

ANEXOS

ANEXO 1.

**FICHEROS DE SIMULACIÓN Y
ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS**

```
#-----#
# PROGRAMA "nombre.gPROMS"
# VÁLIDO PARA REALIZAR LA SIMULACIÓN DE LAS CURVAS DE RUPTURA
# NOTA: Diff_poros en cm2/seg
#-----#
```

DECLARE

TYPE

AREA	= 5E-2 : 1E-9 : 1E9	UNIT="m ² "
CONCENTRATION	= 1 : -1E30 : 1E30	UNIT="mg/kg"
VELOCITY	= 1 : 1E-9 : 1E9	UNIT="m/s"
FLOW	= 1E-6 : 1E-9 : 1E9	UNIT="m ³ /s"
NOTYPE	= 1.0 : -1E30 : 1E50	

STREAM

MAINSTREAM IS CONCENTRATION, FLOW

END

```
#-----#
```

MODEL COLUMNNA

PARAMETER

RADIUS,PI,Ee,Ep,Pp,Pf,DP,RP,VISC,DIFF AS REAL

DISTRIBUTION_DOMAIN

AXIAL AS (0:1)

VARIABLE

CONC	AS DISTRIBUTION (AXIAL) OF CONCENTRATION
CONC_EQ	AS DISTRIBUTION (AXIAL) OF CONCENTRATION
Q	AS DISTRIBUTION (AXIAL) OF CONCENTRATION
VELOC_SUPERF	AS VELOCITY
VELOC_INTERS	AS VELOCITY
CONC_SALIDA	AS CONCENTRATION
CONC_FEED	AS CONCENTRATION
CONC_ADIM	AS CONCENTRATION
CAUDAL	AS FLOW
AREA_FLUJO	AS AREA
AP	AS AREA # Area interfacial
KM	AS NOTYPE # Coeficiente de transporte de materia
KF	AS NOTYPE # Coef. de transporte en la película líq.
DPOROS	AS NOTYPE # Coef. de difusividad en los poros
#UU	AS NOTYPE
REYNOLDS	AS NOTYPE
SCHMIDT	AS NOTYPE
SH	AS NOTYPE

```

DISPERSION      AS NOTYPE
LENGTH          AS NOTYPE

STREAM

  INLET : CONC_FEED, CAUDAL AS MAINSTREAM
  OULET : CONC_SALIDA, CAUDAL AS MAINSTREAM

BOUNDARY

# Condiciones de entrada a z=0 y condiciones de salida z=1
  CONC(0)= CONC_FEED;
  CONC(1)=CONC_SALIDA;

EQUATION

  # Balance de materia
  FOR Z:=0|+ TO 1 DO
    Ee*$CONC(Z)+VELOC_SUPERF/LENGTH*PARTIAL(CONC(Z),AXI
AL) +Pp/Pf*1E6*(1-Ee)*$Q(Z)=
      Ee*DISPERSION*PARTIAL(PARTIAL(CONC(Z),AXIAL),AXIAL);
  END

  # Isoterma de adsorción
  FOR Z:=0 TO 1 DO
    Q(Z)=2.418e-4*CONC_EQ(Z); # Isoterma exp. Agua T = 10°C
    #Q(Z)=6.424e-4*CONC_EQ(Z); # Isoterma exp. TBC T = 10°C
  END

  # Transporte de materia
  FOR Z:=0 TO 1 DO
    KM*AP*(CONC(Z)-CONC_EQ(Z))=Pp/Pf*1E6*(1-Ee)*$Q(Z);
  END

  # Definición de la resistencia al transporte de materia
  KM*AP=(1/(KF*AP)+RP^2/(15*EP*DPOROS*1E-4))^(1);
  # Definición de números adimensionales
  REYNOLDS=Pf*VELOC_SUPERF*DP/VISC;
  SCHMIDT=VISC/Pf/DIFF;
  SH=KF*DP/DIFF;
  # Correlación para el cálculo de Kf (Wilson-Geankoplis)
  (SH)=1.09/Ee*ABS(SCHMIDT)^(1/3)*ABS(REYNOLDS)^(1/3);

  # Otras relaciones matemáticas
  AREA_FLUJO=PI*RADIUS^2;
  VELOC_SUPERF=CAUDAL/AREA_FLUJO;
  VELOC_INTERS=VELOC_SUPERF/Ee;
  AP=6/DP; # Superficie especifica de una esfera
  #UU=KM*AP;
  CONC_ADIM=CONC_SALIDA/CONC_FEED;
  (DISPERSION*Ee)/(VELOC_SUPERF*DP)=1.75; # Fig. Levenspiel

END

#-----#

```

PROCESS ADSORCION

```

UNIT PLANT          AS COLUMNNA
# MONITOR
#   PLANT.CONC_SALIDA.CONC_ADIM;
SET
  WITHIN PLANT DO
    RADIUS          := 16.4E-3;  # Radio interno de columna laboratorio
    #RADIUS         := 0.0389;  # Radio interno de la columna p. piloto
    #RADIUS         := 0.60;    #Radio interno de la columna industrial
    PI              := 3.1415927;
    Ee              := 0.256;   # Porosidad externa
    Ep              := 0.567;   # Porosidad partícula
    Pp              := 1420;    # Densidad partícula
    Pf              := 911;     # Densidad del estireno a 10°C
    VISC            := 0.87E-3; # Viscosidad del estireno a 10°C
    DIFF            := 1.84E-9; # Difusividad de agua en estireno 10°C
    #DIFF           := 1.023E-9; # Difusividad de TBC en estireno a 10°C
    DP              := 3.5E-3;  # Diámetro de partícula
    RP              := 1.75E-3; # Radio de partícula
    AXIAL           := [BFDM,1,50];# Método numérico – nº divisiones
  END
ASSIGN
  WITHIN PLANT DO
    LENGTH          := 0.07;    # Longitud columna laboratorio
    #LENGTH         := 0.7;     # Longitud columna p. piloto
    #LENGTH         := 3.66;    # Longitud columna p. industrial
    CAUDAL          := 1.4E-7;  # Caudal laboratorio
    #CAUDAL         := 1.667E-6; # Caudal p. piloto 6 l/h
    #CAUDAL         := 3.333E-6; # Caudal p. piloto 12 l/h
    #CAUDAL         := 6.667E-4; # Cudal p. industrial
    #CONC_FEED      := 100;
    DPOROS          := 6.101E-5; # Estimado con datos exp. Agua
    #DPOROS        := 3.961E-5; # Estimado con datos exp. TBC
  END
INITIAL
# Condiciones iniciales
  WITHIN PLANT DO
    FOR Z:=0|+ TO 1 DO
      CONC(Z)=0;
    END
    FOR Z:=0 TO 1 DO
      Q(Z)=0;
    END
  END
END
{SOLUTIONPARAMETERS
GPLOT :=ON;
REPORTINGINTERVAL :=3600;

```

```
OUTPUTLEVEL :=2;}
#MAXINITERATIONS := 5000
#ABSOLUTEACCURACY := 1E-2
#RELATIVEACCURACY := 1E-2

    SCHEDULE

        CONTINUE FOR 9000000
END
#-----#

#-----#
# PROGRAMA "PROCESO.gEST" VÁLIDO PARA REALIZAR LA ESTIMACIÓN
# DEL PARÁMETRO DESEADO.
#-----#

ESTIMATE
PLANT.DPOROS    # Parámetro a estimar
8E-5 1E-6 1     # Valores inicial y límites para la estimación

RUNS            # Archivos con los datos experimentales
COL1 1
COL2 1
COL3 1
COL4 1
COL5 1
COL6 1

#-----#
```

```
#-----#  
# ARCHIVOS DE DATOS EXPERIMENTALES "COLn.RUN" PARA EL AGUA #  
#-----#
```

```
# ARCHIVO COL1.RUN
```

```
DATA
```

```
PLANT.CONC_SALIDA 1
```

```
3600 23.36
```

```
7200 26.63
```

```
14400 33.37
```

```
18000 37.925
```

```
25200 46.795
```

```
32400 54.02
```

```
39600 57.56
```

```
46800 59.89
```

```
64800 67.85
```

```
82800 75.82
```

```
90000 79.38
```

```
97200 81.70
```

```
104400 83.315
```

```
111600 86.105
```

```
118800 89.62
```

```
126000 93.72
```

```
147600 96.46
```

```
169200 99.2
```

```
172800 100.0
```

```
176400 100.1
```

```
180000 100.1
```

```
183600 100.2
```

```
190800 99.9
```

```
198000 100.1
```

```
205200 99.94
```

```
208800 100.1
```

```
INTERVALS
```

```
1
```

```
208800
```

```
PIECEWISE-CONSTANT
```

```
PLANT.CAUDAL
```

```
2.83E-7
```

```
PIECEWISE-CONSTANT
```

```
PLANT.CONC_FEED
```

```
100
```

```
PIECEWISE-CONSTANT
```

```
PLANT.LENGTH
```

```
0.07
```

```
#-----#
```

ARCHIVO COL2.RUN

DATA

PLANT.CONC_SALIDA 1

32400 29.602
36000 30.828
39600 28.967
43200 31.735
46800 33.529
50400 34.932
57600 38.608
61200 41.645
64800 44.731
68400 46.903
72000 49.802
75600 51.606
79200 54.261
82800 57.702
90000 63.758
93600 69.381
97200 70.081
100800 74.876
108000 79.810
115200 82.282
118800 85.707
122400 94.580
147600 107.753
169200 120.927
172800 127.426
201600 128.679
205200 132.939
212400 136.209
216000 137.779
219600 138.035
223200 138.754
226800 139.701
230400 140.937
234000 141.174

INTERVALS

1
234000

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CAUDAL
2.83E-7

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CONC_FEED
142

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.LENGTH
0.14

#-----#

ARCHIVO COL3.RUN

DATA

PLANT.CONC_SALIDA 1

100800 27.154

104400 27.590

111600 27.902

115200 28.491

118800 29.657

122400 30.616

126000 31.496

149400 37.412

172800 43.329

176400 44.266

180000 44.716

183600 45.431

187200 46.990

190800 48.811

198000 51.548

201600 52.605

205200 54.855

208800 55.758

212400 56.597

235800 64.818

259200 73.039

262800 75.042

266400 76.337

270000 79.436

273600 82.154

277200 84.444

284400 86.205

288000 88.728

291600 89.287

295200 91.191

298800 93.395

322200 101.71

345600 110.02

349200 110.41

352800 111.39

356400 113.82

360000 114.86

363600 115.36

367200 116.88

374400 119.08

378000 120.27

381600 121.47

385200 122.51

Anexo 1.

