

CAPÍTULO 2.
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo los objetivos que se han fijado en este trabajo, es necesario realizar una serie de experimentos a escala de laboratorio y a escala de planta piloto. En este capítulo se va a desarrollar la metodología experimental que se ha seguido para la realización de esos experimentos. Así, se va a efectuar una descripción de los reactivos, los equipos experimentales y las técnicas analíticas utilizadas. Además se describirán las series de experimentos realizadas tanto a escala de laboratorio como a escala de planta piloto.

2.1. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

En el proceso de adsorción objeto de nuestro interés hay dos reactivos principales: el estireno, que es la fase líquida que incluye los compuestos a eliminar, agua y 4-terc-butil catecol (TBC), y la alúmina activada que será el adsorbente.

2.1.1. ESTIRENO

El estireno es el nombre común de uno de los más importantes monómeros aromáticos insaturados.

- Fórmula: C_8H_8 ($C_6H_5CH=CH_2$)
- Peso molecular: 104,15
- N° CAS: 100-42-5
- Sinónimos: feniletileno; vinilbenceno; estírol.
- Estructura química: Figura 2.1.

En las Tablas 2.1. y 2.2 se muestran las propiedades físicas y químicas del estireno.

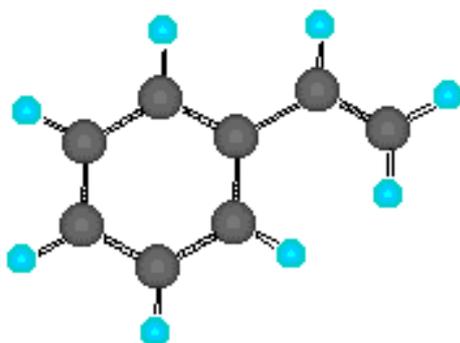


Figura 2.1. Molécula de estireno

Tabla 2.1. Propiedades físicas del estireno

Descripción	Líquido incoloro de olor característico
Pto. fusión (a)	-30,6 °C
Pto. ebullición (a)	145 °C
Pto. inflamabilidad (a)	31 °C
Temperatura de ignición (a)	490 °C
Solubilidad (a)	<ul style="list-style-type: none"> - Soluble en agua (20 °C) = 0,24 g/l - Soluble en acetona, tetracloruro de carbono, benceno, éter, n-heptano, etanol.
Densidad (Kmol/m ³) (b)	$C1/C2 \exp [1 + (1 - T/C3)^{C4}]$ C1 = 0,7397 C2 = 0,2603 C3 = 636 C4 = 0,3009
Viscosidad (c)	$\ln \mu = -2,717 + (946,1 / T) -$ $3,17 \times 10^{-3} \cdot T + 1,68 \times 10^{-6} \cdot T^2$

(a) (Kirk et al., 1978; Ullmann, 1999)

(b) (Perry y Green, 1997)

(c) (Reid et al., 1987)

Es un monómero muy reactivo. Es posible que polimerice bastante fácilmente liberando 69,8 kJ/mol. Es así que la polimerización incontrolada puede provocar un aumento de la presión en un contenedor cerrado. En cualquier caso, el estireno lleva siendo usado a escala industrial durante más de 50 años y se dispone de una amplia experiencia en cuanto a medidas de prevención de incendios y explosiones. Las fugas de estireno pueden ser fácilmente detectadas por su característico olor y por el límite de detección de olor tan bajo (0,005 mg/kg aire) (Ullmann, 1999).

Tabla 2.2. Propiedades químicas del estireno (Repsol, 1999)

CARACTERÍSTICA	VALOR	MÉTODO ANALÍTICO
Color APHA	10 máx.	MA – 09 – 3 – 002
Pureza	99,7 mín.	MA – 09 – 3 – 005
Agua, mg/kg	150 máx.	-
Acidez, mg/kg	5 máx.	-
Aldehidos totales, mg/kg	75 máx.	MA – 09 – 3 – 001
Peróxidos como H ₂ O ₂ , mg/kg	15 máx.	MA – 09 – 3 – 004
Cloruros como Cl ₂ , mg/kg	10 máx.	MA – 09 – 3 – 010
Azufre total, mg/kg	30 máx.	MA – 09 – 3 – 009
Polímeros, mg/kg	15 máx.	MA – 09 – 3 – 007
Inhibidor (TBC), mg/kg	10 – 25	MA – 09 – 3 – 003
Fenil-acetileno, mg/kg	100 máx.	MA – 09 – 3 – 012
Etil-benceno, mg/kg	800 máx.	MA – 09 – 3 – 006

Existen recogidos datos sobre la peligrosidad y toxicidad del estireno, que se presentan en el Anexo 2.

Las especificaciones y métodos de análisis para el estireno han ido cambiando durante los años. Casi todos los fabricantes han usado la norma ASTM D 2827-92, de la que ahora existe una actualización ASTM D 2827-00, para determinar las especificaciones de sus productos a la hora de su comercialización. Esta norma requiere una pureza mínima de 99,7 %. En cualquier caso, la mayoría del estireno que se puede encontrar hoy en el mercado es de mayor pureza. Históricamente, la pureza se determinaba por el punto de congelación, que es el método al que remite la norma antes mencionada. Sin embargo, en la práctica, la mayoría de los fabricantes actualmente usan la cromatografía de gases para determinar las impurezas específicas y así, la pureza del estireno se obtiene restando ese contenido en impurezas. Esta metodología viene especificada en la norma ASTM D 5135-95, Standard Test Method for Analysis of Styrene by Capillary Gas Chromatography.

El estireno que se ha empleado en este trabajo ha sido siempre suministrado por la empresa Dynasol Elastómeros, siendo el mismo que dicha empresa utiliza en su planta de producción de caucho. Este estireno procede de la factoría de la empresa Repsol situada en Puertollano y es transportado en camiones cisterna siguiendo todas las precauciones oportunas al tratarse de un transporte de mercancías peligrosas. Para el caso de la experimentación efectuada en los laboratorios de la Universidad de Cantabria ha sido enviado en bidones de 200 l. En la Universidad se ha almacenado fuera del edificio en una zona especialmente habilitada para el almacenamiento de disolventes y sustancias peligrosas que reúne las condiciones de seguridad pertinentes. En esta misma zona periódicamente se ha realizado el trasvase a envases más manejables en función de los requerimientos experimentales en el laboratorio.

En el caso de la experimentación realizada en la planta piloto instalada en la propia factoría de Dynasol Elastómeros se ha dispuesto de un tanque de almacenamiento pulmón que se carga directamente del tanque principal de estireno bruto de la planta por medio de unas tuberías que lo conectan.

2.1.2. AGUA

El agua es la sustancia más abundante en la tierra y en la materia viva. A menudo sus destacadas propiedades tienen a ser olvidadas. El agua permanece líquida en un amplio rango de temperatura; es un disolvente "ionizante", por su alta constante dieléctrica; puede contribuir a equilibrios ácido-base en un rango de 16 unidades de pH y participar en equilibrios redox en un rango de 2 voltios; la disminución de su densidad cuando solidifica en hielo es crítica para mantener la vida en los océanos.

La molécula de agua contiene dos protones y dos pares de electrones que ocupan un espacio tetraédrico con orbitales híbridos. Sus características geométricas son:

- La longitud del enlace O–H es 0,957 Å.
- El ángulo H–O–H es 104°31'.
- Las distancias O–O son aproximadamente iguales a 2,76 Å.
- Los ángulos O–O–O son básicamente tetraédricos.
- Los protones se encuentran casi exactamente en las líneas O–O a aproximadamente 1 Å del oxígeno.

La estructura del agua ha sido estudiada por numerosos investigadores (Mitchell y Smith, 1977). Algunos de ellos han llegado a determinar que el agua puede estar como monómero en hidrocarburos y además, en disolventes orgánicos ligeramente polares puede existir agua polimérica. Pueden encontrarse datos de constantes de formación de agua como dímero o trímero en líquidos orgánicos polares, junto con constantes de equilibrio para la formación de hidratos en cetonas, éteres y amidas.

La estructura del agua en cualquier superficie es probablemente diferente a la que tiene el agua líquida habitual. En alúminas, la cantidad de agua adsorbida es proporcional al área superficial correspondiendo a uniones de una molécula de agua con dos átomos de oxígeno en la superficie (Mitchell y Smith, 1977).

2.1.3. 4-TERC-BUTIL CATECOL (TBC)

Este compuesto se emplea como inhibidor de la polimerización del estireno. En la Tabla 2.3 se muestran algunas propiedades de este compuesto.

- Fórmula: $C_{10}H_{14}O_2$
- Peso molecular: 166,22
- N° CAS: 98-29-3
- Sinónimos: 4-terc-butilpirocatecol; 4-(1,1-dimetiletil)-1,2-bencenodiol; 4-terc-butil-1,2-dihidroxibenceno
- Estructura química: Figura 2.2.

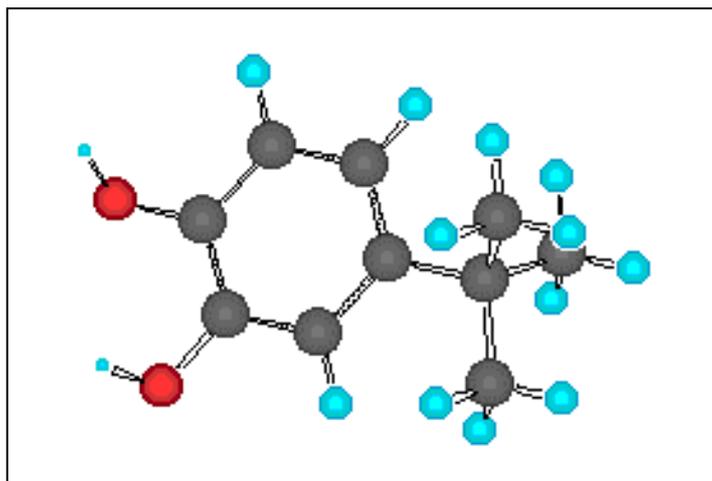


Figura 2.2. Molécula de TBC

Tabla 2.3. Propiedades del TBC (Merck, 1999)

Descripción	Sólido blanquecino de olor fenólico
Pto. fusión	52 – 55 °C
Pto. ebullición	285 °C
Pto. inflamabilidad	129 °C
Temperatura de ignición	160 °C
Solubilidad	- Insoluble en agua (20 °C) - Soluble en éter, alcohol, acetona.
Pureza	> 98 %
Densidad aparente	650 – 700 kg/m ³

2.1.4. EL ADSORBENTE: ALÚMINA ACTIVADA

La alúmina que se ha empleado en este estudio es la misma que se emplea para purificar el estireno en la planta industrial de la empresa Dynasol Elastómeros. El nombre comercial es COMPALOX AN/V-825 y es fabricada por MARTINSWERK GmbH. Su suministro se realiza en bidones metálicos de 185 kg.

