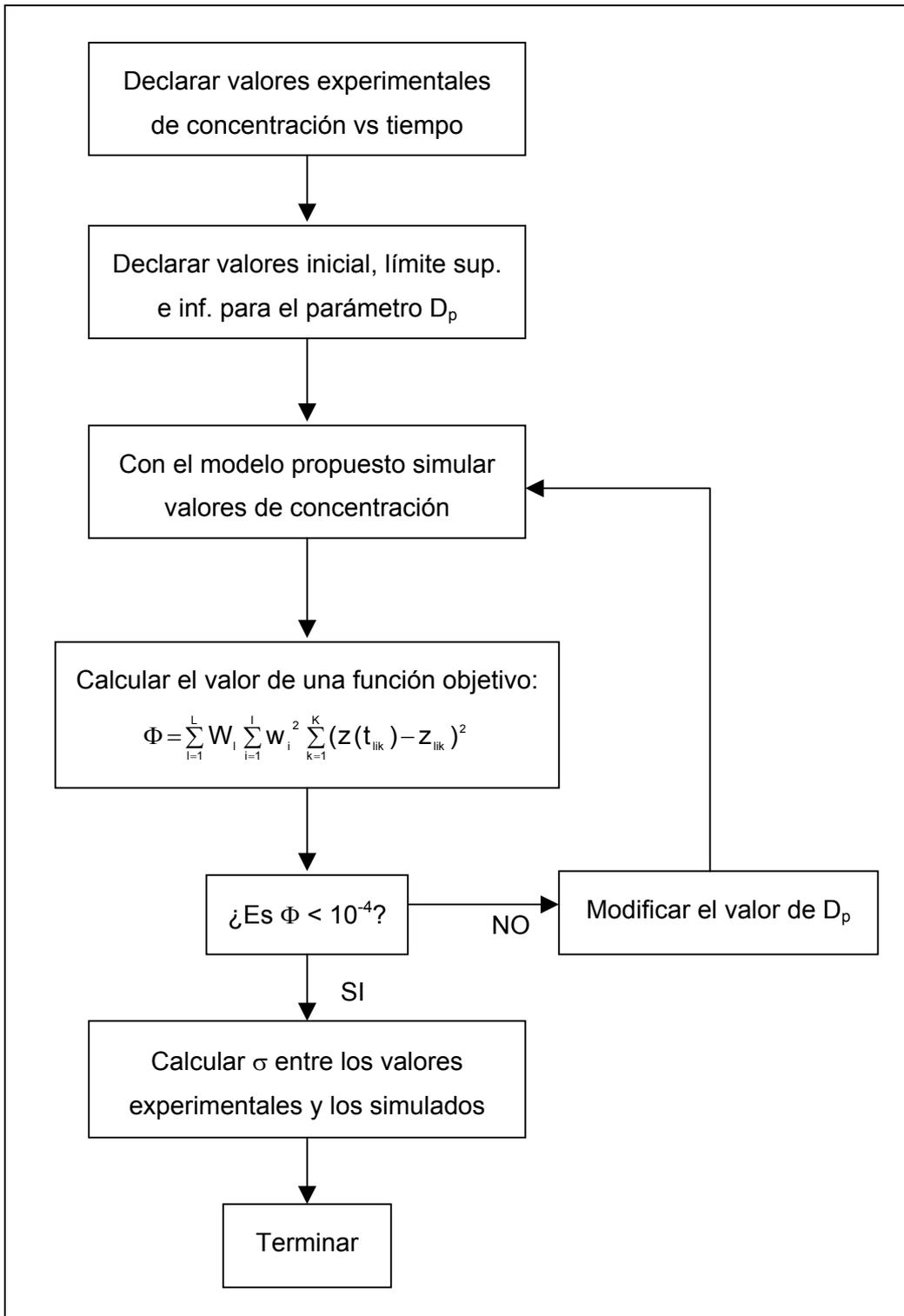


Figura 4.18. Diagrama del proceso de estimación de parámetros

## **4.5. ANÁLISIS DEL CAMBIO DE ESCALA: VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO**

En este apartado van a presentarse tanto los resultados experimentales como los simulados para la adsorción de TBC disuelto en estireno en alúmina en las diferentes escalas.