388800 123.34
412200 127.40
435600 131.47
439200 131.38
442800 133.45
446400 132.95
450000 133.23
453600 133.46
460800 134.06
464400 132.64
468000 133.12

INTERVALS

1
468000

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CAUDAL
2.83E-7

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CONC_FEED
133.5

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.LENGTH
0.28

#-----#

ARCHIVO COL4.RUN

DATA
PLANT.CONC_SALIDA 1
10800 33.83
14400 35.543
18000 39.657
25200 50.034
28800 52.988
32400 55.63
36000 62.304
39600 65.805
61200 88.147
82800 110.49
86400 115.96
90000 120.39
93600 122.68
97200 124.84
100800 127.73
104400 131.22
111600 135.65
115200 140.76

118800 144.06
122400 148.81
126000 152.49
169200 163.54
172800 163.83

INTERVALS

1
172800

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CAUDAL
5.5E-7

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CONC_FEED
163.69

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.LENGTH
0.14

#-----#

ARCHIVO COL5.RUN

DATA
PLANT.CONC_SALIDA 1

3600 37.491
5400 43.209
7200 50.349
14400 67.737
16200 73.392
18000 77.881
21600 85.473
25200 90.748
28800 95.029
32400 103.985
36000 110.49
39600 118.805
43200 127.08
46800 133.91
50400 138.93
57600 145.53
61200 156.92
64800 160.98
68400 161.02
72000 161.62

INTERVALS

1

Anexo 1.

72000

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CAUDAL
5.5E-7

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CONC_FEED
161.58

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.LENGTH
0.07

#-----#

ARCHIVO COL6.RUN

DATA
PLANT.CONC_SALIDA 1
28800 34.47
32400 36.501
36000 38.109
59400 49.181
82800 60.254
86400 64.649
90000 67.572
93600 69.645
97200 73.053
100800 76.377
108000 82.995
111600 86.121
115200 87.703
118800 89.799
122400 92.646
145800 101.251
169200 109.857
172800 111.595
176400 114.96
180000 118.29
183600 123.69
187200 125.32
194400 126.95
198000 129.18
201600 131.58
205200 134.91
208800 138.06
232200 143.035
255600 148.01
259200 149.15
262800 153.49
266400 156.5

270000 158.65
273600 159.73
277200 163.103
284400 164.01
288000 166.6
291600 165.65
295200 165.46

INTERVALS

1
295200

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CAUDAL

1.4E-7

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CONC_FEED

165.21

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.LENGTH

0.07

#-----#

Anexo 1.

#-----#

ARCHIVOS DE DATOS EXPERIMENTALES "COLn.RUN" PARA EL TBC

#-----#

ARCHIVO COL21.RUN

DATA

PLANT.CONC_SALIDA 1

1800 0.8041

7200 1.0722

14400 1.2062

25200 1.2062

32400 1.3402

39600 1.4742

46800 1.6083

57600 1.7423

68400 2.1444

79200 2.2784

90000 2.5464

100800 2.6804

111600 2.7475

122400 2.8145

133200 2.8145

144000 2.8815

154800 2.9485

165600 3.2836

176400 3.8867

187200 4.0207

201600 4.1547

212400 4.2887

223200 4.3557

234000 4.4227

244800 4.4898

255600 4.5568

280800 5.4949

306000 6.4331

309600 6.5671

316800 6.8352

324000 6.9692

331200 7.0362

338400 7.1032

345600 7.2372

370800 7.8403

392400 8.4434

396000 8.5775

406800 8.7115

417600 8.9795

428400 9.1136

435600 9.2476

457200 9.5826

478800 9.9177
482400 10.0517
493200 10.4538
504000 10.5878
514800 10.7218

INTERVALS

1
514800

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CAUDAL
2.87E-7

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.CONC_FEED
11.66

PIECEWISE-CONSTANT
PLANT.LENGTH
0.14

#-----#

ARCHIVO COL22.RUN

DATA

PLANT.CONC_SALIDA 1
3600 0.4021
14400 0.4021
25200 0.4021
36000 0.4021
86400 0.5361
100800 0.5361
111600 0.5361
122400 0.5361
172800 0.5361
187200 0.6701
198000 0.6701
208800 0.6701
259200 0.7371
273600 0.8711
280800 0.9382
295200 1.0722
345600 1.2732
360000 1.4072
374400 1.7423
385200 1.7423
432000 2.3454
446400 2.4794
460800 2.7475

Anexo 1.

INTERVALS

1

460800

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CAUDAL

2.87E-7

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CONC_FEED

11.66

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.LENGTH

0.28

#-----#

ARCHIVO COL23.RUN

DATA

PLANT.CONC_SALIDA 1

7200 2.4124

14400 3.3505

25200 4.6907

32400 5.2268

39600 5.6288

61200 6.7010

82800 7.7732

93600 8.4433

104400 8.9793

115200 9.1134

126000 9.2474

147600 9.5824

169200 9.9175

INTERVALS

1

169200

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CAUDAL

5.5E-7

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CONC_FEED

15.01

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.LENGTH

0.14

#-----#

ARCHIVO COL24.RUN

DATA

PLANT.CONC_SALIDA 1

7200 5.6288

14400 7.1031

28800 8.5773

39600 9.1134

50400 9.7835

61200 10.4536

72000 10.7216

INTERVALS

1

72000

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CAUDAL

5.5E-7

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CONC_FEED

15.01

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.LENGTH

0.07

#-----#

ARCHIVO COL25.RUN

DATA

PLANT.CONC_SALIDA 1

14400 1.7423

25200 2.2783

36000 2.6804

59400 2.9484

82800 3.2165

90000 4.0206

100800 4.4227

111600 4.9587

122400 5.2268

145800 5.3608

169200 5.4948

176400 5.7629

187200 6.1649

198000 6.4330

Anexo 1.

208800 6.7010
273600 7.1031
284400 7.6391
295200 8.1752

INTERVALS

1
295200

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CAUDAL
1.4E-7

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.CONC_FEED
13.67

PIECEWISE-CONSTANT

PLANT.LENGTH
0.07

#-----#

ANEXO 2.
FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
DEL ESTIRENO

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

(Conforme a la Dir. 93/112/CE)

ESTIRENO

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO		
Empresa: REPSOL QUÍMICA S.A. Dirección: Paseo de la Castellana, 280 28046 MADRID Tel. # (91) 348 80 00 Fax # (91) 348 94 44	Nombre comercial: ESTIRENO Nombre químico: Estireno Sinónimos: Vinilbenceno, feniletileno.	Fórmula: C ₈ H ₈ CAS # 100-42-5
Teléfono de emergencia: Puertollano: (926) 41 95 00 <u>Instituto Nacional de Toxicología</u> Teléfono de urgencia: (91) 562 04 20	N° CEE (EINECS) # 202-851-5	N° Anexo I (67/548/CEE) # 601-026-00-0

2. COMPOSICIÓN			
Composición general: Estireno			
Componentes peligrosos:	Rango %	Clasificación	
		R	S
Estireno	99.6	R10 Xn; R20 Xi; R36/38	S(2-)23

3. IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS	
FÍSICO / QUÍMICOS	TOXICOLÓGICOS (SÍNTOMAS)
Líquido inflamable y volátil. Peligro de explosión en contacto con el aire en estado vapor/gas.	<p>Inhalación: Los vapores pueden causar irritación de las mucosas del sistema respiratorio, nariz, garganta y su inhalación prolongada puede causar obstrucción del tracto respiratorio (incluyendo edema pulmonar). La inhalación de altas concentraciones puede causar dolor de cabeza, fatiga, náuseas, mareos, depresión del sistema nervioso central, pérdida de consciencia e incluso la muerte por parálisis del sistema respiratorio. CL₅₀: 24 g/m³/4H (inhalación-rata).</p> <p>Ingestión/aspiración: Nocivo si se ingiere. Los síntomas son similares a los producidos por inhalación además de provocar irritación severa de boca, garganta y estómago. DL₅₀: 5 g/Kg (oral-rata).</p> <p>Contacto piel: Contacto con el líquido causa irritación. Un contacto prolongado y repetido puede dar lugar a infecciones y dermatitis. Datos de irritación: piel-conejo: 500 mg abierto irritación media.</p> <p>Contacto ojos: Salpicaduras pueden causar irritación y lesiones en el epitelio de la córnea. Datos de irritación: ojo-conejo 100 mg irritación severa.</p> <p>Efectos tóxicos generales: Nocivo por inhalación. Irrita la piel y los ojos.</p>
Flota en agua. Reacciona violentamente con ácidos y peróxidos.	
Polimeriza fácilmente sin inhibidor.	
Los vapores son inflamables. Riesgo de explosión de vapores en interiores, exteriores o en conductos.	

4. PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación: Sacar a la persona al aire libre; mantener a la persona quieta y la temperatura constante. Si la respiración es dificultosa, suministrar oxígeno. Solicitar asistencia médica urgente.

Ingestión/aspiración: Si la persona está consciente dar agua. No inducir el vómito. Solicitar asistencia médica.

Contacto piel/ojos: En caso de contacto con el producto, lavar la piel con abundante agua templada y jabón. Para los ojos, levantar los párpados y lavar inmediatamente con abundante agua durante 15 minutos. Desechar la ropa y calzado contaminado. Solicitar asistencia médica.

Medidas generales: Solicitar asistencia médica.

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

Medidas de extinción: Polvo químico seco, espumas, CO₂, agua pulverizada.

Contraindicaciones: El agua puede ser inefectiva por provocar la dispersión del producto.

Productos de combustión: CO₂, H₂O; CO (en defecto de oxígeno). El fuego produce humos irritantes y son muy ácidos.

Medidas especiales: Alejar los recipientes del área de incendio si puede hacerse sin riesgo. Enfriar los recipientes que están expuestos a las llamas con agua. Evitar las fuentes de ignición. Retirarse inmediatamente en caso de alarma. Consultar y aplicar planes de seguridad y emergencia en caso de que existan.

Peligros especiales: Material inflamable/combustible. Puede inflamarse por calor, chispas, electricidad estática o llamas. Los recipientes pueden explotar por el calor del fuego. El vapor es más pesado que el aire y puede desplazarse hasta fuentes de ignición o concentrarse en zonas bajas. Las elevadas temperaturas pueden causar riesgo de polimerización.

Equipos de protección: Guantes y trajes resistentes al calor. Equipo de respiración autónoma en presencia de altas concentraciones de humos.

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

Precauciones para el medio ambiente: Detener el derrame si puede hacerse sin riesgo y evitar que alcance cursos de agua. Mantener alejadas las fuentes de ignición; llamas, chispas, no fumar en el área de riesgo.

