



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
Y DE TELECOMUNICACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
QUÍMICA INORGÁNICA

***DISEÑO DEL PROCESO DE
PURIFICACIÓN DE ESTIRENO
MEDIANTE ADSORCIÓN EN ALÚMINA***

María José Rivero Martínez

Santander, Marzo 2002



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
Y DE TELECOMUNICACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
QUÍMICA INORGÁNICA

DISEÑO DEL PROCESO DE
PURIFICACIÓN DE ESTIRENO
MEDIANTE ADSORCIÓN EN ALÚMINA

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR *MARÍA JOSÉ RIVERO MARTÍNEZ*
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DIRECTORAS DE TESIS

Dra. INMACULADA ORTIZ URIBE

Dra. RAQUEL IBÁÑEZ MENDIZÁBAL

Marzo 2002

*A mi Familia y a mi Amor,
que siempre estáis a mi lado.*

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Inmaculada Ortiz por haberme dado la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral, por introducirme en el mundo de la investigación y por toda la confianza que ha depositado en mi.

A la Dra. Raquel Ibáñez por haber estado a mi lado en el día a día y haber compartido conmigo las alegrías y adversidades de la investigación.

Agradezco a todo el personal del Departamento, desde los profesores al personal administrativo y laboral, el trato amable y desinteresado que me han ofrecido en todo momento.

No puedo olvidar a todos mis compañeros de 3^{er} ciclo, tanto a los que están en el Departamento como a los que la vida les ha llevado por otros caminos profesionales.

Especialmente, deseo manifestar mi gratitud más sincera a todo el personal de la empresa Dynasol Elastómeros, comenzando por Juan Esteras y María José Espinosa y sin olvidar a todo el personal de la Planta Piloto, que tanto me han ayudado en el tiempo que estuve con ellos.

Por último, mi agradecimiento a la Comunidad Europea por la financiación del proyecto que ha permitido llevar a cabo todo el trabajo realizado en esta Tesis.

INDICE

<u>RESUMEN</u>	ix
<u>1. INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1. ANTECEDENTES	3
1.1.1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE ESTIRENO	7
1.1.2. TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE ESTIRENO	9
1.1.3. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE CAUCHO SINTÉTICO	12
1.2. LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN	13
1.2.1. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	15
1.2.2. ADSORBENTES	20
1.2.2.1. Carbón activo	21
1.2.2.2. Zeolitas	22
1.2.2.3. Gel de sílice	23
1.2.2.4. Alúmina activada	23
1.2.2.5. Otros adsorbentes	23
1.2.3. ALÚMINA ACTIVADA	24
1.2.4. APLICACIONES DE LA ADSORCIÓN	28
1.3. ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	30
1.3.1. ADSORCIÓN	30
1.3.2. DESTILACIÓN	32
1.3.3. PERVAPORACIÓN	33
1.3.4. OTROS MÉTODOS	38
1.4. ESTUDIO DEL CAMBIO DE ESCALA EN INGENIERÍA QUÍMICA	41
1.5. PROCESO DE PURIFICACIÓN DE ESTIRENO EN LA EMPRESA DYNASOL ELASTÓMEROS	50
1.6. ENFOQUE Y OBJETIVOS	59

2. <u>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u>	61
2.1. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	63
2.1.1. ESTIRENO	63
2.1.2. AGUA	67
2.1.3. 4-TERC-BUTIL CATECOL (TBC)	68
2.1.4. EL ADSORBENTE: ALÚMINA ACTIVADA	69
2.1.5. OTROS REACTIVOS	71
2.2. EQUIPOS EXPERIMENTALES	72
2.2.1. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO	72
2.2.1.1. Experimentación en discontinuo	73
2.2.1.2. Experimentación con la fase líquida circulando en modo continuo	76
2.2.2. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO	78
2.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS	86
2.3.1. VALORACIÓN COLUMBIMÉTRICA KARL-FISHER	87
2.3.2. SONDA DE HUMEDAD	90
2.3.3. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN UV/VIS	94
2.3.4. POROSIMETRÍA DE MERCURIO	95
2.3.5. MÉTODO BET	97
2.4. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS	100
2.4.1. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO	100
2.4.1.1. Experimentos en discontinuo	100
2.4.1.2. Experimentos con la fase líquida circulando en modo continuo	102
2.4.2. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO	105
2.5. SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS	110
2.5.1. EL LENGUAJE gPROMS	110
2.5.2. LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	113

3. <u>ANÁLISIS Y MODELADO DE LA ADSORCIÓN DE AGUA EN ALÚMINA</u>	115
3.1. INTRODUCCIÓN	117
3.1.1. CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE	117
3.2. RESULTADOS DEL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	120
3.2. RESULTADOS DINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DE AGUA EN ALÚMINA	126
3.3.1. RESULTADOS A ESCALA DE LABORATORIO	127
3.3.2. RESULTADOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO	134
3.4. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO Y OBTENCIÓN DE PARÁMETROS	144
3.4.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MODELO	144
3.4.2. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO	152
3.4.2.1. Difusividad molecular	152
3.4.2.2. Coeficiente de dispersión axial	154
3.4.2.3. Coeficiente global de transferencia de materia	155
3.4.2.4. Coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida	156
3.4.2.5. Difusividad en los poros	159
3.5. ANÁLISIS DEL CAMBIO DE ESCALA: VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	161
3.5.1. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE LABORATORIO	161
3.5.2. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE PLANTA PILOTO	169
3.5.3. DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA A ESCALA INDUSTRIAL	172