En el caso de la experimentación a escala de laboratorio se han tomado cinco condiciones experimentales representativas. Estos resultados experimentales junto con el modelo seleccionado, se emplearán para estimar el coeficiente de difusividad en los poros para el sistema TBC-alúmina.

En el caso de la planta piloto se ha obtenido una curva de ruptura para el TBC que alcanza alrededor del 90 % de la concentración inicial a la salida y se presentará frente a la curva simulada para esas mismas condiciones y con los parámetros definidos previamente, incluido la difusividad en los poros estimada a partir de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio.

La comparación de la curva simulada por el modelo frente a los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto podrá confirmar la validez del modelo para predecir resultados a distintas escalas. Así, finalmente se realizarán varias simulaciones del proceso que actualmente está operativo a escala industrial.

### **4.5.1. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE LABORATORIO**

De un modo análogo al proceso realizado para la adsorción de agua que se ha presentado en el capítulo anterior, en el estimador de parámetros gEST desarrollado por *Process Systems Enterprise Ltd.* se han introducido los siguientes archivos:

1. Programa con el modelo y los parámetros derivados de expresiones matemáticas, que incluye la expresión de la isoterma de adsorción obtenida experimentalmente.
2. Archivos con los resultados experimentales a escala de laboratorio.

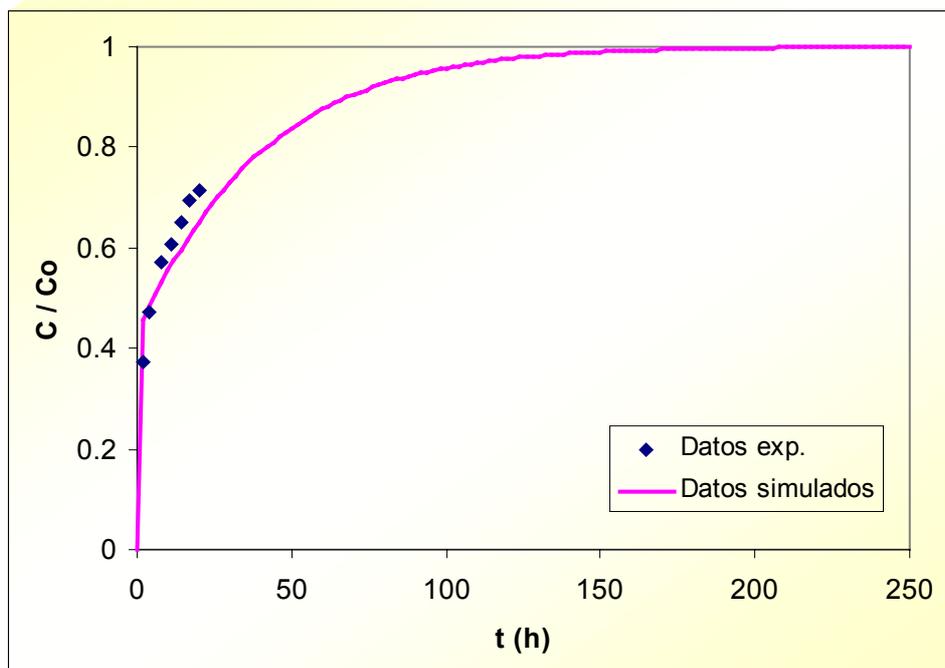
3. Programa con la instrucción de obtener simulaciones de los datos experimentales estimando el valor del parámetro de la difusividad en los poros con el criterio de la mínima desviación estándar ponderada.