Precauciones personales: Aislar el área peligrosa y prohibir la entrada de personal innecesario. No fumar. Evitar el contacto prolongado con el producto y la inhalación de los vapores.

Detoxificación y limpieza: Tratamientos físicos y químicos. Agua pulverizada puede reducir los vapores, pero no previene su ignición en espacios cerrados.

Protección personal: Utilizar trajes de protección adecuados y máscara de protección respiratoria con filtro contra vapores orgánicos y disolventes tipo A marrón en presencia de vapores. Eliminar inmediatamente la ropa y calzado contaminada con estireno para evitar el riesgo de inflamabilidad.

Pequeños vertidos: Recoger con vermiculita, arena seca u otros materiales adsorbentes no combustibles y almacenar en recipientes para su posterior eliminación.

Grandes vertidos: Diques para detener el vertido.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Manipulación:

Precauciones generales: Utilizar ropa de protección adecuada para evitar el contacto con el producto y máscara de protección respiratoria en presencia de vapores. Evitar chispas, llamas, electricidad estática o fumar en la zona de manipulación. No manipular recipientes rotos sin usar equipo de protección personal adecuado. Conectar los recipientes a toma de tierra durante el trasvase/vaciado.

Condiciones específicas: Sistema de ventilación local eficiente para mantener los niveles de estireno en el aire por debajo del límite permitido. En operaciones de llenado o manejo de recipientes se deben emplear equipo de protección adecuado y protección respiratoria en presencia de vapores. Procedimientos especiales pueden ser necesarios para la limpieza y mantenimiento de los tanques. Los recipientes deben estar vacíos antes de realizar cualquier inspección, la cual será efectuada por personal especializado.

Usos: Ver información técnica.

Almacenamiento:

Temperatura y productos de descomposición: Vapores/gases inflamables.

Reacciones peligrosas: Líquido inflamable. Evitar la acumulación de cargas electrostáticas para evitar el riesgo de polimerización.

Condiciones de almacenamiento: Debe ser almacenado en recipientes herméticos resistentes al ataque del producto, correctamente sellados y etiquetados, dispuestos en lugares frescos y ventilados. No usar recipientes de cobre. Mantener la temperatura por debajo de 40 °C para evitar la polimerización. Proteger contra el daño físico y el fuego. Almacenar preferentemente en espacios exteriores o en cabinas estándar y espacios interiores preparados para el almacén de líquidos inflamables. Aislar de materiales comburentes. En climas cálidos, almacenar con sistema de alarma de temperatura. Bombas centrífugas no deben ser utilizadas en líneas de descarga cerradas ya que causaría la polimerización en la bomba.

Materiales incompatibles: Oxidantes, catalizadores de polímeros vinílicos, peróxidos, ácidos fuertes, cloruro de aluminio, cobre y sus aleaciones.

8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL

Equipos de protección personal:

Protección respiratoria: Máscara de protección contra vapores orgánicos en presencia de vapores.

Protección ocular: Gafas de seguridad o pantalla protectora para evitar salpicaduras.

Protección cutánea: Guantes y ropa de protección apropiada (el neopreno está recomendado) en procedimientos de emergencia.

Otras protecciones: Duchas y lava-ojos en el área de trabajo.

Precauciones generales: Evitar el contacto directo con el producto y la inhalación de vapores. Las ropas contaminadas deben ser mojadas rápidamente para evitar el riesgo de inflamación.

Prácticas higiénicas en el trabajo: No respirar los vapores. Mantener alejado de alimentos, bebidas y piensos. Lavar/limpiar la piel tras finalizar el trabajo.

Controles de exposición:

ACGIH TLV: TWA 20 ppm, A4 (85 mg/m³) piel
 ACGIH TLV: STEL 40 ppm, A4 (170 mg/m³) piel
 A4: No clasificable como cancerígeno humano
 MAK: 20 ppm

OSHA PEL: TWA 100 ppm; Techo 200 ppm; Pico 600 ppm/5 min./3hr.
 NIOSH REL-aire: 10hr. TWA 50 ppm; STEL 100 ppm
 IDLH: 700 ppm

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Aspecto: Líquido	pH: NP
Color: Incoloro	Olor: Dulce
Punto de ebullición: 145 °C	Punto congelación: -30.6 °C
Punto de inflamación/Inflamabilidad: 31.1 °C (vaso cerrado)	Autoinflamabilidad: 489.8 °C
Propiedades explosivas: Lim. inferior explosivo: 1.1% vol. Lim. superior explosivo: 6.1% vol.	Propiedades comburentes: NP
Presión de vapor: 6.0 mbar a 20 °C	Densidad: 0.906 g/cm ³ a 20 °C
Tensión superficial: 32.14 dinas/cm a 19 °C	Temperatura crítica: 373 °C
Densidad de vapor: 3.6 (aire: 1)	Calor de combustión: -1018.83 Kcal/mol a 25 °C
Hidrosolubilidad: 0.03 % peso/vol.	Solubilidad: En disolventes orgánicos: Eter, benceno.
Otros datos relevantes:	

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad: Debe ser estabilizado con un inhibidor de la polimerización (terbutilcatecol). Un contenido demasiado escaso de estabilizadores puede producir polimerización ligada a formación de calor.	Condiciones a evitar: Exposición a llamas, chispas, calor y electricidad estática. El estireno reacciona rápidamente con bajas concentraciones de halógenos en presencia de luz UV formando un potente lacrimógeno.
Incompatibilidades: Oxidantes, catalizadores de polímeros vinílicos, peróxidos, ácidos fuertes, cloruro de aluminio, cobre y sus aleaciones.	
Productos de descomposición/combustión peligrosos: Vapores/gases inflamables.	
Riesgo de polimerización: Puede ocurrir si es calentado a temperaturas por encima de 65 °C y provocar la rotura del tanque.	Condiciones a evitar: Sales de metales, peróxidos, ácidos fuertes, calor y luz.

11. TOXICOLOGÍA

Vías de entrada: Contacto con la piel, ojos y la inhalación. La ingestión es fácil de evitar y no es frecuente.
Efectos agudos y crónicos: Nocivo por inhalación. Exposiciones agudas provocan irritación de las mucosas del sistema respiratorio, ojos y piel. Exposiciones prolongadas y repetidas pueden causar efectos adversos sobre la salud.
Carcinogenicidad: Clasificación IARC: Grupo 2B (Posiblemente cancerígeno en humanos)
Toxicidad para la reproducción: Existen datos que indican que el producto puede causar efectos adversos sobre la reproducción. No obstante, los datos no permiten concluir que esta sustancia sea tóxica para la reproducción en humanos.
Condiciones médicas agravadas por la exposición: Problemas respiratorios y dermatológicos.

12. INFORMACIONES ECOLÓGICAS

Forma y potencial contaminante:

Persistencia y degradabilidad: Cantidades significantes de estireno pueden ser liberadas al medio ambiente procedentes de emisiones generadas por su producción, uso y humos de automóviles. Liberado a la atmósfera, el estireno reacciona rápidamente con radicales hidroxilo y ozono. El estireno se volatiliza rápidamente y puede estar sujeto a procesos de biodegradación, pero no de hidrolizado.

Movilidad/bioacumulación: No presenta problemas de bioacumulación en organismos, ni de incidencia en la cadena trófica alimenticia. Vertido al suelo puede biodegradarse o lixiviar con una movilidad moderada.

Efecto sobre el medio ambiente/ecotoxicidad: Nocivo para la vida acuática en bajas concentraciones. CE_{50} : 23 mg/l/48H (*Daphnia magna*).; TLM: 22 ppm/96hr/bluegill/agua.

13. CONSIDERACIONES SOBRE LA ELIMINACIÓN

Métodos de eliminación de la sustancia (excedentes): Los criterios para la eliminación por tratamiento con tierras o cubrir con tierra en zonas de seguridad se encuentra en proceso de revisión.

Residuos: Líquidos de procesos industriales u otros usos.

Eliminación: Combustión en cámaras adecuadas, adsorción en vermiculita, arena seca y evaporación en un lugar seguro. Por incineración controlada.

Manipulación: Recipientes sellados y etiquetados. El residuo es un líquido inflamable. Evitar la exposición a fuentes de ignición, el contacto con la piel o los ojos y la inhalación de vapores.

Disposiciones: Los establecimientos y empresas que se dediquen a la recuperación, eliminación, recogida o transporte de residuos deberán cumplir las disposiciones de la directiva 91/156/CEE relativa a gestión de residuos u otras disposiciones autonómicas, nacionales o comunitarias en vigor.

14. TRANSPORTE

Precauciones especiales: Etiquetado como líquido inflamable. Almacenar en lugares frescos y ventilados. Transporte permitido: avión, tren, barco y carretera (estireno inhibido). Para monómeros de estireno no estabilizados está prohibido en transportes de pasajeros.

Información complementaria:

Número ONU: 2055

Número de identificación del peligro: 39

ADR / RID: Clase 3, ítem 31° (c)

IATA-DGR: Clase 3. Grupo de embalaje: III.

IMDG: Clase 3.3. Grupo de embalaje/envase: III.

CONTAMINANTE DEL MAR. Pag. 3381.

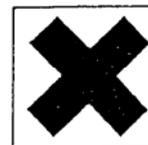
15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

CLASIFICACIÓN

R10
Xn; R20
Xi; R36/38

ETIQUETADO

Símbolos: Xn
Frasas R:
R10: Inflamable.
R20: Nocivo por inhalación.
R36/38: Irrita la piel y los ojos.
Frasas S:
S2: Manténgase fuera del alcance de los niños.
S23: No respirar vapores/humos.



Otras regulaciones:

16. OTRAS INFORMACIONES

Bases de datos consultadas:

HSDB: US National Library of Medicine.
RTECS: US Dept. of Health & Human Services.
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Substances.
CHRIS: US Dept. of Transportation.

Normativa consultada:

Dir. 67/548/CEE de sustancias peligrosas (incluyendo enmiendas y adaptaciones en vigor).
Dir. 88/379/CEE de preparados peligrosos (incluyendo enmiendas y adaptaciones en vigor).
Dir. 91/689/CEE de residuos peligrosos / Dir. 91/156/CEE de gestión de residuos.
Real Decreto 363/95: Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas. Orden del 13/9/95 que modifica el Anexo I del Reglamento.
Acuerdo Europeo sobre Transporte Internacional de Mercancías peligrosas por carretera (ADR).
Reglamento relativo al Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Ferrocarril (RID).
Código Marítimo Internacional de Mercancías Peligrosas (IMDG).
Regulaciones de la Organización Internacional de Aviación Civil (ICAO) y de la Asociación de Transporte Aéreo Internacional (IATA) relativas al transporte de mercancías peligrosas por vía aérea.