4. <u>ANÁLISIS Y MODELADO DE LA ADSORCIÓN DE TBC EN ALÚMINA</u>	179
4.1. INTRODUCCIÓN	181
4.2. RESULTADOS DEL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	182
4.2.1. COMPARACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA Y TBC SOBRE ALÚMINA	184
4.3. RESULTADOS DINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DE TBC EN ALÚMINA	186
4.3.1. RESULTADOS A ESCALA DE LABORATORIO	186
4.3.2. RESULTADOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO	197
4.4. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO Y OBTENCIÓN DE PARÁMETROS	200
4.4.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MODELO	200
4.4.2. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO	201
4.4.2.1. Difusividad molecular	201
4.4.2.2. Coeficiente de dispersión axial	202
4.4.2.3. Coeficiente global de transferencia de materia	203
4.4.2.4. Coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida ...	203
4.4.2.5. Difusividad en los poros	204
4.5. ANÁLISIS DEL CAMBIO DE ESCALA: VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	206
4.5.1. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE LABORATORIO	206
4.5.2. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE PLANTA PILOTO	212
4.5.3. DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA A ESCALA INDUSTRIAL	214
5. <u>CONCLUSIONES</u>	217

6.	<u>NOMENCLATURA</u>	223
7.	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	229
	<u>ANEXOS</u>	A1
A1.	FICHEROS DE SIMULACIÓN Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	A5
A2.	FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD DEL ESTIRENO	A21
A3.	CONVERSION DE UNIDADES PARA LA MEDICIÓN CON SONDA DE HUMEDAD	A31
A4.	VIABILIDAD DEL PROCESO ALTERNATIVO DE PURIFICACIÓN DE ESTIRENO MEDIANTE PERVAPORACIÓN	A37

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado el diseño del proceso de purificación de estireno mediante adsorción en alúmina. Esta purificación consiste básicamente en la separación de agua y el inhibidor de la polimerización, 4-terc-butil catecol (TBC), presentes en el estireno como etapa previa en la obtención del caucho sintético, ya que la presencia de estos compuestos dificulta y encarece dicha operación.

Para determinar las condiciones experimentales de trabajo, se ha tomado como referencia un proceso operativo actualmente a escala industrial en la planta de fabricación de caucho sintético que la empresa Dynasol Elastómeros posee en Gajano (Cantabria). Así mismo, se ha empleado el estireno que esta empresa utiliza como materia prima que posee alrededor de 150 mg/kg de agua y 15 mg/kg de TBC.

En primer lugar, se ha procedido a la determinación de los equilibrios de adsorción agua-alúmina y TBC-alúmina. A continuación, se ha efectuado una serie de experimentos dinámicos a escala de laboratorio en los que se han obtenido resultados de la evolución de la concentración de cada uno de los adsorbatos en el estireno a la salida de la columna de adsorción en función del tiempo. Posteriormente, se ha llevado a cabo el desarrollo del modelo matemático para lo que se han analizado las distintas etapas en el proceso de transferencia de materia, así como sus consecuentes resistencias, y se han obtenido los parámetros correspondientes. El modelo matemático, ampliamente utilizado en la bibliografía relacionada, incluye las resistencias a la transferencia de materia ubicadas en la película líquida y en los poros. El parámetro empleado para caracterizar esta última resistencia ha sido obtenido a partir de los datos experimentales obtenidos a escala de laboratorio mediante la optimización del modelo.

A continuación, se ha realizado un análisis del cambio de escala, para lo que previamente ha sido necesario validar el modelo matemático y los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los experimentos realizados a escala de laboratorio. Para ello se ha procedido a la construcción de una planta piloto en la propia factoría que produce el caucho sintético, en la que se han realizado diversos experimentos que han sido contrastados con las simulaciones que predecía el modelo matemático. La comparación ha permitido validar el modelo y los parámetros cinéticos.

Finalmente, utilizando el modelo y los parámetros obtenidos en las etapas anteriores se ha simulado el proceso de purificación de estireno operativo a escala industrial.

In this work, the design of the purification process of styrene by adsorption onto activated alumina, has been carried out. The purification consists basically of removing water and a polymerisation inhibitor, 4-*tert*-butyl catechol (TBC), as a previous step in the manufacture of synthetic rubber.

To determine the experimental working conditions, a real process that operates on industrial scale in a factory which produces synthetic rubber in Spain (Dynasol Elastómeros) has been taken as reference. The styrene used in this work is the industrial raw material and contains approximately 150 mg/kg of water and 15 mg/kg of polymerisation inhibitor.

First, adsorption equilibrium water-alumina and TBC-alumina have been studied. Then, some dynamic experiments on laboratory scale have been carried out in order to obtain breakthrough curves for both adsorbates. A mathematical model that describes the mass transfer process has been developed analysing the possible resistances, and the corresponding parameters have been obtained.

To analyse the scale-up of the adsorption process a pilot plant has been built in the synthetic rubber factory and the experimental results have been compared with the results predicted by the mathematical model. Finally, thanks to the mathematical model, the parameters that have been obtained during the laboratory scale experiments and its validation on pilot plant scale, a model that can describe the industrial process and can be useful to find the best operation conditions has been developed.