Con estos datos y según el proceso que se describe en el diagrama de la Figura 4.18 se llegó a un valor de difusividad en los poros de

$$D_p = 3,961 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Con una desviación de 0,77 mg/kg.

Las Figuras 4.19 a 4.22 muestran los datos experimentales frente a los simulados con el modelo y parámetros obtenidos.



**Figura 4.19. Curva de ruptura experimental y simulada para Lecho 1 Q = 2 l/h**

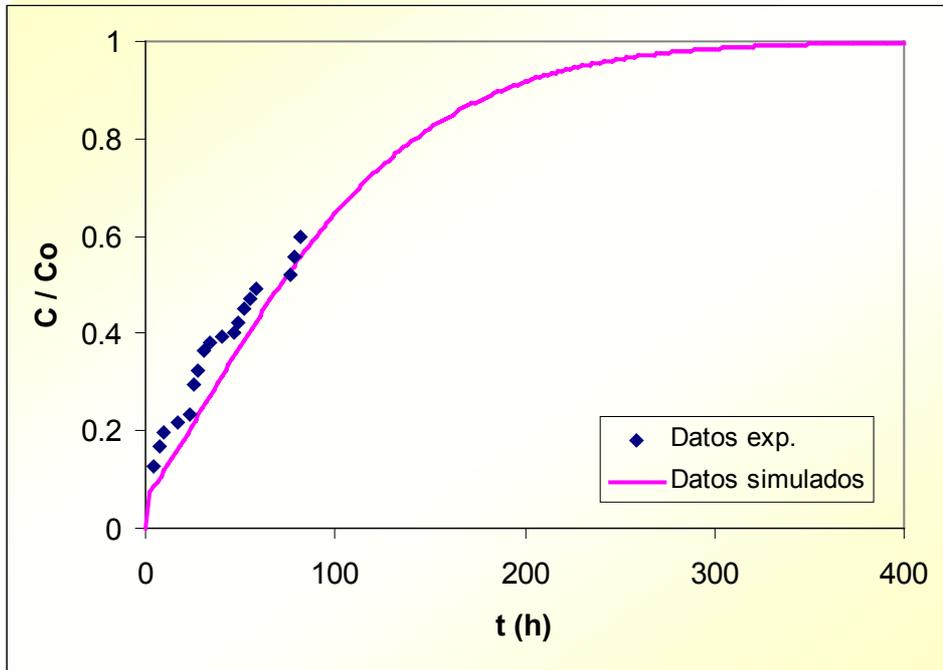


Figura 4.20. Curva de ruptura experimental y simulada para Lecho 1  $Q = 0,5$  l/h