En la Tabla 2.4 se presenta el análisis químico de la alúmina que se ha empleado y en la Tabla 2.5 algunos de sus parámetros físicos.

Para la caracterización física de la alúmina empleada como adsorbente en este proceso se han empleado dos técnicas:

- Porosimetría de mercurio
- Método BET para la determinación de la superficie específica.

Tabla 2.4. Análisis químico de la alúmina (Martinswerk, 2000)

COMPOSICIÓN (% peso)	VALOR
Al ₂ O ₃	92 aprox.
SiO ₂	0,01 - 0,03
Fe ₂ O ₃	0,01 - 0,03
TiO ₂	0,005 aprox.
Na ₂ O	0,2 - 0,5
Pérdidas por ignición	8 aprox.

Tabla 2.5. Parámetros físicos de la alúmina (Martinswerk, 2000)

PARÁMETROS FÍSICOS	VALOR
Area superficie específica	230 – 260 m ² /g
Densidad aparente	950 kg/m ³
Gravedad específica	3,1 g/cm ³
Volumen de poros total	0,85 cm ³ /g
Tamaño de grano	2,0 – 5,0 mm

2.1.5. OTROS REACTIVOS

A lo largo de la experimentación se han empleado otros reactivos que pasan a detallarse en la Tabla 2.6, junto con sus características y la aplicación específica en este trabajo.

Tabla 2.6. Otros reactivos empleados en la experimentación

REACTIVO	PUREZA	MARCA	APLICACIÓN
TBC	Puro > 98 %	Fluka	Realización de patrones
Tolueno	PA > 99,5 %	Panreac	Patrones para medir TBC
Metanol	PA 99,8 %	Panreac	Aditivo para medir TBC
Metanol	PRS 99,5 %	Panreac	Limpieza material para análisis
Octanol	PAI 99,5 %	Panreac	Aditivo para medir TBC
NaOH	Normapur PA	Prolabo	Aditivo para medir TBC
Ciclohexano	QP 99,5 %	Panreac	Limpieza (disolvente poliestireno)
Etilbenceno	> 98 %	Fluka	Limpieza (disolvente poliestireno)
Etilenglicol	QP 99 %	Panreac	Líquido refrigerante
Gel de sílice	QP	Panreac	Adsorbente humedad ambiental en armario y en valorador Karl Fisher (con indicador)
Lana de vidrio	QP	Panreac	Soporte alúmina en columna

2.2. EQUIPOS EXPERIMENTALES

En este apartado se va a detallar los distintos equipos empleados para la experimentación. Ésta ha sido diferenciada en dos partes:

- Experimentación a escala de laboratorio.
- Experimentación a escala de planta piloto.

A escala de laboratorio se ha tratado de obtener isothermas de adsorción de ambos sistemas agua-alúmina y TBC-alúmina y una serie de curvas de ruptura. A escala de planta piloto se han obtenido varias curvas de ruptura.

Como etapa previa a esta experimentación ha sido necesaria la puesta a punto de toda la línea de investigación en adsorción. Esto ha llevado consigo la necesidad de realizar previamente una revisión bibliográfica tanto de datos como de métodos experimentales; la determinación de las técnicas analíticas; la selección y montaje de las instalaciones; el acondicionamiento del laboratorio; etc.

2.2.1. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

En primer lugar fue necesario el acondicionamiento del laboratorio donde se iba a realizar la experimentación. Para ello se eligió un laboratorio de aproximadamente 50 m² en el que se colocó un deshumidificador *Trau DH 2200* con objeto de mantener la humedad relativa ambiental controlada a un nivel aproximadamente constante y lo más baja posible (alrededor de un 60 %). También se instaló un equipo de aire acondicionado split, tipo techo, sólo frío, *marca Roca-York, modelo DFO-120/DFM-120*, con capacidad frigorífica de 12.300 w y con termostato de ambiente para tratar de mantener constante también la temperatura ambiental y que esto ayudara a mantener la temperatura del proceso. Dada la susceptibilidad de la alúmina para captar humedad del ambiente se ha mantenido guardada en un armario desecador marca *Saplatec* que está provisto de un cierre hermético, un indicador de humedad y una bandeja para colocar el material desecante que en este caso ha sido gel de sílice.

2.2.1.1. EXPERIMENTACIÓN EN DISCONTINUO

El objetivo de la experimentación en discontinuo es la obtención de las isotermas de adsorción. No se ha encontrado un método estandarizado para la determinación de este tipo de curvas (Joshi, 1987); aunque en la bibliografía se encuentran dos métodos:

- método en tanque agitado y
- método en columna.

En el método en tanque agitado la adsorción tiene lugar poniendo en contacto el adsorbente sólido con el líquido en un tanque agitado (Balzi et al., 1978; Jin y Zhu, 2000; Joshi, 1987; McKay y Allen, 1983; Meshko, et al., 2001; Prasher y Ma, 1977; Rao y Sircar, 1993; Sood y Fleming, 1987; Yang y Al-Duri, 2001). También hay autores que lo realizan poniendo tubos con distintas relaciones líquido-sólido en contacto en rotatorios (Chantong y Massoth, 1983; Szekeres et al., 1998). Con este método, antes del análisis es necesario eliminar las partículas de adsorbente mediante centrifugación y filtración (Santhiya et al., 1999).

Para el método de obtención de isotermas en columna, una cantidad conocida de adsorbente es colocada en una columna pequeña y se hace circular por ella un volumen de líquido repetidas veces hasta que la concentración de soluto en el líquido no cambia, con lo que se supone que se ha llegado al equilibrio (Eaves y Sewell, 1964; Goto et al., 1986; Sircar et al., 1970). Este método proporciona un mejor contacto entre las fases sólida y líquida y elimina el problema de disgregación del sólido que se encontraba en el método del tanque agitado (Teo y Ruthven, 1986). El inconveniente que presenta este método es que para cada relación sólido-líquido es necesario realizar un experimento y este proceso hay que repetirlo varias veces para obtener distintos puntos que nos den la curva completa, a diferencia del otro método, en el que se pueden obtener varios puntos simultáneamente disponiendo simplemente de varios recipientes.

En este trabajo se ha empleado este último método, en columna, para obtener la isoterma de adsorción que relacione la cantidad de agua en el sólido y en el líquido en equilibrio, al considerarse que los resultados obtenidos con él son más

fiables que con el método en tanque agitado, ya que se disminuyen etapas de manipulación de la muestra que pueden ser fuentes potenciales de error.

En la Figura 2.3 se muestra el equipo experimental empleado para obtener isotermas de adsorción en columna.

La columna es de vidrio y posee un encamisado por donde circulará el líquido refrigerante que consiga mantener constante la temperatura del proceso de adsorción.

Para mantener controlada la temperatura a la que se realizan las isotermas se dispone de un baño de recirculación *Polyscience 9510* que incorpora una sonda de temperatura y un controlador, cuyas características se detallan en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Características de baño de recirculación

Rango de temperatura	-30 a 200 °C
Capacidad de refrigeración a 20 °C	660 W/h
Estabilidad	± 0,01 °C
Exactitud	± 0,25 °C
Tipo de cabezal	Con microprocesador 0,01 °C display alfanumérico
Bomba succión	6,6 a 15 l/min
Bomba recirculación	9 a 2° l/min
Capacidad	13 l
Sonda externa	RTD de platino de 4,7 mm Ø x 152 mm longitud

El líquido que se emplea para refrigerar es una mezcla de etilen-glicol y agua al 50 %. Previo a la realización de un experimento el aire húmedo es eliminado mediante purga con nitrógeno Air Liquid N-50 ($H_2O < 3 \text{ mg/kg}$).

La columna empleada tiene 0,14 m de longitud y $8,2 \times 10^{-3} \text{ m}$ de radio interno. Su capacidad aproximada son 25 g de alúmina. A la entrada y a la salida de la columna se han colocado unos manómetros marca *Nuova firma*, rango 0 - 2,5 bar. Las conexiones de la columna son mediante esmerilados de vidrio 14/23.

El flujo de líquido por la columna es ascendente, para favorecer el contacto y evitar caminos preferentes.

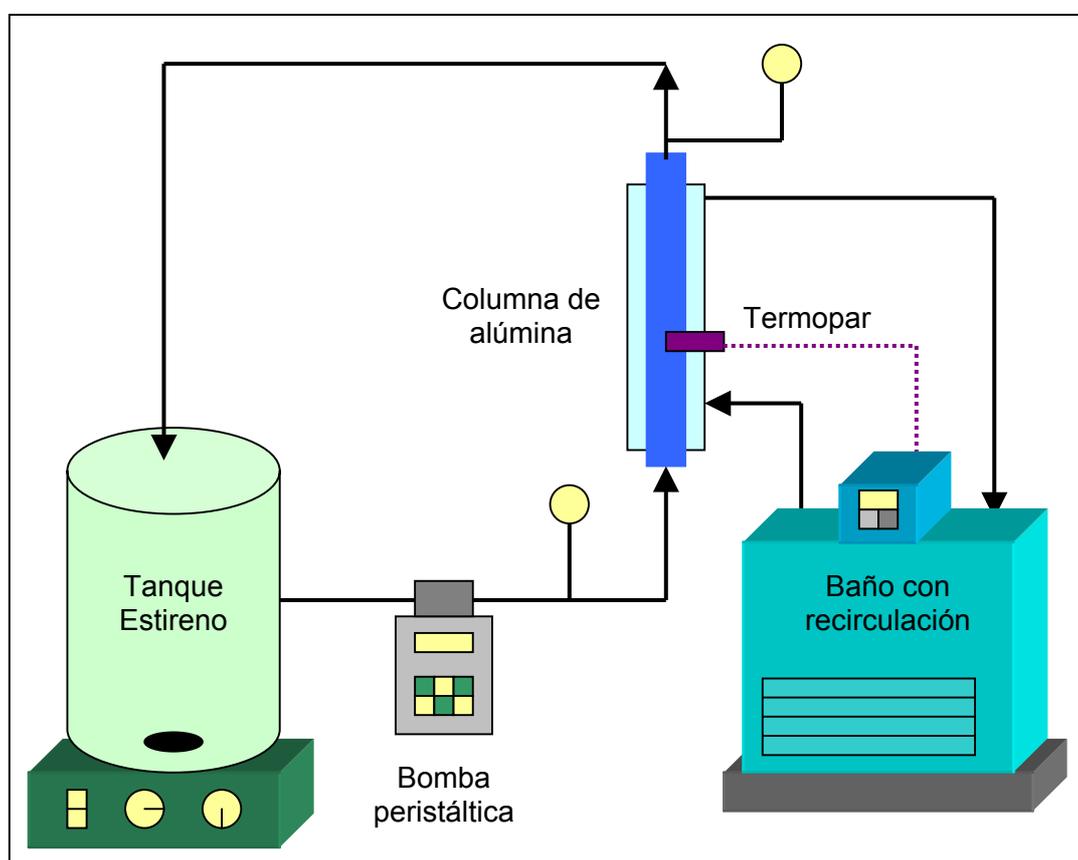


Figura 2.3. Montaje experimental en discontinuo en columna

El tubo empleado en este montaje es de teflón, de 6 y 8 mm de diámetro interno y externo respectivamente y ha sido suministrado por *TecniFluor*.