GLOSARIO:

CAS: Servicio de Resúmenes Químicos	MAK: Concentración Máxima en el Lugar del Trabajo
IARC: Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer	IDLH: Concentración inmediatamente peligrosa para la salud y la vida
TLV: Valor Límite Umbral	DL ₅₀ : Dosis Letal Media
PEL: Límite Exposición Permitido	CL ₅₀ : Concentración Letal Media
REL: Límite Exposición Recomendado	CE ₅₀ : Concentración Efectiva Media
TWA: Media Ponderada en el Tiempo	TDm: Dosis Tóxica Máxima Aceptable
STEL: Límite Exposición de Corta Duración	BOD: Demanda Biológica de Oxígeno
	: Cambios respecto a la revisión anterior.
	NP: No Pertinente

La información que se suministra en este documento se ha recopilado en base a las mejores fuentes existentes y de acuerdo con los últimos conocimientos disponibles y con los requerimientos legales vigentes sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas. Esto no implica que la información sea exhaustiva en todos los casos. Es responsabilidad del usuario evaluar si la información de esta ficha de datos de seguridad satisface los requerimientos para una aplicación específica distinta a la indicada.

ANEXO 3.
CONVERSION DE UNIDADES PARA LA MEDICIÓN
CON Sonda DE HUMEDAD

CONVERSION PUNTO DE ROCÍO EN “PPMW” PARA ESTIRENO LÍQUIDO

Este convertor consiste en dos hojas de cálculo realizadas con el programa de Microsoft Excel que están relacionadas entre sí. La primera hoja será la que vea el usuario en la que se introducirán los datos y se mostrarán los valores de la conversión. La segunda hoja incluye las funciones que proporcionan la conversión que se muestra en la primera. Este tratamiento de datos ha sido proporcionado por el suministrador de la sonda, Panametrics.

1. Hoja 1. CONVERSION P.R. – PPMW.

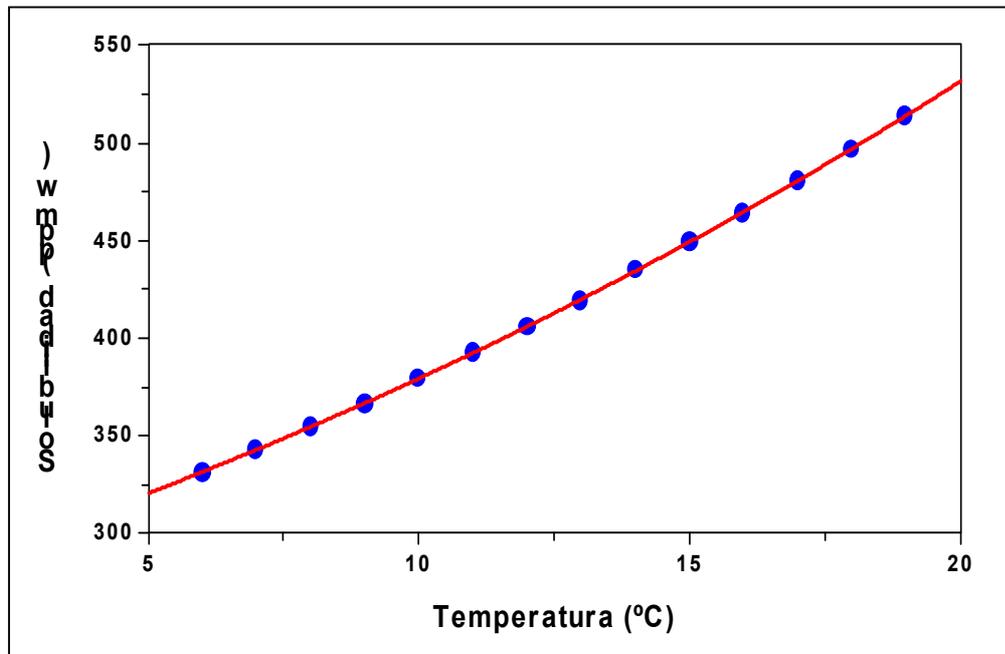
El modo de operar con esta hoja de cálculo es el siguiente:

- Introducir la temperatura de rocío que indica el monitor de la sonda y la temperatura de la muestra.
- Si el valor es + tomar valor PPMW1.
- Si es – tomar valor PPMW2.
- El valor de la concentración de saturación CS está introducido como función de la temperatura, relacionado con la casilla en la que se introduce ésta.

P.Rocio (°C)	T(Muestra °C)				
-15	10	PPMW1	CS(ppmw)	Ps(Bar)	Pw(Bar)
		<u>59.19000</u>	380	0.012290	0.001915

PPMW2	CS(ppmw)	Ps(Bar)	Pw(Bar)
<u>51.12126</u>	380	0.012290	0.001654

En la Figura siguiente, se muestran los valores de la solubilidad de agua en estireno a distintas temperaturas, que han sido empleados para realizar la conversión de concentración en punto de rocío a “ppmw”.



La ecuación matemática que mejor ajusta estos datos es la siguiente:

$$\text{Solubilidad} = 272,10 + 8,85 T + 0,18 T^2$$

Con un coeficiente de correlación de 0,9999.

ANEXO 4.
VIABILIDAD DEL PROCESO ALTERNATIVO DE
PURIFICACIÓN DE ESTIRENO MEDIANTE
PERVAPORACIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se ha mostrado en el Capítulo 1 Introducción de este trabajo, existen diferentes alternativas tecnológicas para la purificación de compuestos orgánicos. Una de ellas es la pervaporación.

El primer paso ante el diseño de un proceso de pervaporación es la selección de la membrana más adecuada que permita conseguir la separación deseada y con un rendimiento aceptable. Esta selección deberá hacerse en función del componente que deseemos separar de la mezcla. En nuestro caso se pretende deshidratar un compuesto orgánico y, si fuera posible, eliminar otros compuestos polares presentes en la mezcla como el inhibidor de la polimerización, el TBC.

En la bibliografía existen estudios sobre otros casos de deshidratación de compuestos orgánicos como los que se muestran en la Tabla IV.1; pero si se observa esta tabla, puede observarse que las concentraciones de agua en estas mezclas son mayores del 5 %, y además, se suele trabajar calentando la alimentación. En el presente estudio las condiciones de concentración inicial y temperatura están fijadas por las características de la alimentación y no se encuentran dentro de los rangos mostrados en la Tabla IV.1. Por esto, será imprescindible realizar un estudio previo de viabilidad del proceso de pervaporación para la purificación de estireno.

En el trabajo que se muestra a continuación no se va a tratar de hacer una descripción y diseño exhaustivos de un proceso de pervaporación; sino que se va a evaluar la viabilidad del proceso de purificación de estireno mediante esta tecnología, para compararla con el proceso de adsorción que ha sido modelado matemáticamente y que opera en la actualidad en una planta industrial.

En primer lugar se han realizado una serie de experimentos a escala de laboratorio para comprobar la viabilidad del proceso con las membranas disponibles. Una vez comprobado que el proceso es viable a escala de laboratorio se ha procedido a comprobar su viabilidad a escala de planta piloto.

Tabla IV.1. Aplicaciones de la pervaporación para la deshidratación de compuestos orgánicos

Referencia	Membrana	Alimentación	Flujo (g/m ² h)	Selectividad (α)	Observaciones
Nam y Lee J.Membr.Sci 153 (2) 1999, 155–162	Chitosan compuesta	Etilenglicol 80%	1130	$y_{H_2O} > 99,5\%$	T = 80°C
Lee, Nam y Woo J. Pol. Eng. 18 (1-2) 1998, 131–146	β - Chitosan	Etanol Isopropanol	700 1800	270 150	
Lee y Wang Sep. Sci & Tech. 33 (2) 1998, 187–200	TPX – g – PGMA 13,7% grafting	Acido acético 84%	125	73	
Lee, Liaw, Liaw y Lai J.Membr.Sci. 131 (1-2) 1997, 249–259	Poliamidas aromáticas	Etanol 90%	383	36	
Wang, Shen, Zhang y Zhang J.Membr.Sci. 119 (2) 1996, 191–198	Chitosan compuestas	Etanol 90%	110	$\alpha > 8000$	T = 40°C
			164	$\alpha > 8000$	T = 50°C
			264	$\alpha > 8000$	T = 60°C
		i-propanol 80%	538	710	T = 30°C
			660	1100	T = 40°C
757	4000	T = 50°C			
800	$\alpha > 100.000$	T = 60°C			
Wang, Feng y Shen J. App. Pol. Sci. 75 (6) 2000, 740–745	Chitosan + glutaraldehido (compuestas)	Etanol 90%	330	1410	T = 70°C
		i-propanol 90%	430	5000	T = 70°C
		Metanol 90%	170	123	T = 60°C
Lee, Teng, Hsu y Lai J.Membr.Sci. 162 (1) 1999, 173–180	Poliuretano modificado	Etanol 90%	380	60	T = 25°C
Kusumocahyo y Sudoh J.Membr.Sci. 161 (1) 1999, 77–83	Nafion modificadas	Acido acético 90%	180	243	
Yan, Wang, Wang y Ding J. Functional Materials 29 (6) 1998, 642–644	Polielectrolitos complejos (chitosan + carboximetilcelulosa)	Etanol 90%	197	1588	
Lee, Nam y Ha J.Membr.Sci. 159 (1) 1999, 41–46	Polianilina + poli (ácido acrílico)	Isopropanol 85%	150 – 300	$95\% < y_{H_2O} < 100\%$	T = 75°C
Chen, Li, Shao, Zhong y Yu J. App. Pol. Sci. 73 (6) 1999, 975–980	Chitosan + fibras seda	Etanol		$y_{H_2O} > 99\%$	

Tabla IV.1. Aplicaciones de la pervaporación para la deshidratación de compuestos orgánicos