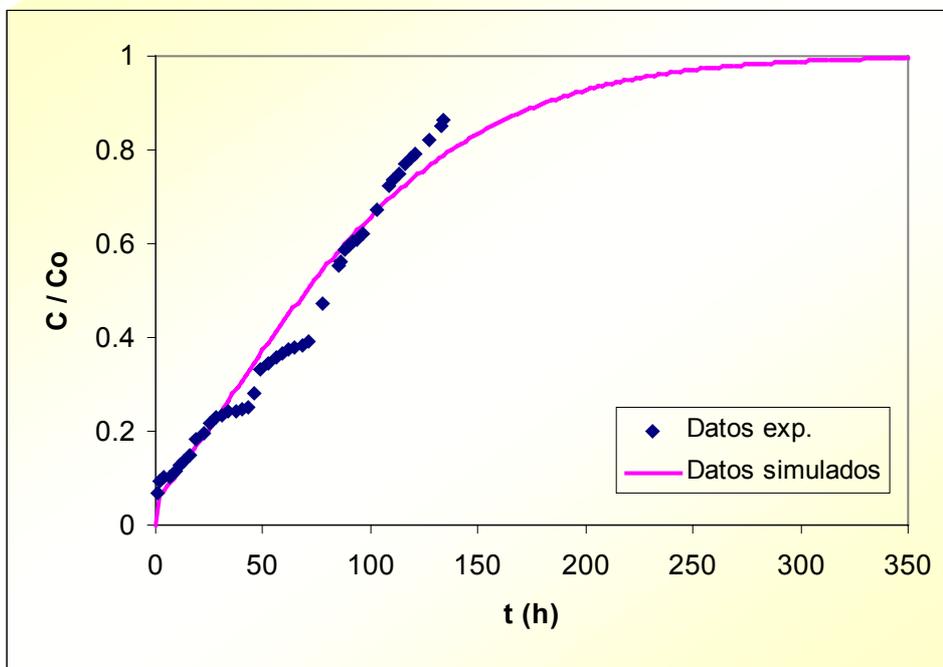
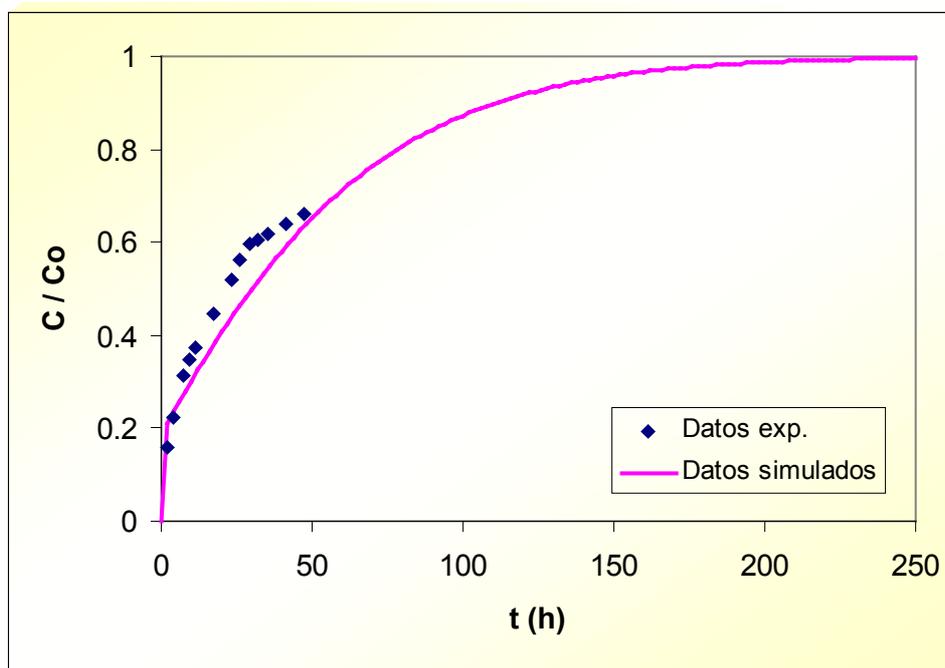


Figura 4.21. Curva de ruptura experimental y simulada para Lecho 2  $Q = 1$  l/h



**Figura 4.22. Curva de ruptura experimental y simulada para Lecho 2  $Q = 2 \text{ l/h}$**

En las figuras anteriores se han mostrado las curvas de ruptura simuladas completas, es decir, hasta que la concentración de TBC a la salida es igual a la de la entrada y se ha alcanzado la saturación de la columna, aunque los puntos experimentales no abarquen todo ese intervalo, dada la elevada duración de los experimentos y el elevado consumo de estireno que hubiera supuesto haber obtenido todas estas curvas completas. Aún así, puede observarse que las curvas simuladas coinciden bastante bien con los puntos experimentales existentes.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de las distintas resistencias para las curvas mostradas en las Figuras anteriores.