Para contener el estireno se han empleado dos tanques de vidrio de 0,3 y 2 l respectivamente. Poseen un encamisado por el que circula el fluido refrigerante. En la parte superior presentan cuatro aberturas para tener entrada y salida del fluido, entrada de purga de nitrógeno y toma de muestra que consiste en un septum.

En este caso el termopar para controlar la temperatura está situado en la columna.

La bomba empleada para impulsar el estireno es de tipo peristáltica, de la marca *Gilson modelo Minipuls 4* con 4 canales. El tubo que se utiliza para ella es de *Gilson*, de 2 mm de diámetro interno y de vitón.

2.2.1.2. EXPERIMENTACIÓN CON LA FASE LÍQUIDA CIRCULANDO EN MODO CONTINUO

La experimentación con la fase líquida circulando en modo continuo tiene como objetivo determinar las curvas de ruptura del sistema. Así, podremos obtener representaciones de cómo evoluciona la concentración de soluto en el estireno a la salida de la columna con el tiempo.

El sistema experimental, que se muestra en la Figura 2.4, es semejante al descrito en el apartado anterior con la salvedad de que se requieren dos tanques, uno para almacenar el estireno antes de pasar por la columna y otro para recoger el estireno ya purificado.

La otra diferencia está en la toma de muestra. A la salida de la columna, en la parte superior, se encuentra la toma de muestra de silicona, donde se puede insertar una aguja para tomar la muestra con la misma jeringa que se empleará para realizar la medida de humedad en el equipo Karl Fisher. La muestra para medir TBC se recoge al final de la tubería antes de recogerse el estireno en el segundo tanque.

La instalación cuenta además con un rotámetro marca *Brooks Serie GT 1350*, con válvula de regulación, válido para un rango de caudales entre 6 y 60 ml/min.

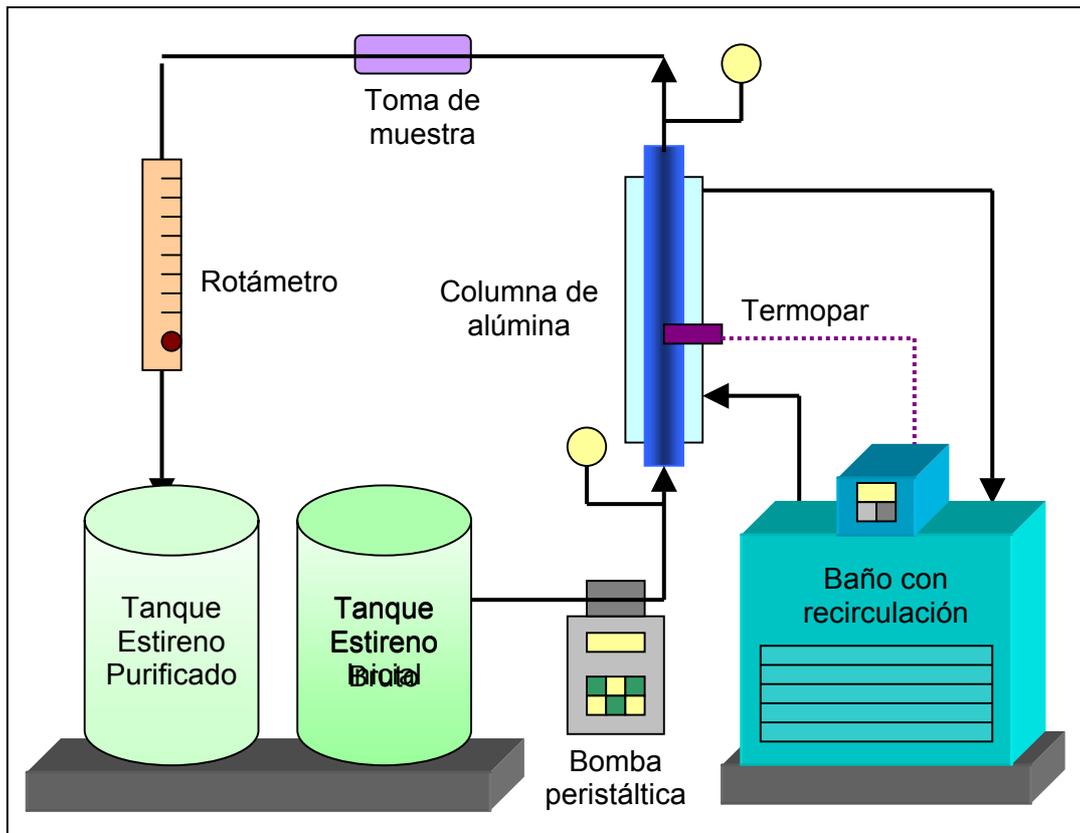


Figura 2.4. Montaje experimental para la circulación de la fase líquida en continuo

Las columnas empleadas para esta serie de experimentos son análogas a las empleadas para discontinuo pero son de mayores dimensiones. En la Tabla 2.8 se puede ver una comparación.

Tabla 2.8. Dimensiones de las columnas experimentales

	Columna 1	Columna 2	Columna 3
Radio interno (m)	$8,2 \times 10^{-3}$	$16,4 \times 10^{-3}$	$16,4 \times 10^{-3}$
Altura (m)	14×10^{-2}	14×10^{-2}	28×10^{-2}

2.2.2. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO

Una vez realizados los experimentos a escala de laboratorio en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica se pasa al diseño, montaje y puesta en funcionamiento de una planta piloto en la factoría de Dynasol Elastómeros en Gajano. En estas nuevas instalaciones se tratará de obtener nuevas curvas de ruptura para los sistemas agua-alúmina y TBC-alúmina.

Para llevar a cabo el dimensionamiento de este nuevo equipo partiendo de los datos de operación de las columnas de adsorción instaladas en la empresa se han calculado los valores de velocidad del fluido en la columna y número de Reynolds, considerándose éstos los datos básicos para realizar el escalado del sistema. A continuación se evalúa la disponibilidad de columnas para la escala de planta piloto. En este punto se tiene en cuenta la posible duración de los experimentos para elegir un tamaño que permita describir suficientemente bien el sistema; pero sin suponer un número de horas excesivo, dado también el elevado consumo de estireno que esta experimentación va a ocasionar.

En la Tabla 2.9 se recogen las dimensiones de las columnas a escala de laboratorio, de planta piloto y a escala industrial.

Tabla 2.9. Tamaños de las distintas columnas

	LABORATORIO	PLANTA PILOTO	INDUSTRIAL
LONGITUD (m)	0,07 / 0,14 / 0,28	0,70	3,66
DIÁMETRO INTERNO (m)	$3,28 \times 10^{-2}$	$7,79 \times 10^{-2}$	1,20
SECCIÓN (m²)	$8,45 \times 10^{-4}$	$47,70 \times 10^{-4}$	1,13

La instalación en planta piloto consta de los siguientes elementos:

1. Tanque pulmón de estireno.
2. Bomba para impulsar la alimentación.
3. Amortiguador de impulsos.
4. Filtro de cesta.
5. Medidor de caudal.
6. Columna para la alúmina.
7. Sonda de temperatura.
8. Sonda de humedad.
9. Manómetros.
10. Válvulas.
11. Tubería y sus accesorios.
12. Línea de disolvente.
13. Línea de nitrógeno.

La Figura 2.5 recoge un esquema de la instalación de la planta piloto.

A continuación se pasa a realizar una descripción detallada de estos elementos.

1. Tanque pulmón de estireno.

Tiene una capacidad de unos 200l. Está fabricado por *Talleres López*. Su material de construcción es acero. Posee un sistema de regulación automática de nivel por el cual cuando éste alcanza un mínimo automáticamente es alimentado desde el tanque principal de estireno húmedo de la planta. Se encuentra presurizado a 0,8 bar aproximadamente.

2. Bomba para impulsar la alimentación.

Es una bomba dosificadora de émbolo y membrana de marca *BRAN & LUEBBE*, modelo *E-P31*. Puede proporcionar un caudal máximo de 12,8 l/h. Trifásica. Motor antideflagrante de 0,37 kW.

Mediante el ajuste de la carrera del émbolo y la frecuencia de las emboladas se puede variar el caudal. Con este último propósito está conectada a un variador de frecuencia *NOVAT serie D*. Posee indicador de rotura de membrana. Tanto en la aspiración como en la impulsión posee válvulas de doble bola.

Su accionamiento se encuentra en un armario de instrumentación dentro de la zona segura de la planta piloto.

3. Amortiguador de impulsos.

Es un acumulador hidroneumático de marca *OLAER* que está cargado con nitrógeno.

Dado que la bomba es de émbolo es necesario introducir en la instalación a continuación de ella este elemento con el propósito de conseguir un flujo de líquido continuo.

4. Filtro de cesta.

Está fabricado por la marca *BOPP & REUTHER*. Modelo *DN10 PN40*. Posee cuerpo de acero. La tela metálica es de acero al cromo-níquel con tamaño de malla de 0,1mm (=3600 mallas/cm²).

Protege al aparato de medición de caudal contra impurezas existentes en los productos y los elimina ya del resto de la línea.

5. Medidor de caudal.

Consiste en un contador de ruedas ovals de la marca *BOPP & REUTHER*, tipo *OI03Ag41/A4, DN6*.

Este medidor de ruedas ovaladas es para la medición volumétrica directa. Las dos ruedas de precisión y dentadas impulsadas por el líquido, se desarrollan una sobre la otra. Cada revolución transporta una cantidad determinada de líquido, con lo que el número de revoluciones es una medida exacta del caudal que circula. Estas revoluciones son transmitidas por medio de un acoplamiento magnético. El medidor incluye un emisor de impulsos *NAMUR, tipo Ag41* que da una salida de 6650 impulsos por litro. El campo de medición es de 6 a 120 l/h y la exactitud de la medición es $\pm 1,5\%$.

Para poder registrar la medición realizada por este contador, son necesarios otros dos elementos electrónicos: una barrera galvánica marca *PEPPERL & FUCHS* y un indicador digital del caudal instantáneo marca *ONIX tipo TCA-200*. Estos últimos deben estar colocados en zona segura, no en planta.

6. Columna para la alúmina.

Ha sido fabricada por *Talleres López* y su material de construcción es acero. Se obtuvo a partir de un tubo normalizado de 3" SCH 40. Por tanto, su diámetro interno es de 0,0779 m. Tiene una longitud de 0,70 m y los orificios de entrada y salida son de 0,02 m. Se cierra mediante bridas. Tanto en la parte superior como en la inferior se coloca una malla metálica de acero inoxidable de 0,8 mm para evitar la caída o arrastre de alúmina. En la columna caben aproximadamente 3,5 kg de alúmina.