Referencia	Membrana	Alimentación	Flujo (g/m ² h)	Selectividad (α)	Observaciones
Chan, Ng, Lam y He J.Membr.Sci. 160 (1) 1999, 77– 86	Poli (amida-sulfonamida) modificadas	Etanol 90% Metanol 90%	10 – 21 14 – 59	14 – 230 2 – 11	T = 20°C
Huang, Pal y Moon J.Membr.Sci. 160 (1) 1999, 17–30	Chitosan – polisulfona	Isopropanol	400 – 500	150 – 200	T = 50°C
Moon, Pal y Huang J.Membr.Sci. 156 (1) 1999, 17–27	Chitosan + alginato de sodio	Etanol 95% Isopropanol 90%	70 554	1110 2010	Mejora las prop. mecánicas respecto al alginato puro
Ray, Sawant, Joshi y Pangarkar J.Membr.Sci. 138 (1) 1998, 1–17	Polyimide	Acido acético 90%	50	1300	T = 30°C
	Nafion	Acido acético 95%	40	4700	
	Copolímeros de acrilonitrilo	Acido acético 90%	760	33	T = 30°C
Lukas, Richau, Schwarz y Paul J.Membr.Sci. 131 (1-2) 1997, 39–47	Poliectrolitos complejos (GKSS)	Etanol 80%	650 – 2100	153 – 208	T = 50°C
			3030 – 4600	3 – 7	
Burshe, Netke, Sawant, Joshi y Pangarkar Sep. Sci. & Tech. 32 (8) 1997, 1335-1349	PVA modificadas	Acetona 95%	89 – 780	57 – 192	T = 30°C
		Isopropanol 95%	95 – 213	86 – 741	T = 30°C
Ghazali, Nawawi y Huang J.Membr.Sci. 124 (1) 1997, 53–62	Chitosan homogénea	i-propanol 90%	200	491	T = 30°C
	Chitosan compuesta	i-propanol 95%	150	1096	
Song y Hong J.Membr.Sci. 124 (1) 1997, 27-33	Acetato celulosa sobre soporte cerámico tubular	Etanol x = 0,75 – 0,78 – 0,81	468 – 504	4	T = 25°C
			288 – 360	7	T = 45°C
			144	12	T = 65°C

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. SELECCIÓN DE LA MEMBRANA

En función de los componentes que se desea separar de la mezcla, principalmente agua y algún compuesto polar, se decide que el tipo de membrana a emplear ha de ser hidrófila. Una vez decidido esto, los tres aspectos que deben ser evaluados en una membrana son:

- ❖ **Productividad:** es una medida de la cantidad de un componente que permea a través de un área específica de superficie de membrana por unidad de tiempo. Se suele caracterizar por el flujo de permeación, J.
- ❖ **Selectividad:** se refiere a la capacidad de la membrana para separar dos sustancias presentes en la alimentación.
- ❖ **Estabilidad:** es la capacidad de mantener tanto la permeabilidad como la selectividad bajo las condiciones específicas del sistema por un período extenso de tiempo.

Se dispone de dos muestras de membranas hidrófilas suministradas por la empresa Sulzer Chemtech que son fabricadas por CM-Celfa. Las características de ambas membranas se muestran en la Tabla IV.2. Aunque se resumen en lo siguiente: la membrana CF-23 se recomienda para unas condiciones de trabajo de alta temperatura y es válida para trabajar con alimentaciones que posean bajas concentraciones de agua; mientras que la VP-43 permite trabajar a bajas temperaturas, pero se recomienda para elevadas concentraciones de agua en la mezcla.

Tabla IV.2. Características de las membranas empleadas

CARACTERÍSTICA	CMC-CF-23	CMC-VP-43
Agua en la mezcla	> 50 % a < 500 mg/kg	> 5 %
Rango de temperatura	Preferibles altas (80 °C)	Aceptables bajas (40-60 °C)

En el caso de la purificación de estireno las condiciones de trabajo vienen determinadas por la propia muestra, ya que:

- El estireno posee una concentración inicial de agua del orden de 100-150 mg/kg.
- Se debe trabajar a baja temperatura (máximo 10 °C) para evitar que el estireno polimerice.

Como estas condiciones no coinciden exactamente con las de ninguna de las dos membranas ha sido necesario probar la viabilidad de ambas.

2.2. EQUIPOS EXPERIMENTALES

2.2.1. EQUIPO DE PERVAPORACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

El equipo experimental empleado para los experimentos realizados en el laboratorio se muestra en la Figura IV.1.

La parte donde se aloja la membrana es una celda de flujo radial construida en acero inoxidable formada por dos cuerpos circulares. La membrana está soportada sobre un disco de metal de acero sinterizado. Posee un área de $1,78 \times 10^{-2} \text{ m}^2$.

La alimentación es impulsada mediante una bomba centrífuga SPECK SPY-2071 desde un tanque encamisado de acero inoxidable de 2l de capacidad. Para mantener constante la temperatura del estireno se ha empleado el baño de recirculación POLYSCIENCE 9510 con una mezcla de etilenglicol y agua al 50 %. Para regular el caudal se ha dispuesto un *by-pass* entorno a la bomba con una válvula que permite modificar la cantidad de fluido que es enviada a la celda. Para medir este caudal se dispone de un rotámetro suministrado por Tecfluid que permite medir caudales desde 1 a 10 l/min.

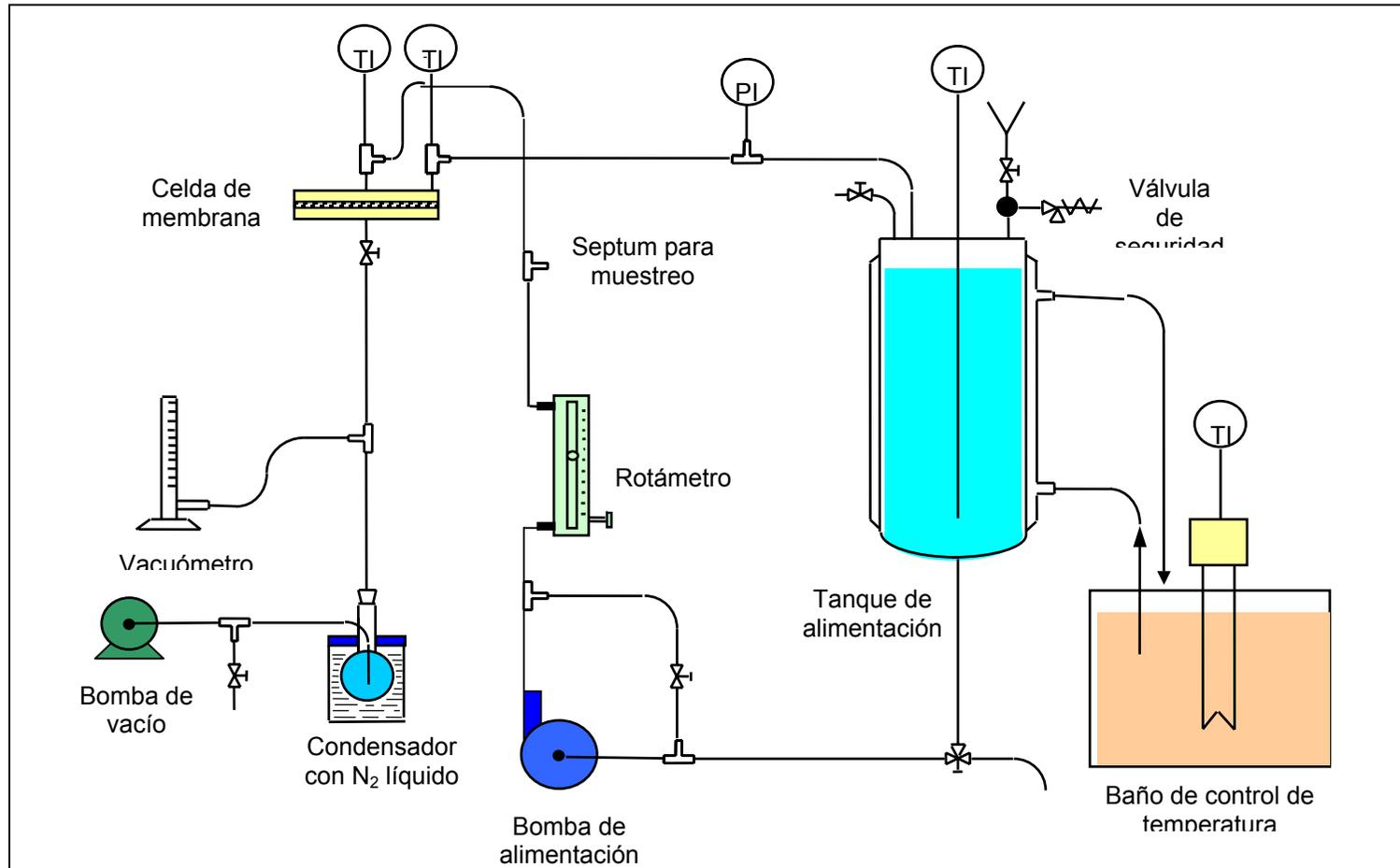


Figura IV.1. Esquema de la instalación de pervaporación en el laboratorio

Para mantener un vacío del orden de 1 – 2 mm Hg en la cara posterior de la membrana se dispone de una bomba de vacío de paletas rotativas TELSTAR, modelo 2P-3, provista de un motor de 0,25 CV. Este vacío se mide con un vacuómetro de tubos concéntricos con mercurio, modelo Afora 8100. Para condensar los vapores de permeado se ha empleado una trampa de vidrio de 50 ml sumergida en un vaso Dewar con nitrógeno líquido.

2.2.2. EQUIPO DE PERVAPORACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO

De un modo análogo a la construcción de un equipo experimental de adsorción en las instalaciones de la empresa Dynasol Elastómeros en Gajano (Cantabria) se realizó una instalación para poder llevar a cabo experimentos de pervaporación. Parte de ambas instalaciones es común para ambos tipos de experimentación y existen unas válvulas de tres vías que dirigen el estireno hacia la columna de adsorción o hacia el módulo de pervaporación. La Figura IV.2 muestra la instalación completa empleada para la experimentación a escala de planta piloto.

La parte de la instalación empleada específicamente para desarrollar trabajos de pervaporación consta de las siguientes partes fundamentales:

1. Módulo de pervaporación

Es un módulo de placas y marcos fabricado por *CM-CELFA* (Suiza), modelo *PLC-06*, con un área de membrana de 3 m². Está completamente fabricado en acero inoxidable y todas sus juntas son de vitón. En su interior está instalada la membrana *CMC-CF 23*. Está instalado en posición vertical atornillado sobre un soporte fijado al suelo.

El módulo incluye elementos de medida de presión (rango 0–2,5 bar) y temperatura (rango 0–120 °C) de la alimentación y presión (rango 0–(-1000) mbar) del lado del permeado, marca *WIKA*.