**Tabla 4.2. Valor de la resistencia a la transferencia de materia para las distintas condiciones experimentales**

	$\frac{1}{k_f \cdot a_p}$ (s)	$\frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$\frac{1}{k_f \cdot a_p} + \frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$k_m \cdot a_p$ (s <sup>-1</sup> )
Lecho 1 Q = 0,50 l/h	56,58	90,91 (61,64 %)	147,49	$6,78 \times 10^{-3}$
Lecho 1 Q = 1,98 l/h	35,92	90,91 (71,68 %)	126,83	$7,88 \times 10^{-3}$
Lecho 2 Q = 1,02 l/h	44,77	90,91 (67,00 %)	135,67	$7,37 \times 10^{-3}$
Lecho 2 Q = 1,98 l/h	35,92	90,91 (71,68 %)	126,83	$7,88 \times 10^{-3}$

La Tabla 4.3 muestra la relación entre ambas resistencias en función del número de Biot definido según las ecuaciones (3.19) o (3.20).

**Tabla 4.3. Valores del número de Biot para las distintas condiciones experimentales en el laboratorio**

EXP. N°	$u_s$ (m/s)	$K_f$ (m/s)	Bi
1, 2, 3	$3,35 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-5}$	3,38
4,5	$6,51 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-5}$	4,21
6	$1,66 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-5}$	2,67

A la vista de estos resultados y si los comparamos con la tabla análoga para el caso de la adsorción del agua (Tabla 3.12) se puede observar que en el caso de la adsorción de TBC el coeficiente global de transferencia de materia es aproximadamente 1,5 veces menor. Esta comparación se muestra en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4. Comparación de valores de coeficientes de transferencia de materia para la adsorción de agua y de TBC**

Caudal (l/h)	$k_m \cdot a_p$ ( $s^{-1}$ ) Agua	$k_m \cdot a_p$ ( $s^{-1}$ ) TBC	$k_m \cdot a_p$ (Agua / TBC)
0,50	$1,03 \times 10^{-2}$	$6,78 \times 10^{-3}$	1,52
1,02	$1,12 \times 10^{-2}$	$7,37 \times 10^{-3}$	1,52
1,98	$1,20 \times 10^{-2}$	$7,88 \times 10^{-3}$	1,52

Como era previsible en vista de la comparación de las curvas de ruptura para los diferentes solutos, agua y TBC, se puede observar que el coeficiente de transferencia de materia es mayor para el caso del agua; luego la resistencia a la transferencia de materia es mayor en el caso del TBC.

Una vez conocidos los coeficientes de difusividad en los poros para ambos solutos,  $D_p$ , estos resultados eran previsible ya que aunque la resistencia a la transferencia de materia en la película líquida para el caso del TBC ya es ligeramente superior a la del agua debido a la influencia de la diferente difusividad de cada soluto en el estireno y en el caso del coeficiente de difusividad en los poros existe una diferencia de:

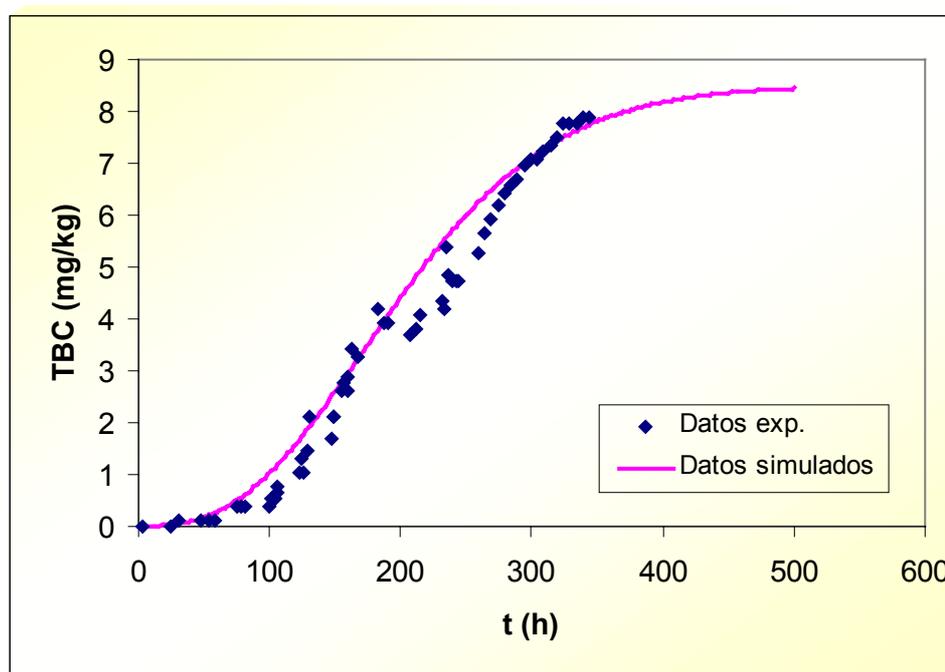
$$\frac{D_p(\text{agua})}{D_p(\text{TBC})} = \frac{6,101 \times 10^{-9}}{3,961 \times 10^{-9}} = 1,54$$