7. Sonda de temperatura.

Consiste en un termopar tipo K, marca *COLE PALMER*, colocado en la línea en contacto con el fluido y conectado a un registrador de temperatura marca *TESTO, modelo 922*.

Está situado justo antes de la sonda de humedad ya que la temperatura del fluido es un dato esencial para efectuar la conversión a concentración en mg/kg del valor recogido por la sonda.

8. Sonda de humedad.

La sonda es de óxido de aluminio y está recubierta de acero inoxidable sinterizado y está instalada en un sistema de muestreo de acero inoxidable que incluye un filtro previo para evitar que impurezas puedan dañarla. Es de marca *PANAMETRICS*. Una descripción más detallada se recoge en el apartado 2.3.2, donde se describen los métodos de análisis empleados. Este medidor se completa con una unidad electrónica de la Serie 35 con configuración de sobremesa colocada en zona segura y un ordenador dotado de una tarjeta de adquisición de datos. Con esto se consigue un sistema de muestreo continuo.

9. Manómetros.

En la instalación existen varios manómetros:

- M1: Marca *BOURDON ESPAÑOLA*. Rango 0-10 kg/cm². Está instalado justo a continuación de la bomba de alimentación.

- M2 y M3: Marca *NUOVA FIRMA*. Rango 0-2,5 bar. Están situados antes y después de la columna de adsorción. Nos sirven para ver la pérdida de carga de la columna y además cualquier sobrepresión indicaría la existencia de posibles taponamientos.

10. Válvulas.

A continuación se pasa a realizar una descripción de las distintas válvulas existentes en la instalación:

- V1-V3: Válvulas de bola de tres vías. Marca *HAM-LET*. Serie H800.

- V4-V13: Válvulas de bola de dos vías. Marca HAM-LET. Serie H700.
- V14: Válvula de dos vías de bola. Marca MECESA.
- V15-V16: Válvulas de aguja. Marca WHITEY.
- V17: Válvula antirretorno. Contrapresión 0,75 bar. Marca MECESA.
- V18: Válvula de seguridad. Marca HAM-LET. Tarada a 3 bar.
- V19: Válvulas de bola de tres vías. Marca HAM-LET. Serie H800.

11. Tubería y sus accesorios.

Toda la instalación ha sido construida con tubería de acero inoxidable de diámetro $\frac{1}{4}$ ".

Existen tramos de tubería de acero inoxidable de 12mm de diámetro en las partes de instalación comunes a la de Dynasol, instalándose a continuación las reducciones pertinentes.

El resto de accesorios de la instalación son de las marcas *SWAGELOK*, *HOKE* o *MECESA*.

12. Línea de disolvente.

Las instalaciones de la planta piloto de la empresa poseen un tanque pulmón de disolvente (ciclohexano) que se alimenta desde la planta. De él sale una tubería de acero de 12 mm en la que se ha instalado una T y una válvula para desviar el disolvente hacia nuestra instalación cuando sea necesario; esto es, para tareas de limpieza, ya que al dejar de pasar estireno por las líneas es necesario pasar disolvente para evitar que el estireno polimerice.

13. Línea de nitrógeno.

La planta posee una línea de nitrógeno con una presión aproximada de 1 bar. De igual modo, se ha instalado una T en su línea y se han colocado dos válvulas para dirigir el nitrógeno a nuestra instalación. Éste puede entrar a ella por dos lugares: uno al principio de la instalación para purgarla completamente con nitrógeno y otro, en las proximidades de la sonda, ya que en determinadas ocasiones en operación la sonda se “embebe” de producto y hay que purgarla con nitrógeno.

Hay que tener en cuenta que la zona donde se ha instalado esta planta piloto está clasificada como zona de riesgo de explosiones, ya que pueden existir vapores deflagrantes e inflamables en el aire. Es por ello que todos los equipos, y en especial los eléctricos, deben cumplir una serie de especificaciones muy estrictas. Todo aquel sistema eléctrico que no sea antideflagrante no puede ser instalado en esta zona. Anexa a la zona de la planta piloto, existe una edificación destinada a oficinas y donde están todos los elementos de accionamiento y control de la planta. Aquí sí que se puede instalar cualquier tipo de equipo, a esta zona se le puede denominar “zona segura”.

2.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Una de las partes fundamentales de este trabajo ha sido la determinación de una baja concentración de agua en un compuesto orgánico. La necesidad de determinar agua está asociada a una gran variedad de problemas prácticos y no existe una técnica aplicable a todos ellos. La técnica usada con más frecuencia es la valoración Karl Fisher aunque existen otros tipos de técnicas como (Mitchell y Smith, 1980):

- Métodos químicos.
- Métodos gravimétricos.
- Métodos térmicos.
- Métodos de separación.
- Espectroscopía infrarroja.
- Métodos instrumentales.
- Métodos radioquímicos.
- Métodos físicos.

La decisión suele depender de los requerimientos del análisis y la disponibilidad de medios. En el caso de este trabajo se ha optado por emplear valoración coulombimétrica Karl Fisher y una sonda de humedad de sensor de óxido de aluminio. El caso de la valoración Karl Fisher parece ser una de las técnicas más empleadas y más fiables para la determinación de agua en compuestos orgánicos (Burfield et al., 1984; Goto et al., 1986; Gurvich et al., 1961; Lane, 1946; Loveland et al., 1958; Mitchell y Smith, 1980; Sircar et al., 1970). El caso de emplear la sonda de humedad para el trabajo en continuo en planta piloto facilita mucho el trabajo al poder tener el equipo automatizado. Además, los resultados proporcionados por la sonda resultan fiables en el rango bajo de concentración de agua, que es donde se centra el presente estudio.

El otro compuesto que se ha analizado ha sido el TBC. En este caso se ha empleado la espectrofotometría de absorción uv-visible siguiendo una norma ASTM.

El sólido empleado como adsorbente, la alúmina activada, ha sido caracterizado mediante porosimetría de mercurio y método BET.

2.3.1. VALORACIÓN COLUMBIMÉTRICA KARL-FISHER

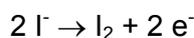
Para efectuar el análisis del contenido de agua del estireno se ha empleado el valorador coulombimétrico *Mettler Toledo DL36*.

Existe la norma ASTM E 1064 – 00 “Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fisher Titration” que describe de un modo genérico el equipo y el modo de realizar un análisis.

En el método Karl Fisher para determinar el contenido en humedad de una muestra, el agua reacciona con yodo (I_2) y dióxido de azufre (SO_2) en presencia de metanol (CH_3OH) y una base (RN).



En la reacción volumétrica el yodo se añade como un valorante; mientras que en la valoración coulombimétrica el yodo es generado electrolíticamente por un anolito que lo contiene.



Mientras haya agua presente en la celda de valoración, el yodo generado reacciona de acuerdo a la primera reacción mostrada. Tan pronto como el agua se haya consumido en la reacción, habrá un pequeño exceso de yodo en el anolito. El electrodo doble de platino detectará este exceso de yodo y la generación de yodo se detendrá. De acuerdo con la ley de Faraday, la cantidad de yodo generada es proporcional a la corriente que ha pasado. En la reacción, I_2 y H_2O reaccionan en proporción 1:1. Un mol de agua (18 g) corresponde por tanto a 2×96.500 culombios. En otras palabras, se consume una cantidad de electricidad de 10,72

culombios por mg de agua. Así, el consumo total de electricidad nos dará la medida de la cantidad de agua presente en la muestra (Mettler Toledo, 1999).

Los reactivos empleados han sido adquiridos de la marca Riedel-de Hæn, bajo las denominaciones de HYDRANAL® Coulomat A y Coulomat C, para el anolito y el catolito respectivamente. Para comprobar la fiabilidad del equipo periódicamente se han inyectado muestras de una solución patrón HYDRANAL Check Solution 0,1.

Este equipo permite la posibilidad de ser conectado mediante un cable RS9-RS9 a una balanza analítica *Mettler Toledo, modelo AB 204 S*, desde la que se transfiere el peso de la muestra con lo que el equipo ofrece la cantidad de agua en la muestra en unidades de concentración.

Las muestras de estireno se recogen con una jeringuilla de vidrio perfectamente seca y se procede a su pesado. A continuación se inyecta la muestra en el equipo valorador y se vuelve a pesar la jeringuilla para, por diferencia, conocer el peso exacto de muestra analizada. Este valor se transfiere automáticamente al equipo que en la valoración obtiene la cantidad de agua existente en la muestra. Finalmente, el equipo proporciona un valor de concentración, por ejemplo, en ppm (mg/kg).

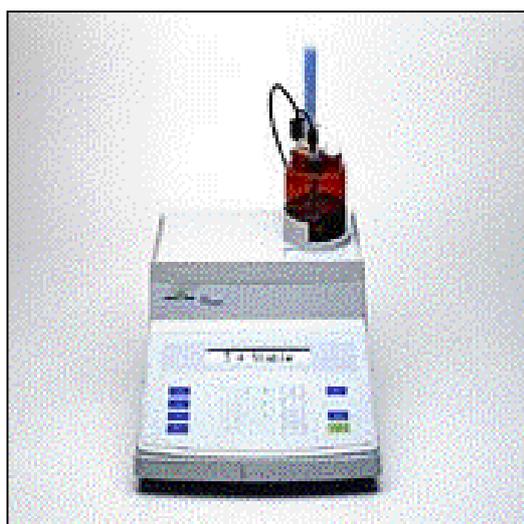


Figura 2.6. Equipo de valoración Mettler Toledo DL36

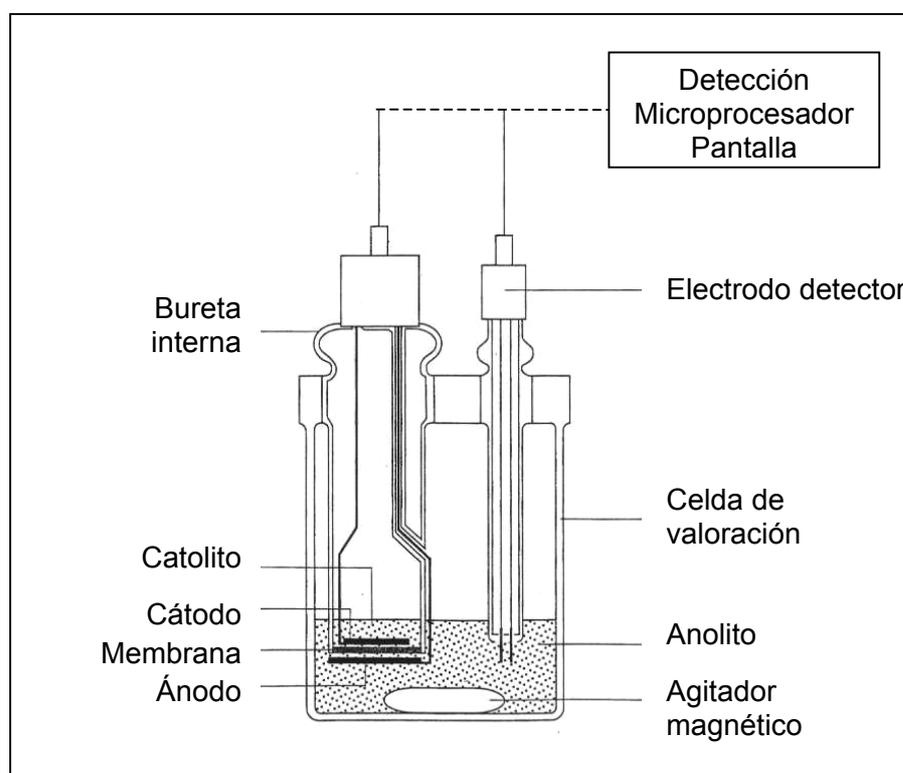


Figura 2.7. Diagrama de la celda de valoración

Las Figuras 2.6 y 2.7 muestran una figura del equipo y un esquema de la celda de valoración respectivamente.