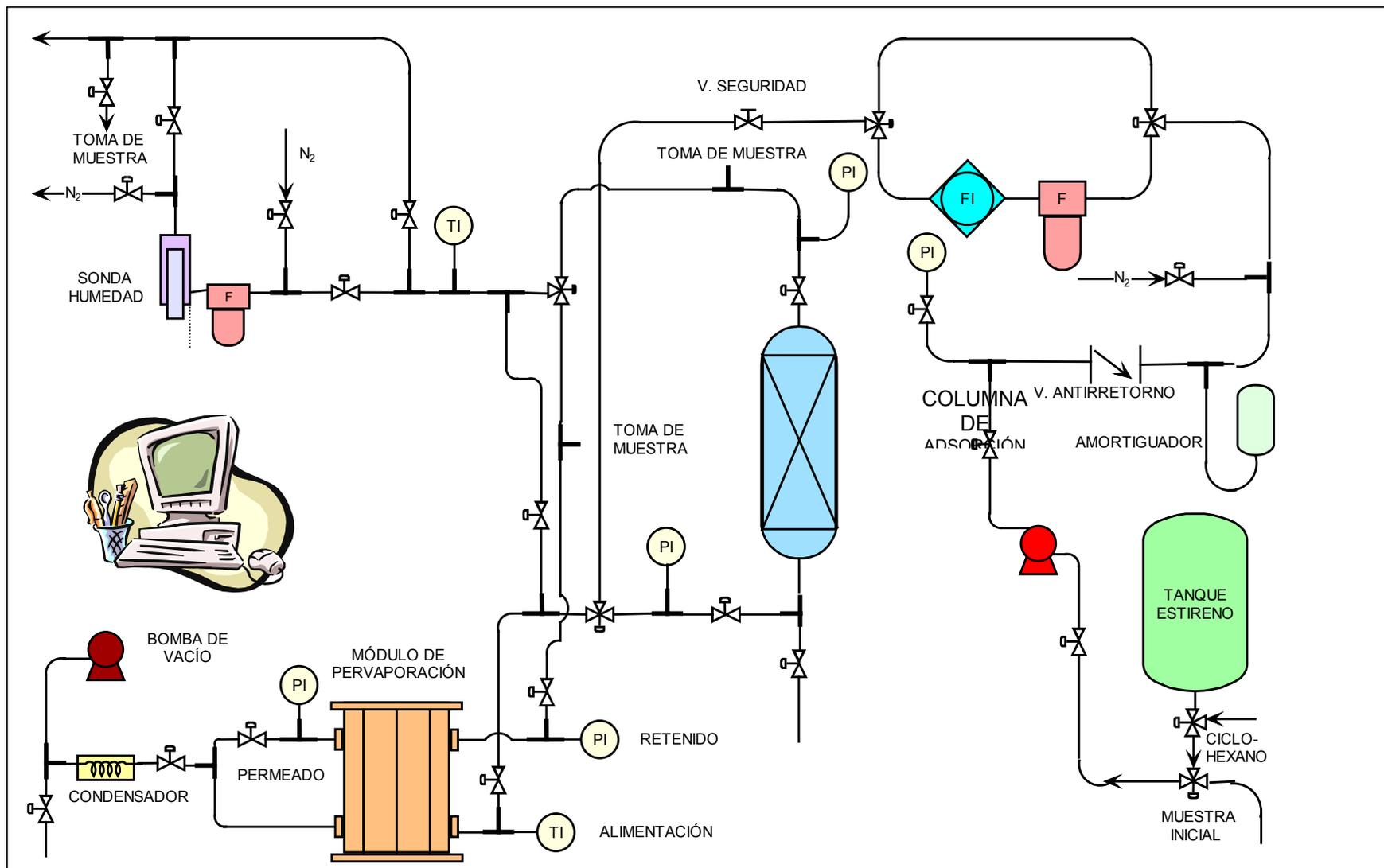


Figura IV.2. Esquema de la instalación de adsorción-pervaporación de la planta piloto

El módulo consta de 22 membranas planas de 0,14 m² de área cada una aproximadamente. En la Figura IV.3 se muestran dos fotografías del exterior del módulo.

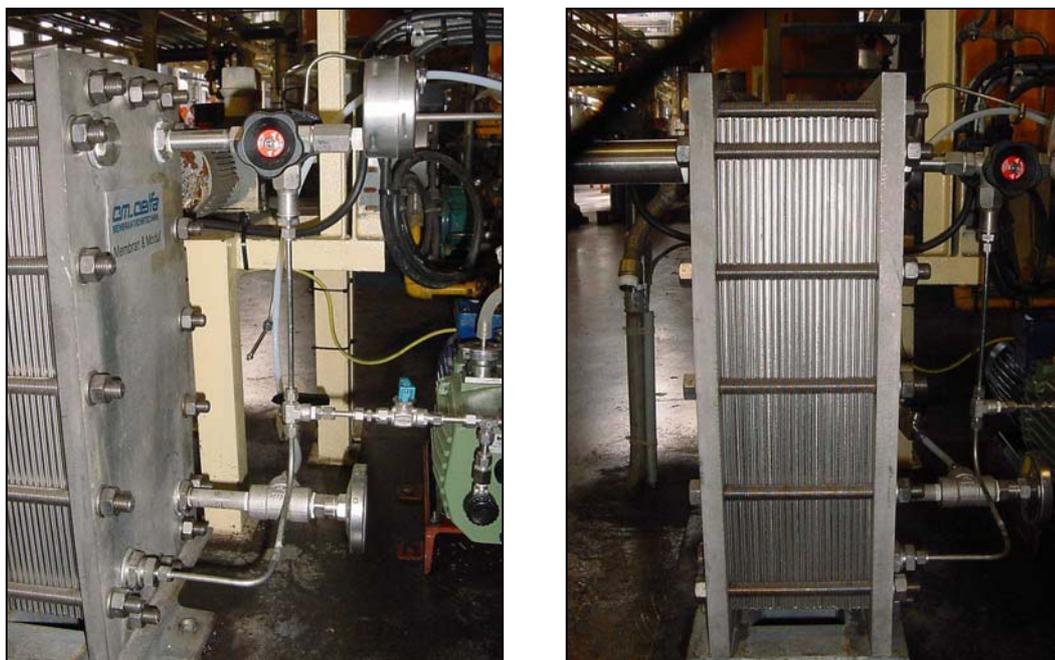


Figura IV.3. Apariencia exterior del módulo de pervaporación

2. Bomba de vacío

Bomba de dos etapas de paletas rotativas en baño de aceite marca *TELSTAR*, modelo *RD-9*, con motor trifásico antideflagrante de 0,55 kW, que puede proporcionar un vacío límite de 3×10^{-2} mbar con la válvula de lastre de aire (gas ballast) abierta. Su accionamiento está situado en el panel de control dentro de la zona segura de la planta piloto.

3. Condensadores

Se dispone de dos condensadores de vidrio en serie, marca *AFORA*. Cada uno de ellos presenta tres cuerpos: el más interno, abierto a la atmósfera, puede utilizarse si se desea utilizar nitrógeno líquido como fluido frío para condensar los

vapores de permeado, como se ha hecho en la experimentación en laboratorio; el cuerpo intermedio que es por donde circulan los vapores y finalmente, un encamisado externo que permite el paso en circuito cerrado de un fluido refrigerante. En la Figura IV.4 se muestra la fotografía de uno de estos condensadores.

Disponen de una válvula de vidrio, en caso que se desee romper el vacío, y además, cada uno incorpora una válvula por su parte más inferior que permite vaciar el líquido condensado.



Figura IV.4. Condensador de vidrio

4. Equipo de refrigeración

Es un baño marca *LAUDA*, modelo *UKS 3000*. Posee un depósito de más de 10 l de capacidad donde se enfría una mezcla de etilenglicol y agua al 50 %. Está equipado con una bomba para impulsar el líquido refrigerante capaz de proporcionar una presión de 6 kg/cm² y elevados caudales, por lo que en las tuberías de refrigerante se ha instalado un *by-pass*, para controlar su flujo.

5. Bomba de impulsión de la alimentación

Para trabajar a caudales bajos, del orden de 6-12 l/h se ha empleado la misma bomba que se empleó para la experimentación en adsorción, de la marca *BRAN & LUEBBE*. Pero para trabajar en discontinuo a mayores caudales se ha empleado una bomba neumática de acoplamiento magnético marca *MICROPUMP*, modelo *101-955-010*, con un motor *GAST*, modelo *1AM-NRV-82*, que proporciona un caudal máximo de 60 l/h.

2.3. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

2.3.1. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

A continuación se describe brevemente el desarrollo de un experimento de pervaporación a escala de laboratorio.

- ◆ En primer lugar se coloca la membrana sobre la placa de acero sinterizado, tras haber sido cortada cuidadosamente al tamaño exacto, y se cierra perfectamente la celda colocando cuidadosamente la junta tórica que garantizará el sellado del sistema.
- ◆ Estando la válvula de permeado abierta y todo el resto de la instalación de vacío cerrada, se conecta la bomba de vacío y se observa si se consigue el vacío deseado y no existen fugas en el sistema.
- ◆ Se llena el tanque de alimentación con 2l de estireno y se conecta el enfriador para mantener la alimentación a la temperatura deseada.
- ◆ Para comenzar un experimento, se abre la válvula que regula el *by-pass* de la bomba y se conecta ésta, ajustando el caudal al valor deseado.
- ◆ La toma de muestras se realiza gracias a la instalación de un accesorio tipo "T" insertado en la tubería a la salida del módulo donde se ha dispuesto un septum y se puede tomar muestra con la jeringuilla para proceder en ese mismo instante a su medida en el valorador columbimétrico Karl-Fisher.

Se han realizado diferentes experimentos en los que se han manejado las siguientes variables:

- Temperatura: se ha trabajado a 10 y 20 °C.
- Caudal de alimentación: rango de caudales entre 3 y 6 l/min.
- Membranas: CF-23 y VP-43.

2.3.2. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO

El modo de operar con la planta piloto de pervaporación requiere un cuidado especial porque si se rompe bruscamente el vacío en el lado del permeado o llega a haber más presión en el lado del permeado que en el de la alimentación, las membranas pueden romperse.

Los pasos necesarios para la puesta en marcha, operación y parada de la planta piloto de pervaporación son los siguientes:

1. Se conecta el enfriador, para que el fluido que va a servir para condensar los vapores de permeado adquiera la temperatura necesaria.
2. El módulo de pervaporación se debe mantener siempre con líquido en su interior para evitar el deterioro de las membranas. Con este objetivo, en la planta piloto se emplea ciclohexano seco; luego previamente a cualquier experimento hay que vaciar el módulo, lo que puede realizarse por la válvula de alimentación manteniendo las de retenido y permeado abiertas y dejando que se vacíe por gravedad.
3. Se cierran las válvulas de alimentación, retenido y permeado.
4. Se conecta la bomba de vacío.
5. Se espera a que el vacío sea inferior a 50 mbar.
6. Se abre despacio la válvula de la alimentación teniendo cuidado de que se mantenga la diferencia de presiones a ambos lados de las membranas y

abrir la válvula de retenido.