Los valores que se muestran en la Tabla 4.2 para la resistencia a la transferencia de materia, siguen estando dentro de los rangos que aparecen en la

bibliografía y que ya han sido detallados en el capítulo anterior (Basmadjian, 1984; McKay y Bino, 1985; Joshi y Fair, 1988). Chantong y Massoth (1983) estudiaron la adsorción de varios compuestos aromáticos disueltos en ciclohexano en alúmina y obtuvieron valores de  $D_p$  a partir de  $4,30 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , valor muy próximo al obtenido para el caso del TBC en el presente trabajo.

#### 4.5.2. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE PLANTA PILOTO

Una vez obtenidos todos los parámetros del modelo, teniendo en cuenta los resultados experimentales a escala de laboratorio, se tratará de comprobar la reproducibilidad de resultados de la adsorción de TBC en alúmina para el modelo a escala de planta piloto. Así, se ha realizado la simulación del proceso en las condiciones de trabajo a escala de planta piloto previamente descritas y a continuación, se ha llevado a cabo el experimento en la planta piloto.



**Figura 4.23. Curva de ruptura experimental y simulada para las condiciones de la planta piloto.**

La Figura 4.23 muestra la curva de ruptura simulada con el modelo propuesto junto con los resultados obtenidos experimentalmente en planta piloto.

Como puede observarse en la Figura anterior la curva simulada coincide con los puntos obtenidos experimentalmente, lo que corrobora la validez del modelo y de los parámetros obtenidos.

De igual modo que en los casos anteriores, en la Tabla 4.5 se muestran los distintos valores de las resistencias que conforman el modelo, así como el porcentaje respecto de la resistencia total que supone la resistencia en los poros y en la Tabla 4.6 se muestra el valor del número de Biot.

**Tabla 4.5. Valores de las distintas resistencias a la transferencia de materia**

	$\frac{1}{k_f \cdot a_p}$ (s)	$\frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$\frac{1}{k_f \cdot a_p} + \frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$k_m \cdot a_p$ (s <sup>-1</sup> )
Q = 12 l/h	35,06	90,91	125,96	7,94 x 10 <sup>-3</sup>
		(72,17 %)		

**Tabla 4.6. Valor del número de Biot para las condiciones experimentales en la planta piloto**

Caudal (l/h)	u <sub>s</sub> (m/s)	K <sub>f</sub> (m/s)	Bi
12	6,99 x 10 <sup>-4</sup>	1,66 x 10 <sup>-5</sup>	4,31