Este método ha sido empleado por diversos autores para determinar el contenido en agua de compuestos orgánicos (Lane, 1946; Gurvich et al., 1961; Mitchell y Smith, 1977; Burfield et al., 1984; Goto et al., 1986). Es necesario tener presente que en este método de análisis algunas de las impurezas presentes en las muestras pueden influir en el resultado final de la valoración (Lane, 1946; Michell y Smith, 1980), factor éste que deberá ser tenido en cuenta a la hora de evaluar la precisión de la medida.

2.3.2. SONDA DE HUMEDAD

Otro método empleado para medir la humedad ha sido una sonda *Marca Panametrics*. Este dispositivo permite realizar un seguimiento de la concentración de agua en continuo al estar instalado en línea a la salida de la columna en un sistema de muestreo de acero inoxidable que incluye un filtro previo para evitar que impurezas puedan dañarla.

La sonda es de óxido de aluminio y está recubierta de acero inoxidable sinterizado. El higrómetro de óxido de aluminio es un transductor que convierte presión de vapor de agua en una señal eléctrica. Una imagen de la sonda se muestra en la Figura 2.8.

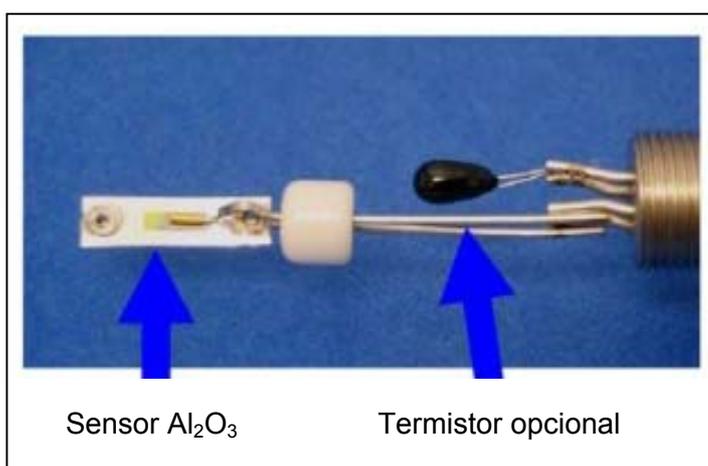


Figura 2.8. Sonda para analizar humedad

El sensor de óxido de aluminio consiste en una tira de aluminio que es anodizado mediante un proceso especial que le proporciona una capa de óxido poroso. Un recubrimiento muy fino de oro es evaporado sobre esta estructura. La base de aluminio y la capa de oro forman los dos electrodos de lo que es esencialmente un capacitor de óxido de aluminio. El vapor de agua se transporta rápidamente a través de la capa de oro y se equilibra en las paredes de los poros de una forma que se puede relacionar mediante una función con la presión de vapor del agua en la atmósfera que rodea al sensor. El número de moléculas de agua absorbidas en la estructura del óxido determina la conductividad de la pared de poros. Cada valor de resistencia de la pared de poros proporciona un valor

distinto de impedancia eléctrica lo que se convierte en una medida directa de la presión de vapor del agua.

La consola electrónica para este sensor es básicamente un instrumento de medida de impedancia cuyas características han sido elegidas para ser compatible con el elemento de óxido de aluminio. Con un voltaje constante aplicado al sensor, el cambio en la impedancia del elemento debida a un cambio en la presión de vapor de agua, resulta en un cambio de corriente. La calibración de la señal con el punto de rocío termina de definir la respuesta del sensor. En la Figura 2.9 se muestra el conjunto completo de sonda y analizador.



Figura 2.9. Equipo completo de sonda y analizador

La señal detectada por la sonda es enviada a una unidad electrónica de la marca Panametrics, Serie 35, con configuración de sobremesa colocada en zona segura. Ésta posee una pantalla en la que se puede leer el valor de humedad como punto de rocío medido en °C. Se ha efectuado la curva de calibración correspondiente que relaciona la señal eléctrica de salida de la sonda con el valor de humedad en punto de rocío, que se muestra en la Figura 2.10. La relación entre el punto de rocío (°C) y la señal (voltios) se muestra en la ecuación (2.1), con un ajuste de $r^2 = 0,999$.

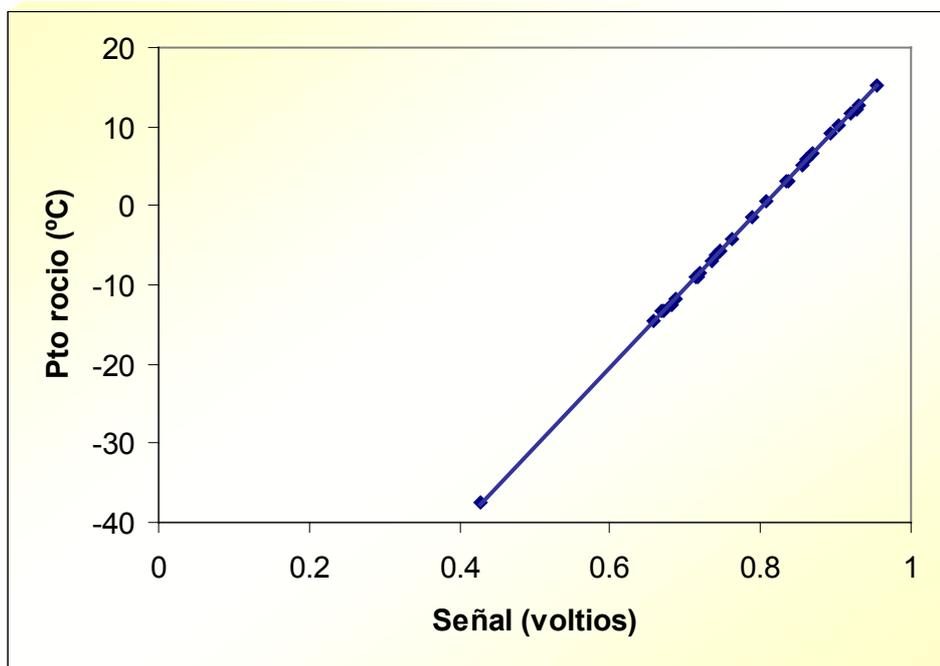


Figura 2.10. Curva de calibración para la sonda de humedad

$$y = 99,988 x - 80,339 \quad (2.1)$$

El sistema de medida se complementa con un ordenador instalado a continuación de este equipo, que está dotado de una tarjeta de adquisición de datos, de forma que las medidas de la sonda se le envían en forma de señal eléctrica y así pueden quedar registradas.

El ordenador tiene un programa para convertir este dato de señal eléctrica en el valor de concentración de agua en mg/kg, que se recoge en el Anexo 3. Mediante el programa *Das Wizard* se han podido ir recogiendo con formato de hoja de cálculo de *Microsoft Excel*. Para ello existe un botón que se muestra en la Figura 2.11 con el que se abre un cuadro de diálogo que hay que rellenar del siguiente modo:

TASK LIST:	HOLA		
DATA:	Format of each sample:	volts	
SCAN:	Samples per chanel:	1	
	Source:	internal	
	Scan Rate:	1 Hz	
	Number of scans:	3	

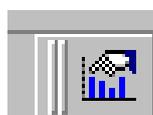


Figura 2.11. Botón del programa Das Wizard

Este programa se complementa con una macro que permite configurar las muestras que se quieren recoger y cada cuánto tiempo, definiendo:

- N° de ciclos (N° de muestras total a recoger)
- Seg entre ciclos (Tiempo, en segundos, entre cada muestra).

El rango de temperatura de trabajo es entre -110 y $+70$ °C, lo que cumple ampliamente el rango de nuestras concentraciones de trabajo. Un dato importante a tener en cuenta es que la temperatura ambiente debe ser al menos 10 °C mayor que la temperatura del punto de rocío de trabajo. Si esta condición no se mantiene, podría ocurrir que la humedad condensara en el sensor o en el sistema de muestreo, lo que originaría errores de lectura. El error del equipo en el rango de trabajo de entre 60 y -65 °C es de ± 2 °C (Panametrics, 1995).

Varios autores han empleado este tipo de sonda para efectuar sus medidas de humedad en compuestos orgánicos (Burfield et al., 1984; Eaves y Sewell, 1964; Joshi, 1987). También es empleada por la empresa Dynasol Elastómeros.

2.3.3. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN UV/VIS

El análisis de TBC en estireno se ha realizado siguiendo la norma ASTM D 4590–95a “Standard Test Method for Colorimetric Determination of *p*-tert-Butylcatechol in Styrene Monomer or AMS (α -Methylstyrene) by Spectrophotometry”.

El aparato empleado ha sido un espectrofotómetro marca *Perkin Elmer*, modelo *Lambda 2*, que posee doble haz, es válido para las regiones UV y visible y posee un microprocesador electrónico. Sus características se detallan en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. Características del espectrofotómetro Perkin Elmer, Lambda 2

Rango de longitud de onda	190 – 1100 nm
Precisión longitud de onda	$\pm 0,3$ nm en pico deuterio
Reproducibilidad	$\pm 0,1$ nm
Estabilidad de la línea base	$\pm 0,001$ A

El fundamento del espectrofotómetro se basa en que la cantidad de luz absorbida, a una longitud de onda determinada, es proporcional a la cantidad de sustancia existente en la muestra. Para ello es necesario añadir unos reactivos a la muestra que reaccionen con la sustancia objeto de análisis, en este caso el TBC, dando una sustancia coloreada que absorba radiación a una longitud de onda concreta. En este caso, a la muestra se le añade una disolución de hidróxido sódico alcohólico 0,15 N y metanol, con lo que se forma un compuesto color rosado que absorbe la radiación a una longitud de onda de 490 nm.