7. Se conecta la bomba de la alimentación y el estireno comenzará a pasar por el módulo.

Si durante el experimento se observa permeado ya líquido en el condensador, se puede retirar periódicamente. Esta operación se realiza del siguiente modo:

1. Se cierra la válvula de permeado.
2. Se apaga la bomba de vacío.
3. Se rompe el vacío en la zona del condensador abriendo lentamente la válvula de aguja dispuesta para ello.
4. Una vez el condensador está a presión atmosférica se puede abrir la llave inferior y se recoge el permeado.
5. Se sigue el procedimiento inverso para volver a continuar la operación de pervaporación.

Esta operación debe hacerse lo más rápidamente posible y debe asegurarse que en el módulo no haya variado la presión del lado del permeado.

Una vez finalizado un experimento se hace pasar disolvente seco (ciclohexano) por el módulo para asegurarse de que no quede nada de estireno que pudiera polimerizar y se deja el módulo lleno de disolvente. La bomba de vacío debe seguir funcionando una vez paralizada la alimentación para evitar que quede agua en el módulo; pero como en este caso el contenido en humedad del ciclohexano es mínimo (< 10 mg/kg) en unos minutos puede apagarse la bomba de vacío, si bien, se dejará el módulo siempre con menor presión del lado del permeado que del de la alimentación.

Para comprobar la viabilidad del proceso de purificación de estireno mediante pervaporación se han realizado una serie de experimentos en discontinuo; es decir, se ha empleado un tanque alternativo de 25 l en el que se han

introducido 12 l de estireno como alimentación y el estireno que sale del módulo se ha vuelto a ese tanque inicial.

En cuanto a las variables del proceso de pervaporación algunas ya vienen condicionadas por el sistema en cuestión:

- ◆ Se ha trabajado con la alimentación a temperatura ambiente, ya que, aunque el proceso de pervaporación viene favorecido por aumentos de la temperatura, en este caso continúa presente el problema de la polimerización del estireno.
- ◆ La concentración inicial de agua en estireno es la que éste presenta en planta. Su valor oscila alrededor de 100 mg/kg.
- ◆ El caudal será el parámetro que se podrá variar en los distintos experimentos.

Se han realizado distintos experimentos por duplicado, de entre los que se han seleccionado varios a modo de ejemplo representativo. Sus condiciones de operación se muestran en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3. Experimentos de pervaporación realizados en planta piloto

EXP	Q (l/h)	V _{estireno} (l)	H ₂ O inic. (mg/kg)
1	13,5	12	123,3
2	34	12	130,6
3	42	12	87,4
4	53	12	91

3. RESULTADOS DE LA VIABILIDAD DEL PROCESO DE PERVAPORACIÓN DE ESTIRENO

A continuación van a presentarse los resultados de viabilidad obtenidos para la purificación de estireno mediante pervaporación tanto a escala de laboratorio como a escala de planta piloto.

Para llevar a cabo la medida de las concentraciones de agua en el estireno se han empleado las mismas técnicas y los mismos equipos que para el caso de la experimentación en adsorción: valorador coulombimétrico Karl-Fisher en el laboratorio y sonda de humedad Panametrics en la planta piloto.

El primer aspecto importante observado es que el proceso resulta viable para la eliminación de agua del estireno; pero no para la eliminación del inhibidor de la polimerización, el TBC. Este resultado podía esperarse, ya que aunque es un compuesto polar, es sólido a temperatura ambiente y presenta un elevado punto de ebullición, por lo que aunque en pervaporación se trabaje a muy baja presión, no se consigue que atraviese la membrana y pase a fase vapor. Por esto, los resultados que se van a presentar a continuación se refieren exclusivamente al caso de la pervaporación de agua.

3.1. RESULTADOS DE VIABILIDAD A ESCALA DE LABORATORIO

A escala de laboratorio se han realizado varios experimentos con las distintas membranas disponibles, a temperaturas de 10 y 20 °C y empleando distintos caudales en un rango entre 3 y 6 l/min.

En cuanto a la temperatura, en el rango que se ha variado prácticamente no influye en el proceso, obteniéndose resultados semejantes para ambos casos.

En el caso del caudal tampoco se aprecian excesivas variaciones para el rango de caudales experimentales.

Lo que ha proporcionado diferentes resultados ha sido la utilización de las

distintas membranas.

Estos aspectos se ilustran con la Figura IV.5 en la que aparecen los resultados obtenidos para la disminución de agua en estireno con las dos membranas y distintos caudales.

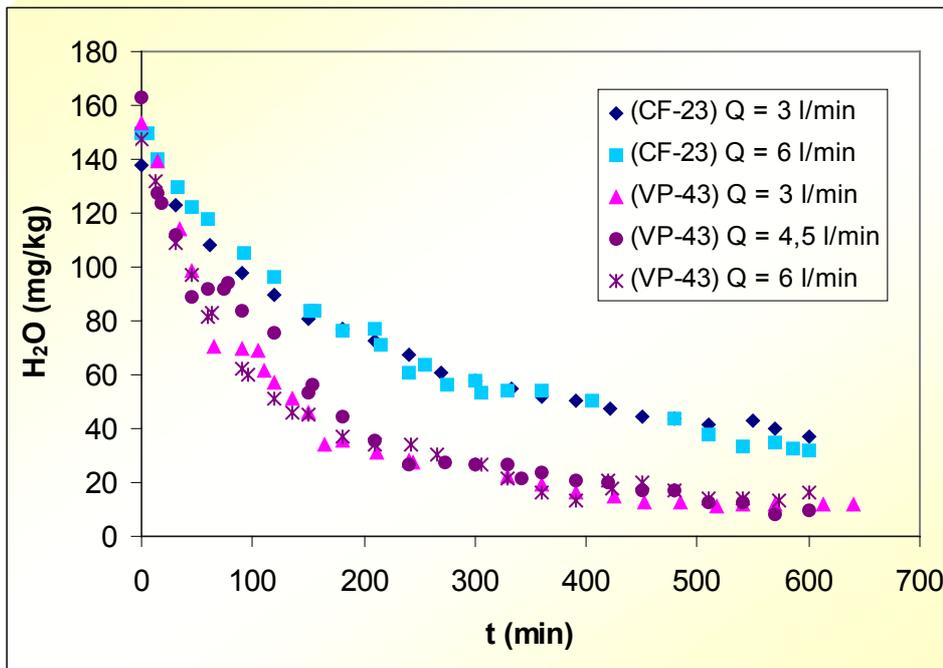


Figura IV.5. Comparación de la separación de agua de estireno mediante las membranas CF-23 y VP-43.

También resulta interesante conocer el flujo de agua a través de la membrana. Esto puede conseguirse partiendo de los datos de concentración frente al tiempo experimentales y mediante la relación:

$$J_{\text{agua}} = -\frac{V}{A} * \frac{dC}{dt} * \rho_{\text{estireno}} * \frac{1\text{g}}{10^3 \text{mg}} \quad (\text{IV.1})$$

Donde:

J_{agua} es el flujo de agua ($\text{g/m}^2 \text{ h}$)

V es el volumen de estireno (m^3)

A es el área de membrana (m^2)

C es la concentración de estireno (mg/kg)

ρ_{estireno} es la densidad del estireno ($\rho_{\text{estireno}} = 911 \text{ kg/m}^3$)

Los datos de concentración frente al tiempo han sido ajustados mediante regresión no lineal con el programa CurveExpert 1.3 a una función exponencial y luego las expresiones resultantes fueron derivadas numéricamente. En la Figura IV.6 se puede observar la diferencia de flujo de agua con ambas membranas.

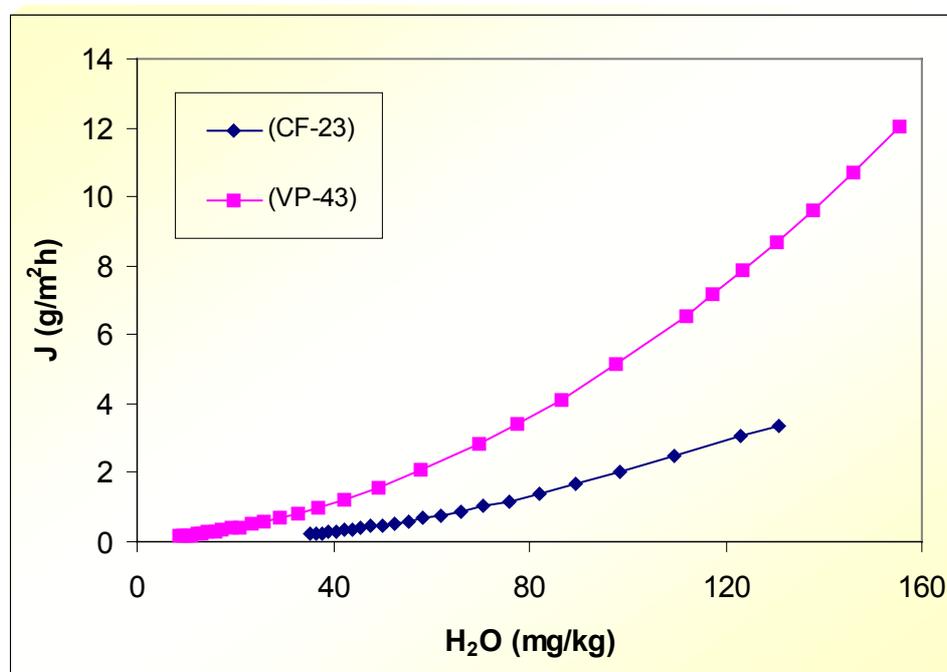


Figura IV.6. Comparación de los flujos de agua con las diferentes membranas

De las Figuras IV.5 y IV.6 se deduce que la separación de agua de estireno mediante pervaporación es viable y se llegan a conseguir concentraciones de agua a la salida del módulo inferiores a 10 mg/kg. Por otro lado, se observa un comportamiento diferente con ambas membranas obteniéndose mejores resultados con la membrana VP-43.

3.2. RESULTADOS DE VIABILIDAD A ESCALA DE PLANTA PILOTO

La membrana con la que se obtuvieron los mejores resultados a escala de laboratorio fue la del tipo VP-43, por ello, en principio se adquirió el módulo de pervaporación a escala de planta piloto con esa membrana. Pero experimentalmente surgieron problemas, se rompió la membrana y el fabricante sugirió instalar la otra membrana, la del tipo CF-23, y con ésta ha sido posible estudiar la viabilidad del proceso en la planta piloto construida.

La Figura IV.7 va a mostrar los resultados de algunos de los experimentos realizados en la planta piloto a distintos caudales de alimentación.