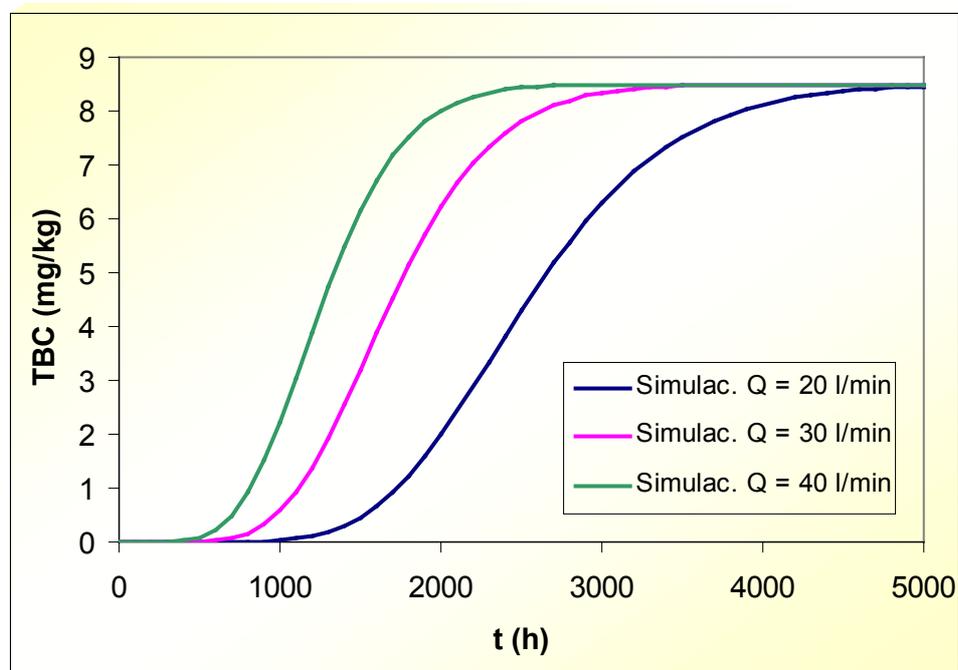
Se observa que sigue manteniéndose que la mayor parte de la resistencia a la transferencia de materia, concretamente alrededor del 70 %, continua residiendo en los poros de la partícula. Y como las condiciones de trabajo a ambas escalas son equivalentes, se sigue obteniendo un coeficiente de transferencia de materia global semejante.

### 4.5.3. DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA A ESCALA INDUSTRIAL

En el trabajo habitual en la planta industrial que tiene funcionando este sistema de purificación de estireno mediante adsorción en alúmina nunca se ha llevado a cabo medida alguna de la concentración de TBC a la salida de las columnas, por lo que resulta imposible comparar las simulaciones realizadas con el modelo y los parámetros obtenidos a escala industrial.

Es aquí donde encontramos una utilidad real para este modelo ya que, una vez que se ha comprobado su validez a escala de laboratorio y a escala de planta piloto se puede emplear para predecir el proceso de adsorción a escala industrial.

Según las dimensiones de las columnas industriales ya presentadas y sus condiciones de operación en la planta industrial, se ha procedido a realizar distintas simulaciones del proceso de adsorción de TBC disuelto en estireno en alúmina para el rango de caudales de trabajo de la planta piloto. Estas curvas se muestran en la Figura 4.24.



**Figura 4.24. Simulaciones del proceso de adsorción de TBC en alúmina a escala industrial**

De esta figura se puede deducir que para las condiciones de trabajo habituales de un caudal de alimentación de 30 l/min la columna puede estar en funcionamiento, por ejemplo 1000 h sin que la concentración de TBC a la salida sea superior a 0,57 mg/kg, o que si se trabaja con un caudal de 20 l/min se puede mantener funcionando la columna más de 1100 h y el estireno seguirá saliendo prácticamente con 0 mg/kg de TBC. Este tipo de datos serán útiles a la hora de optimizar el funcionamiento de la columna de adsorción.

Al igual que en los casos anteriores, en la Tabla 4.7 se muestran los valores de las distintas resistencias a la transferencia de materia para el caso de la planta industrial y en la Tabla 4.8 el valor del número de Biot para el caudal medio de operación.