Este método es aplicable para un rango de concentraciones de TBC de entre 1 y 100 ppm. Los datos obtenidos por este procedimiento pueden presentar desviaciones standard absolutas de 0,34 y 0,40 ppm para niveles de 12 y 48 ppm respectivamente (ASTM, 1995).

Para introducir las muestras en el equipo se han empleado parejas de celdas de cuarzo SUPRASIL[®] tipo 100-QS de 10 mm de paso de luz marca HELIMA[®].

Las lecturas que se obtienen en el espectrofotómetro son absorbancias. Por ello para poder obtener su correspondencia a unidades de concentración es necesario elaborar una recta de calibrado con patrones de concentración conocida como la que se muestra en la Figura 2.12.

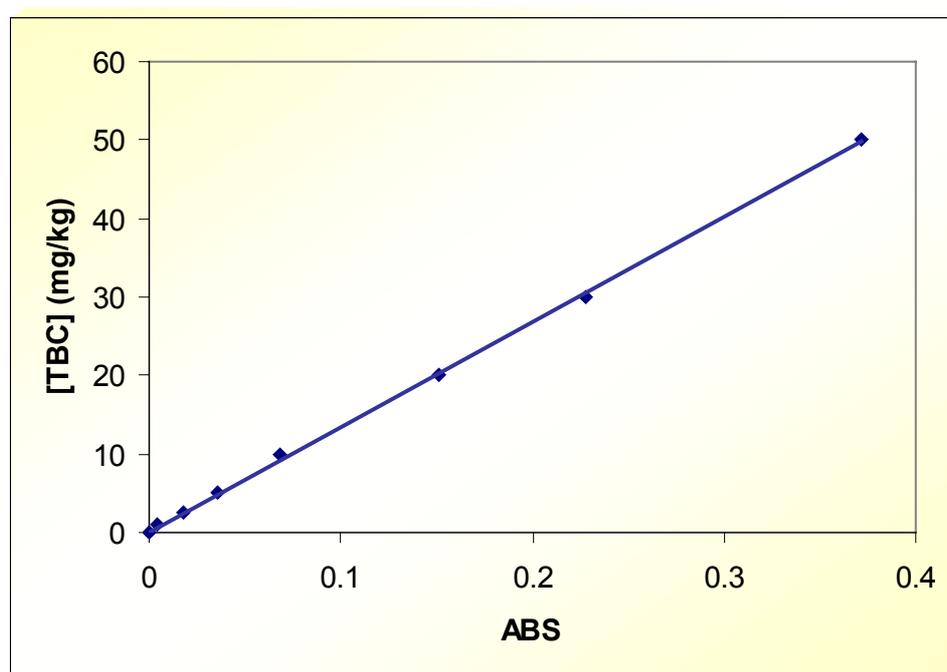


Figura 2.12. Recta de calibrado para medir la [TBC] por espectrofotometría

La expresión matemática de la recta de calibrado se muestra en la ecuación (2.2). Se ha obtenido con un ajuste de $r^2 = 0,999$.

$$y = 133,85 x \quad (2.2)$$

2.3.4. POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Para efectuar este tipo de análisis se dispone de un equipo *Micromeritics Porosizer 9310* conectado a un microprocesador. La técnica de porosimetría de

mercurio se basa en la ley de capilaridad que describe la intrusión de un líquido en poros pequeños. Esta ley, en el caso de un líquido que no moja como el mercurio y aplicada a poros cilíndricos se expresa mediante la ecuación de Washburn:

$$d = -4 \frac{1}{P} \sigma \cos \theta \quad (2.3)$$

donde d es el diámetro de poro, P la presión ejercida, σ la tensión superficial del mercurio y θ el ángulo de contacto del mercurio con el sólido a analizar. Para aplicar esta ecuación se toman los siguientes valores:

$$\text{Tensión superficial } \sigma = 485 \text{ dinas/cm}^2$$

$$\text{Ángulo de contacto } \theta = 130^\circ$$

El equipo trabaja a dos niveles de presión. A baja presión entre 1 y 22 psias, como mínimo, y a altas presiones entre 50 y 30.000 psias, con lo que cubre un intervalo de tamaños de poro comprendido entre 300 μm y 6 nm de diámetro. El volumen de mercurio que entra en los poros se mide por la variación en la capacitancia de un condensador cilíndrico coaxial formado por una coraza metálica externa que rodea el vástago del penetrómetro y el capilar interno de mercurio.

El recipiente para llevar a cabo la intrusión de mercurio ha sido un penetrómetro de aproximadamente 3 cm^3 de volumen.

Para efectuar una medida se realizan los siguientes pasos: Inicialmente se pesan el penetrómetro y la muestra. Previamente al comienzo de la intrusión de mercurio se desorbe la muestra a temperatura ambiente. Una vez concluida esta operación se inyecta mercurio en el penetrómetro y se procede a la medida del volumen intrusionado en el sistema de baja presión, que nos proporcionará la distribución de tamaños y el volumen de poros comprendido entre 300 y 8 μm . A continuación se procede a efectuar el análisis a alta presión, que se consigue mediante el empleo de un aceite de alta presión. Con este sistema se pueden alcanzar valores de hasta 30.000 psias, lo que corresponde a un diámetro de poro de 6 nm.

Una vez realizadas estas operaciones el equipo proporciona los siguientes datos (Micromeritics, 1988):

- Volumen total intrusionado (cm^3/g): máximo volumen de mercurio introducido en los poros a la máxima presión alcanzada.
- Densidad a granel (densidad *bulk*) (g/cm^3): se calcula dividiendo el peso de muestra entre su volumen a la presión inicial de llenado de mercurio.
- Densidad aparente o de esqueleto (densidad *skeletal*) (g/cm^3): se calcula de modo análogo a la densidad a granel pero tomando el volumen de la muestra a la máxima presión alcanzada.

Con estos resultados se puede calcular la porosidad del sólido de la siguiente manera:

$$\text{Porosidad} = \frac{\text{densidad aparente} - \text{densidad a granel}}{\text{densidad aparente}} \quad (2.4)$$

También se puede hacer un estudio de la distribución de tamaño de poros, teniendo en cuenta la clasificación en función de su diámetro recomendada por la IUPAC (IUPAC, 1994) y que es ampliamente aceptada en toda la literatura relacionada con la adsorción (Dabrowski, 2001):

Microporos:	< 2 nm
Mesoporos:	entre 2 y 50 nm
Macroporos:	> 50 nm

2.3.5. MÉTODO BET

Para la determinación de la superficie específica del adsorbente por el método BET se ha empleado un equipo *ASAP 2000 de Micromeritics*, acoplado a un microprocesador.

Mediante la introducción de una serie de aproximaciones, la teoría BET permite la extrapolación del modelo monocapa de Langmuir a la adsorción en multicapa. Bajo condiciones de equilibrio las velocidades de condensación y evaporación son iguales en cada capa adsorbida, y asumiendo que las constantes de evaporación-condensación son idénticas para todas las capas se obtiene, sumando la cantidad adsorbida en todas las capas, la ecuación BET:

$$\frac{P}{x(P_0 - P)} = \frac{1}{x_m c} + \frac{(c-1) P}{x_m c P_0} \quad (2.5)$$

donde P/P_0 es la presión relativa (presión de equilibrio/presión de saturación del N_2 líquido puro a la temperatura de medida), x es la cantidad adsorbida a cada presión relativa, x_m la capacidad de la monocapa y c una constante relacionada con el valor de adsorción de la primera capa.

La ecuación BET implica una relación lineal entre $P/x(P_0-P)$ y P/P_0 ; pero el intervalo de linealidad sólo se cumple para valores de P/P_0 comprendidos entre 0,05 y 0,30 en las isothermas de adsorción. A partir del valor de x_m calculado y aplicando la ecuación BET en ese intervalo de presiones parciales se puede obtener el valor de la superficie específica como:

$$Se(m^2 / g) = \frac{x_m \cdot N_{AV} \cdot A_m \cdot 10^{-20}}{M} \quad (2.6)$$

donde N_{AV} es el número de Avogadro, A_m es el área media ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa y M es el peso molecular del adsorbato.

Para obtener un valor fiable de superficie específica por el método BET se requiere la medida de cinco puntos en el intervalo de linealidad de las presiones parciales.

El funcionamiento del equipo se basa en la introducción y extracción de volúmenes constantes y conocidos de nitrógeno gas en un portamuestras donde se ha depositado el sólido objeto de estudio. Dicho portamuestras se encuentra alojado durante el análisis en un recipiente con nitrógeno líquido.

Inicialmente se introduce en el portamuestras una cantidad de sólido y se desgasifica a 140 °C. La diferencia de peso entre el portamuestras con el sólido desgasificado y el portamuestras con el sólido sin desgasificar proporciona el peso de muestra analizado. Una vez pesado y desgasificado, el portamuestras se acopla en el punto de entrada de nitrógeno. El equipo permite trabajar automáticamente mediante la selección de las condiciones de operación: fijando una tabla de presiones, el equipo introduce o extrae volúmenes de N₂ hasta alcanzar el equilibrio a cada una de estas presiones. Para cada intervalo se mide también el incremento en el volumen de nitrógeno y cada 30 minutos el equipo mide la presión de saturación, todos ellos datos necesarios para la aplicación de la ecuación BET y el cálculo de la superficie específica (Micromeritics, 1992).

La representación del volumen de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa constituye la isoterma de adsorción característica de cada sólido.

2.4. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

Como ya se ha explicado en el apartado 2.2 al describir los equipos experimentales, la experimentación se ha diferenciado en dos partes:

- Experimentación a escala de laboratorio.
- Experimentación a escala de planta piloto.

En este apartado se procederá a describir cómo se han efectuado todos estos experimentos.

2.4.1. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

2.4.1.1. EXPERIMENTOS EN DISCONTINUO

Dado que el objetivo de esta experimentación en discontinuo es obtener curvas de equilibrio que relacionen la cantidad de adsorbato en el líquido, C , frente a la cantidad de adsorbato en el sólido, q , en el equilibrio, se tratará de poner en contacto distintas relaciones de estireno y alúmina de forma que cada relación proporcione un punto de equilibrio de la curva buscada.

Una vez en contacto el sólido y el líquido en la relación deseada, se esperará a que se alcance el equilibrio. La cantidad de adsorbato que pasa a la fase sólida se obtendrá mediante un sencillo balance, conociendo las cantidades de adsorbato iniciales y finales para cada relación, como indica la ecuación 2.7.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot \rho}{m} \quad (2.7)$$

donde:

C es la concentración final de adsorbato en el líquido, en mg/kg;

C_0 es la concentración inicial, en mg/kg;

- V es el volumen de estireno, en l;
- ρ es la densidad del estireno, en kg/l;
- m es la masa de alúmina, en g; y
- q es la cantidad adsorbida, en mg de soluto / mg de adsorbente.