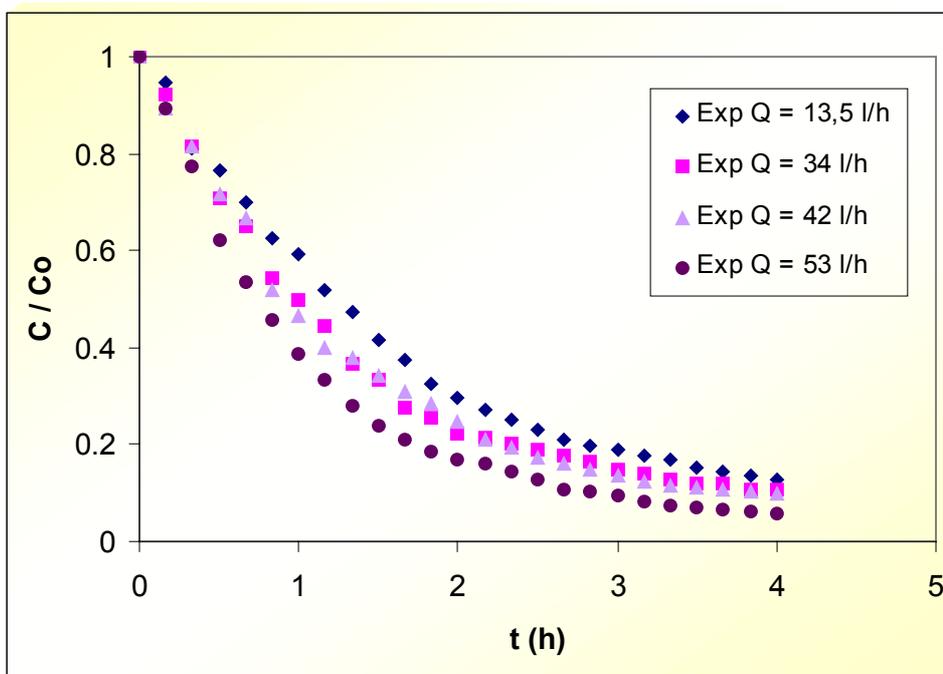


Figura IV.7. Evolución de la concentración adimensional de agua con el tiempo

Según lo que puede observarse en la Figura IV.7 el proceso de separación de agua de estireno mediante pervaporación es viable. Además se puede observar que, igual que ocurría a escala de laboratorio, la concentración disminuye de forma exponencial con el tiempo, por lo que podría representarse en función del tiempo

según una expresión del tipo:

$$C / C_0 = e^{(-m * t)} \quad (IV.2)$$

De un modo análogo a lo realizado en el laboratorio, se puede calcular el flujo de agua obtenido para experimento según la ecuación (IV.1). Algunos de los resultados obtenidos a escala de planta piloto se muestran en la Figura IV.8.

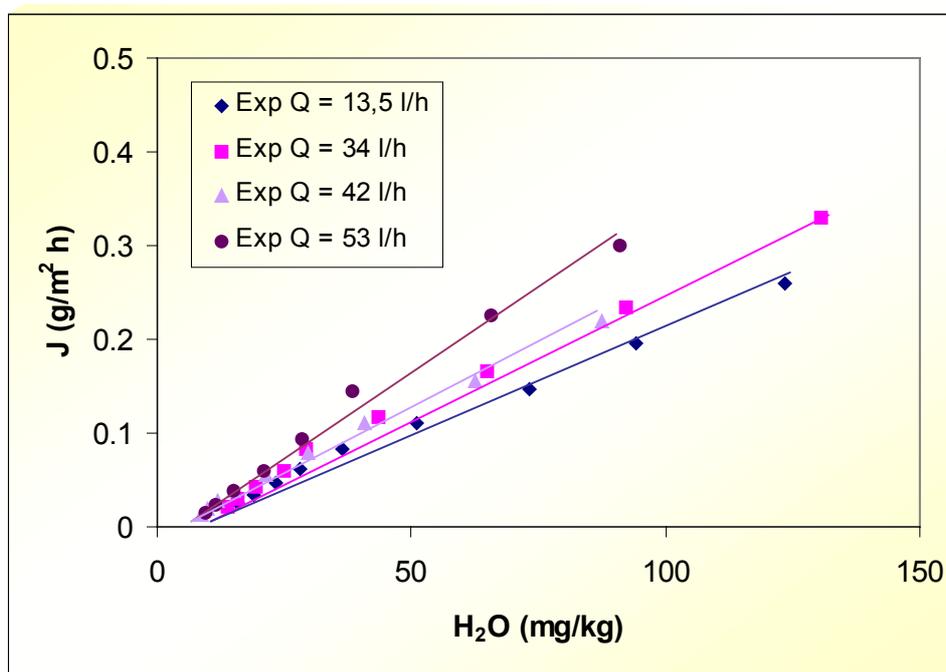


Figura IV.8. Representación de los flujos de agua en la planta piloto

A partir de las Figuras IV.7 y IV.8 se puede observar que la separación es ligeramente mejor a medida que aumenta el caudal de la alimentación, ya que se consigue una reducción más rápida y mayor flujo para el experimento realizado con el caudal de 53 l/h.

En cualquier caso, hasta este punto se ha podido evaluar la viabilidad del proceso de separación de agua de estireno mediante pervaporación pudiendo concluirse que el proceso es viable, aunque falta experimentación para poder concluir su estudio a un nivel más detallado.

4. COMPARACIÓN ENTRE LAS TECNOLOGÍAS DE ADSORCIÓN Y PERVAPORACIÓN PARA EL CASO DE LA PURIFICACIÓN DE ESTIRENO

La diferencia más importante en cuanto a las tecnologías de adsorción en alúmina y pervaporación para la purificación de estireno es que mediante la pervaporación no es posible eliminar el inhibidor de la polimerización TBC del monómero; pero si resulta posible eliminar la cantidad de agua. Esto ocasiona que no sea posible eliminar totalmente el proceso de adsorción en alúmina, pero se abre la posibilidad de un proceso híbrido de pervaporación-adsorción en el que la purificación de estireno se realizaría en dos etapas:

- ❖ En primer lugar, el estireno pasaría por los módulos de pervaporación donde se eliminaría la mayor parte del agua y podría salir con una concentración de agua constante.
- ❖ Finalmente, pasaría a través de las columnas de alúmina, pero ya sólo sería prácticamente para eliminar el TBC y el resto del agua que pudiera llevar el estireno.

Para poder afirmar que mediante la pervaporación se puede eliminar el 100 % del contenido de agua del estireno es necesario continuar avanzando en el estudio de esta técnica, ya que con los resultados actuales aún no se puede saber; lo que sí se ha conseguido es bajar de los 10 mg/kg de agua a la salida. Pero es probable que si se deseara reducir el contenido de agua a una concentración muy baja, sería necesaria una elevada superficie de membrana, que encarecería mucho la instalación de pervaporación, por lo que esa no sería la opción elegida.

El modelo matemático junto con los parámetros que han sido obtenidos en el presente trabajo para el proceso de eliminación de agua y TBC de estireno permite poder simular la respuesta de las torres de alúmina industriales ante distintas condiciones de entrada del estireno. Esto permite poder realizar una estimación de las horas que puede durar la alúmina de las columnas antes de ser necesario su cambio. Se pueden plantear diferentes alternativas:

1. El funcionamiento actual, es decir, sólo se dispone de columnas de

adsorción rellenas de alúmina para purificar el estireno.

2. Proceso híbrido pervaporación-adsorción, en el caso de que el rendimiento de la etapa de pervaporación sea aproximadamente del 70%; lo que implica que el estireno salga de los módulos con una concentración de agua del orden de 30 mg/kg y todo el TBC.
3. Proceso híbrido pervaporación-adsorción, en el caso de que el rendimiento de la etapa de pervaporación sea aproximadamente del 100%; con lo que las torres de alúmina sólo serán necesarias para eliminar el TBC.

La Tabla IV. 4 muestra un estudio aproximado de la comparativa de estas tres alternativas, basándose en las horas de funcionamiento de las torres según las simulaciones realizadas con el modelo y los parámetros obtenidos en el presente trabajo, lo que está directamente relacionado con el consumo de alúmina y los costes derivados de este consumo, tanto de adquisición de la alúmina como de su posterior gestión como residuo peligroso por un gestor autorizado. Los datos para calcular estos costes han sido proporcionados por Dynasol Elastómeros, S.A.

De estas simulaciones se puede concluir que considerando el proceso híbrido pervaporación-adsorción en el que la primera etapa presente un rendimiento del 70% se consigue una reducción de los costes del proceso del 35%; mientras que si se supone un rendimiento del 100%, la reducción alcanza el 50%, ya que en este caso se duplicaría la duración de la alúmina de las columnas de adsorción.

En la Figura IV.2 se puede ver lo que sería la instalación para operar con el sistema híbrido: sería necesario dirigir la alimentación en primer lugar al módulo de pervaporación y el retenido que sale de él, se dirigiría a la columna de adsorción.

Para poder realizar el estudio comparativo completo sería necesario dimensionar correctamente el equipo de pervaporación y evaluar su coste de inversión. Los costes de mantenimiento de la pervaporación básicamente se reducen al cambio de las membranas. La duración de éstas tampoco está fijada, pero el fabricante estima que puede ser necesario un cambio anual.

Tabla IV.4. Comparación económica de las diferentes alternativas en el proceso de purificación de estireno

	ALTERNATIVA 1	ALTERNATIVA 2	ALTERNATIVA 3
	Funcionamiento actual (sólo adsorción)	Pervaporación ($\eta = 70\%$) + adsorción	Pervaporación ($\eta = 100\%$) + adsorción
Concentración inicial de agua media (mg/kg)	100	30	0
Concentración inicial de TBC media (mg/kg)	8,5	8,5	8,5
Caudal medio de estireno (l/min)	30	30	30
Conc. máxima de agua a la salida de torres (mg/kg)	10	10	0
Conc. máxima de TBC a la salida de torres (mg/kg)	0,0	0,0	0,1
Tiempo funcionamiento torres aprox. (h)	400	540	800
Consumo anual previsto alúmina (toneladas)	250	162,5	125
Coste compra alúmina (euros)	332.360	216.034	166.180
Cantidad de alúmina gestionada (toneladas)	250	162,5	125
Coste gestión alúmina (0,37 euros/kg)	92.500	60.125	46.250
Total costes alúmina (euros)	424.860	276.159	212.430

La mejora en la disminución del número de cambios de la alúmina de las torres no sólo es una ventaja desde el punto de vista de los costes asociados a la alúmina; también es deseable reducir la manipulación de esta alúmina contaminada al mínimo porque supone una operación peligrosa desde el punto de vista de la salud y los riesgos laborales del personal dedicado a ello.