**Tabla 4.7. Valores de las distintas resistencias a la transferencia de materia**

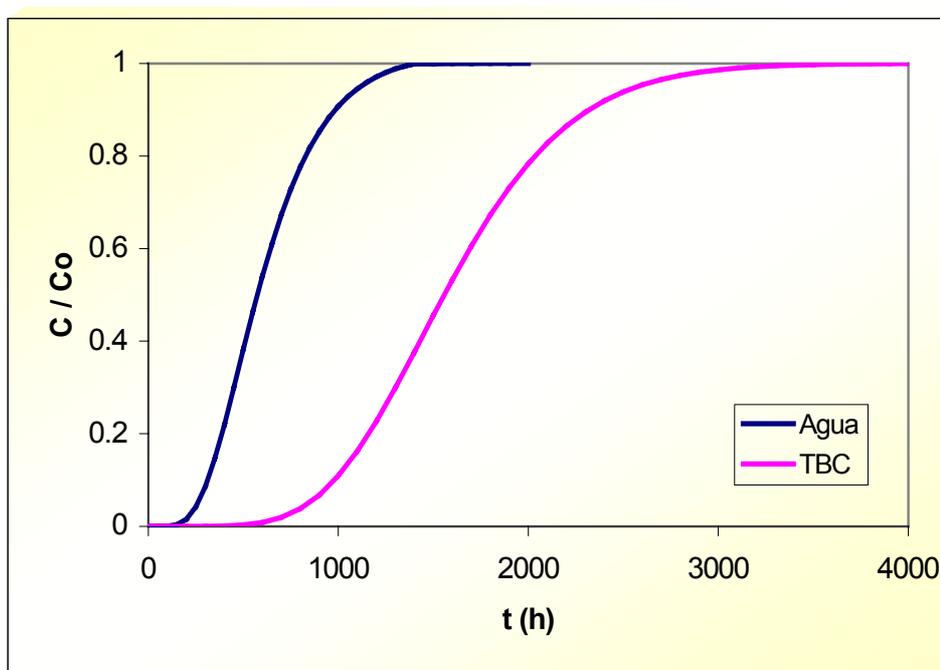
	$\frac{1}{k_f \cdot a_p}$ (s)	$\frac{R_p^2}{15 \cdot \epsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$\frac{1}{k_f \cdot a_p} + \frac{R_p^2}{15 \cdot \epsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$k_m \cdot a_p$ (s <sup>-1</sup> )
Q = 1800 l/h	40,85	90,91	131,76	7,59 x 10 <sup>-3</sup>
		(69,00 %)		

**Tabla 4.8. Valor del número de Biot para las condiciones experimentales en la planta industrial**

Caudal (l/h)	$u_s$ (m/s)	$K_f$ (m/s)	Bi
1800	4,42 x 10 <sup>-4</sup>	1,43 x 10 <sup>-5</sup>	3,71

Nuevamente se observa que el mayor porcentaje de resistencia a la transferencia de materia se encuentra en los poros y el valor del coeficiente global de transferencia de materia es 1,52 veces inferior a valor que tenía en el caso de la adsorción de agua.

En la Figura 4.25 se muestra la simulación de las curvas de ruptura tanto para el agua como para el TBC para unas condiciones de trabajo habituales a escala industrial.



**Figura 4.25. Simulaciones del proceso de adsorción de agua y TBC sobre alúmina a escala industrial ( $Q = 30$  l/min)**

Comparando las simulaciones de los procesos de adsorción para ambos compuestos a escala industrial se puede observar que el compuesto que primero aparece a la salida de la columna es el agua; luego controlando que la concentración de agua a la salida de la columna se mantenga por debajo de un mínimo determinado, que suele considerarse alrededor de los 10 mg/kg, se podrá asegurar que el estireno sale sin TBC. En cualquier caso, disponer del modelo y los parámetros que caracterizan el sistema posibilita la realización de simulaciones del proceso industrial variando alguna de las condiciones de trabajo lo que es de gran utilidad para optimizar el proceso o evaluar su rendimiento frente a posibles alternativas tecnológicas.