El modo de operación para obtener isotermas de adsorción es el siguiente: el equipo experimental se dispone como muestra la Figura 2.3. En la parte inferior de la columna se coloca una base de lana de vidrio que servirá de soporte para la alúmina. A continuación se llena la columna, dando leves golpes para asegurarse de que las partículas de sólido se colocan del modo más compacto posible y finalmente, en la parte superior se coloca otra capa de lana de vidrio para evitar que el estireno pueda arrastrar partículas de sólido. La columna se cierra aplicando grasa de vidrio a los esmerilados y colocando en ellos unas pinzas adecuadas, con lo que el sistema queda perfectamente cerrado y sellado para que no pueda entrar humedad del exterior.

El baño de recirculación que va a servir para controlar la temperatura del proceso se conecta previamente para que el líquido refrigerante alcance la temperatura necesaria para asegurarse de que el experimento se realice de modo isoterma y a la temperatura deseada de 10 °C y el estireno que se va a emplear se conserva en el frigorífico.

Previo a comenzar el proceso de adsorción y una vez que está montado todo el sistema, se hace pasar una corriente de nitrógeno durante unos minutos para eliminar todo el aire del sistema.

Una vez que todo está preparado, se acciona la bomba peristáltica y el estireno comienza a pasar por la columna en sentido ascendente.

La toma de muestra para medir el contenido en agua se realiza obteniendo una muestra directamente del tanque mediante un septum con la misma jeringa y aguja con la que inmediatamente se analizará en el equipo de valoración Karl-Fisher. La muestra para analizar el TBC se recoge del tanque en un tubo de vidrio con cierre roscado hermético al finalizar el experimento.

La experimentación se ha realizado manteniendo una cantidad fija de alúmina (25 g ó 10 g) y variando la cantidad de estireno para conseguir las distintas relaciones que han variado entre los siguientes límites:

1 g de alúmina / 5 ml de estireno \Rightarrow 1 g de alúmina / 200 ml de estireno

Cada relación sólido-líquido se ha mantenido en contacto el tiempo suficiente para asegurarse de que se ha alcanzado el equilibrio.

2.4.1.2. EXPERIMENTOS CON LA FASE LÍQUIDA CIRCULANDO EN MODO CONTINUO

En este caso se trata de realizar un estudio dinámico del sistema que nos permita obtener representaciones de concentración de salida frente al tiempo. Algunos autores eligen representar la concentración de salida frente al volumen de elución (Bouanga, et al., 1986); pero desde el punto de vista ingenieril la primera elección parece la más adecuada y de hecho es la que aparece mayormente en la bibliografía.

Algunos autores opinan que es preferible el flujo descendente porque el ascendente puede dar lugar a fluidización de las partículas (McCabe et al., 1991); aunque ésto en el presente trabajo no ocurre porque se emplean velocidades muy inferiores a las que causarían este efecto. Y otra razón argumentada es que gases ascendentes pueden acumularse en la celda de muestreo dando lugar a dos fases, lo que falsearía la medida (Joshi, 1987); pero en nuestro caso esto tampoco es posible porque, en primer lugar, el sistema está totalmente cerrado y no se permite la existencia de aire en el sistema, ya que supondría entrada de humedad y podría falsear los resultados; y en segundo lugar, el tubo de salida, donde se recoge la muestra, no está en posición horizontal, sino que presenta una inclinación suficiente para que de existir alguna burbuja de gas salga del sistema. La mayoría de los autores se inclinan por emplear flujo ascendente (Derr y Willmore, 1939; Eaves y Sewell, 1964; Goto et al., 1986; Jin y Zhu, 2000). Además el proceso que opera a escala industrial en la empresa Dynasol Elastómeros, que se pretende reproducir a escala de laboratorio, opera también con el líquido fluyendo en sentido ascendente.

El modo de operación en semicontinuo es semejante a la experimentación en discontinuo en columna. El sistema experimental se muestra en la Figura 2.4. Las distintas columnas se llenan de alúmina dando leves golpes para asegurarse de que el lecho está bien compactado y se coloca la lana de vidrio en ambos extremos. El sistema queda perfectamente sellado para evitar entrada de aire del exterior. En este caso el equipo refrigerador enfría solamente la columna, ya que ahora es necesario emplear un tanque mayor para contener el estireno inicial y no se dispone de uno con encamisado. El estireno se mantiene frío en una nevera antes de introducirlo en el tanque y la temperatura ambiental está controlada mediante un sistema de aire acondicionado. Temporalmente también se ha trabajado introduciendo el tanque inicial en un recipiente mayor en el que se mantenía una corriente de agua fría para ayudar a mantener la temperatura. En cualquier caso, el termopar se ha instalado siempre en la columna, con lo que se ha garantizado el control de la temperatura en el proceso de adsorción. Además, aunque la adsorción sea un proceso exotérmico, en el caso del secado de líquidos con bajo contenido en agua, el proceso ocurre prácticamente bajo condiciones isotermas ya que el líquido posee la capacidad térmica suficiente para absorber el calor de adsorción sin provocar un cambio de temperatura en el proceso (Misra, 1986).

La toma de muestras se realiza con una jeringa a la salida de la columna, para medir la concentración de agua mediante valoración Karl-Fisher y recogiendo una cantidad suficiente de muestra (unos 15 ml) de estireno en un tubo con cierre roscado para analizar el contenido en TBC.

Las variables que se han modificado en los distintos experimentos han sido:

- Longitud del lecho, o lo que es lo mismo, masa de alúmina.
- Caudal de estireno.

En todos ellos se ha mantenido constante la temperatura de experimentación a 10 °C. Las concentraciones iniciales de agua y TBC son las que tiene el estireno que proviene directamente del fabricante, con lo que han podido variar ligeramente.

En la Tabla 2.11 se muestran los experimentos realizados en semicontinuo así como las condiciones de cada uno de ellos. Todos ellos han sido realizados al menos por duplicado.

Tabla 2.11. Experimentación en la fase líquida circulando en modo continuo a 10 °C

Exp N°	Alúmina (kg)	Longitud Lecho (m)	C _o H ₂ O (mg/kg)	C _o TBC (mg/kg)	Caudal (l/h)	u _s (m/s)
1	0,0625	0,070	100,0	6,33	1,02	3,35 x 10 ⁻⁴
2	0,125	0,141	142,0	11,66	1,02	3,35 x 10 ⁻⁴
3	0,250	0,282	133,5	11,66	1,02	3,35 x 10 ⁻⁴
4	0,125	0,141	163,7	15,01	1,98	6,51 x 10 ⁻⁴
5	0,0625	0,070	161,6	15,01	1,98	6,51 x 10 ⁻⁴
6	0,0625	0,070	165,2	13,67	0,50	1,66 x 10 ⁻⁴

La decisión de emplear estas dimensiones de lecho y estos caudales se ha basado en las condiciones de operación y características de la unidad industrial que actualmente está funcionando en la empresa Dynasol Elastómeros, que se detallarán en las Tablas 3.3 y 3.16, respectivamente. Se ha tratado de mantener los valores de número de Reynolds y velocidad superficial que se utilizan en el proceso industrial. De ahí también, la selección de la temperatura de operación de 10 °C.

2.4.2. EXPERIMENTACIÓN A ESCALA DE PLANTA PILOTO

La planta piloto que se describe en la Figura 2.5 ha sido instalada en la factoría de la empresa Dynasol Elastómeros en un espacio en el que la propia fábrica posee otras plantas piloto que reproducen otros procesos. Se trata de un espacio parcialmente abierto a la atmósfera; por tanto, no ha sido posible mantener las condiciones ambientales tan controladas como en la experimentación realizada en el laboratorio. Además, tampoco ha sido posible realizar los experimentos con un control de la temperatura tan exhaustivo como los realizados previamente. Aún así, se puede considerar que los resultados obtenidos son suficientemente representativos como se verá más adelante.

El modo de operación en este caso ha sido el siguiente: una vez montada toda la instalación el primer paso es rellenar la columna de alúmina. Para evitar que ésta se caiga o pueda ser arrastrada por el estireno se colocan dos mallas en la parte superior e inferior respectivamente y mientras se está rellenando con el sólido, se va golpeando la columna para que se produzca una buena compactación del lecho.

Una vez cerrada toda la instalación se procede del siguiente modo:

1. Previamente a la realización de un experimento se hace pasar nitrógeno por toda la instalación durante varias horas hasta que el indicador de la sonda de humedad muestre el valor mínimo, para lo que hay que abrir la válvula V6 y dejar abiertas todas las demás válvulas de la instalación.

Mientras está pasando el nitrógeno se puede aprovechar para comprobar la existencia de fugas en la instalación y repararlas antes de introducir el estireno en el sistema.

2. En la parte de la sonda de medida de humedad, se abren completamente las válvulas que dan paso al líquido por la sonda (V10 y V13) y se abre parcialmente la válvula V15 del *by-pass*; teniendo en cuenta que las válvulas para pasar nitrógeno por la sonda deben estar cerradas (V12 y V15).

3. Se deja parcialmente cerrada la válvula de aguja final (V16) para que toda la línea se llene de líquido y coja una presión aproximada de 0,5 bar. (Se tratará de mantener este valor durante el funcionamiento del sistema para que no haya caída de presión a lo largo de la línea, lo que originaría una vaporización parcial del líquido con la consecuente aparición de burbujas).
4. Para comenzar a pasar estireno por el sistema se coloca la válvula V19 en la posición adecuada.
5. Se acciona la bomba dosificadora.
6. Se vigila el llenado del sistema de líquido cuidando que no suba la presión y que salga el nitrógeno que había en la instalación.

La presión en la parte de la instalación comprendida entre la bomba y la válvula antirretorno ($\Delta P = 1,5$ bar) está entre 1,5 y 2 bar.

El estireno que ya ha pasado por la columna es recogido en bidones de 200 l que se retiran y son gestionados por la propia empresa.

Antes de la sonda de humedad hay un filtro para evitar que finos arrastrados de la alúmina puedan dañar la sonda. Este filtro es necesario limpiarlo dos veces al día. Mientras se realiza esta operación se hace que el estireno circule por el by-pass, con lo que no se interrumpe el funcionamiento del experimento.

La muestra de estireno purificado para medir TBC se recoge periódicamente por la válvula (V14).

Inicialmente se comienza poniendo en marcha el experimento durante el día y parándolo durante la noche; pero se observa que se alteran los resultados. Entonces se decide que el experimento esté funcionando día y noche y sólo se para los fines de semana. Para interrumpir el experimento en estas paradas se realizan las siguientes operaciones:

1. Se para la bomba.
2. Se cierra la válvula que da paso al estireno a la instalación (V4) y la válvula final (V16).
3. En la parte de la sonda de humedad se cierran las válvulas (V10 y V13) y se abren las válvulas (V12 y V15) para que pase nitrógeno durante unos minutos por la sonda y quede limpia.

Cuando se acaba un experimento es necesario dejar toda la instalación perfectamente limpia para que no quede ningún resto de estireno que pueda polimerizar. Para ello se realizan las siguientes operaciones:

1. Se para la bomba.
2. Se cierra la válvula inicial de estireno (V4).
3. Se abre la válvula de debajo de la columna (V8). Al ser la parte más baja de toda la instalación se purgará toda la línea eliminando la mayor parte de estireno del sistema.
4. Se cierra la válvula V8 y colocar la válvula V19 para que pueda entrar disolvente (ciclohexano) al sistema y se abre la válvula V4.
5. Se vuelve a accionar la bomba y se deja que el disolvente esté pasando por toda la instalación durante el tiempo suficiente para que se pueda eliminar cualquier resto de estireno.
6. Se para la bomba, se cierra la válvula V4 y se vuelve a vaciar la instalación de disolvente abriendo la válvula V8.
7. Se abre la válvula V6 que permite la entrada de nitrógeno a la mayor parte de la instalación y se deja que pase durante un tiempo para que arrastre el disolvente que pueda haber quedado.
8. Se abre la columna y se vacía de la alúmina gastada.
9. Si se va a realizar otro experimento, se vuelve a llenar la columna de alúmina, se cierra bien el sistema y se hace pasar nitrógeno durante

varias horas hasta que toda la instalación esté perfectamente seca. Esto se puede ir comprobando por las lecturas de la sonda de humedad, que ha llegado a indicar -61 °C de punto de rocío.

En la Tabla 2.12 se puede ver el resumen de los experimentos realizados en la planta piloto de adsorción.

Tabla 2.12. Experimentos de adsorción en planta piloto

EXP	CAUDAL (l/h)	M ALÚMINA (kg)
1	6	3,550
2	6	3,490
3	12	3,590
4	12	3,615
5	12	3,557

El primer experimento se comenzó parando todas las noches porque era la primera vez que funcionaba toda la instalación y no se tenía total confianza en dejar el sistema funcionando por las noches. Pero se observó que esto no era un buen sistema de trabajo porque al volver a encenderlo por la mañana se veía que el estireno salía con menos concentración de agua que con la que salía la tarde anterior. Esto provocaba que la curva se estuviera alargando de modo ficticio. Por ello, una vez que se comprobó que la instalación era fiable y el sistema se comportaba de un modo suficientemente estable, se decidió dejarlo funcionando por las noches. Así se trató de eliminar la influencia negativa de las paradas y se observó muy claramente la influencia de la temperatura en el proceso de adsorción, ya que se encontró un amplio margen de diferencia en las temperaturas entre el día y la noche.

Debido a las observaciones anteriores, se decidió repetir las mismas condiciones experimentales pero esta vez sin parar el sistema experimental por las noches. Las únicas paradas inevitables fueron los fines de semana.

Para el tercer experimento se decidió duplicar el caudal con lo que se acortaría la duración del mismo. Así, en una semana se pudo tener un experimento completo y sin paradas. Además se reducía el consumo de estireno que, como se muestra en la Tabla 2.13 fue bastante elevado.

Tabla 2.13. Consumo de estireno en la planta piloto

EXP	CAUDAL (l/h)	Tiempo duración aprox. (h)	Consumo total (l)
1	6	160	960
2	6	250	1.500
3	12	100	1.200
4	12	100	1.200
5	12	275	3.300

8.160 l

Las medidas de concentración de agua en el estireno de salida en la planta piloto se han efectuado con la sonda de humedad previamente descrita; adicionalmente en ocasiones se ha contrastado la medida realizada por la sonda con medidas realizadas con el valorador Karl-Fisher.

2.5. SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS

La simulación de procesos puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso en base a una representación del mismo mediante modelos matemáticos (Martínez et al., 2000).

El término *computer-aided design* (CAD) o *computer-aided engineering* (CAE) se usa ampliamente en ingeniería. Para el caso concreto del Ingeniero Químico dedicado a tareas de diseño existen programas informáticos que permiten preparar diagramas de flujo, resolver los balances de materia y energía para el proceso en su conjunto o para las unidades individuales, optimizar procesos, etc. (Ray y Sneesby, 1998; Chin, 1999).

La simulación puede emplearse en distintas etapas del desarrollo de un proceso industrial: para probar la viabilidad del proceso; en el momento de la toma de decisiones entre diferentes alternativas; en la etapa de diseño, la simulación puede proporcionar datos de proceso; en la simulación de plantas existentes, cuando se quieren cambiar las condiciones de operación u optimizar un proceso ya existente; etc. (Svedberg, 1979).

La simulación encuentra aplicaciones prácticas en muchos campos relacionados con la adsorción como, por ejemplo, para predecir el comportamiento de los sistemas con el cambio de escala (Laganá et al., 2000), obtener parámetros del fluido en la columna (van Gulijk, 1998), predecir isotermas de adsorción (Chaer, 1999; Davies y Seaton, 2000; Nitta y Shigeta, 1998; Sasloglou et al., 2000) o simular y optimizar procesos específicos como “*pressure swing adsorption*” (PSA) (Nilchan y Pantelides, 1998; Raghavan et al., 1985; Rajasree y Moharir, 2000).

2.5.1. EL LENGUAJE gPROMS

El gPROMS (general Process Modelling System) es un programa de simulación que utiliza lenguaje de alto nivel para la descripción de los procesos matemáticos de operaciones unitarias. Los modelos matemáticos pueden incluir sistemas de ecuaciones no lineales, ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias y ecuaciones algebraicas (Alonso y Pantelides, 1996). Es un paquete informático

diseñado para el modelado y simulación de procesos con características tanto discretas como continuas (Barton y Pantelides, 1994; Oh y Pantelides, 1996).

Se distinguen dos tipos fundamentales de entidades de modelado (Process Systems Enterprise, 1997):

- MODEL, describe las leyes físicas, químicas y biológicas que gobiernan el comportamiento intrínseco del sistema; por lo que está compuesto de ecuaciones algebraicas y diferenciales. Además, incluye los parámetros y variables del sistema.
- PROCESS, donde se atribuyen valores a los parámetros y variables descritas en el apartado anterior y se establecen las condiciones concretas de la simulación.

Dentro de las características del lenguaje cabe destacar que es un tipo de lenguaje puramente declarativo, siendo irrelevante el orden en el que se escriban las ecuaciones. El símbolo \$ indica la derivada de una variable con respecto al tiempo. Los *arrays* de ecuaciones se pueden escribir usando la construcción FOR.

Si la variable concentración varía no sólo con el tiempo, sino también con la posición, es decir, tratamos con variables distribuidas, esto puede especificarse en este sistema de programación en una subsección DISTRIBUTION DOMAIN dentro del apartado MODEL, pudiendo especificarse si se trata de una variación axial, radial o ambas.

El lenguaje gPROMS, permite la diferenciación parcial de una variable distribuida o de una expresión mediante el uso del operador PARTIAL, que se presenta según la siguiente sintaxis:

PARTIAL (Expression, Distribution_Domain)

Donde *Expression* es una expresión que involucra a una o más variables y *Distribution_Domain* es uno de los dominios de distribución del sistema.

La entidad PROCESS se estructura según el siguiente esquema:

PROCESS (Nombre del proceso)

UNIT
Declaración de equipos
SET
Valores de los parámetros
ASSIGN
Asignación de grados de libertad
INITIAL
Condiciones iniciales
SCHEDULE
Especificaciones de operación

END

Los equipos involucrados en la simulación se detallan en UNIT; estos equipos han sido declarados previamente en la sección MODEL. Los valores de los parámetros invariables con el tiempo se introducen en el apartado SET. El conjunto de ecuaciones detalladas en la entidad MODEL forman un sistema típicamente indeterminado, lo que significa que hay más variables que ecuaciones. Por tanto, es necesario agregar especificaciones adicionales en la sección ASSIGN. Por otro lado, a aquellas variables dependientes del tiempo es necesario asignarles un valor inicial en la sección INITIAL.

En cuanto a los métodos de resolución, gPROMS puede emplear la familia de métodos numéricos conocida como “métodos de líneas”, lo que implica una discretización de las ecuaciones distribuidas con respecto a todos los dominios espaciales, resultando un conjunto mixto de ecuaciones algebraicas y diferenciales dependientes del tiempo. Dentro de esta familia de métodos, gPROMS permite especificar el tipo de método de aproximación espacial (diferencias finitas, incrementos finitos, etc), así como también la granularidad (número de incrementos, número de elementos finitos, etc). Esta información se trata como si fuera un parámetro, por lo que se introduce en el apartado de SET del siguiente modo:

Distribution_Domain:= [arg 1, arg 2, arg 3]

donde arg 1, arg 2 y arg 3 corresponden al tipo de aproximación espacial, el orden de la aproximación y el número de intervalos, respectivamente. Los métodos numéricos disponibles aparecen listados en la Tabla 2.14.

Tabla 2.14. Métodos numéricos disponibles en gPROMS

MÉTODOS NUMÉRICOS	ORDEN
Diferencias finitas centradas	2, 4, 6
Diferencias finitas hacia atrás	1, 2
Diferencias finitas hacia delante	1, 2
Elementos finitos en colocación ortogonal	2, 3, 4
Cuadratura gaussiana	6

2.5.2. LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

El programa de estimación de parámetros gEST (*general ESTimation*), es un paquete que forma parte del gPROMS y sirve para, a partir de unos datos experimentales y junto con el programa de simulación que describe el sistema, poder estimar parámetros.

Para su funcionamiento necesita de varios archivos complementarios:

- Archivo PROCESO. gEST, es un archivo en el que se especifica el nombre del proceso con el que queremos trabajar que ha sido previamente definido en un archivo.gPROMS, los parámetros que se desea estimar y los nombres de los ficheros que recogen los valores experimentales.
- Archivos EXPERIMENTO.RUN, que serán los ficheros en los que se introduzcan los datos experimentales que nos servirán para realizar la estimación de los parámetros.

El criterio que emplea el estimador de gPROMS consiste en minimizar la función objetivo por el método de los mínimos cuadrados. Los resultados de salida se distribuyen en dos archivos:

- PROCESO.OUT, que contiene los datos acerca del optimizador y el consumo de recursos durante la estimación y
- PROCESO.STAT, que recoge los parámetros estimados, el valor de la función objetivo y tablas con los valores experimentales y los simulados.

Existen distintos criterios para ajustar un modelo matemático a unos datos experimentales (Box et al., 1988; Chapra y Canale, 1999; Himmelblau, 1970). El criterio de optimización de los parámetros estimados en este trabajo ha sido la mínima desviación estándar, S, calculada según la siguiente expresión:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (C_{\text{exp}} - C_{\text{sim}})^2}{n - 1}} \quad (2.8)$$

donde:

n es el número de puntos experimentales

C_{exp} es el valor de la concentración experimental

C_{sim} es el valor de la concentración simulada

En el Anexo 1 se recogen los archivos empleados para las estimaciones de parámetros y simulaciones realizadas en este trabajo.