

CAPÍTULO 3.

**ANÁLISIS Y MODELADO DE LA
ADSORCIÓN DE AGUA EN ALÚMINA**

3.1. INTRODUCCIÓN

La adsorción de un compuesto que se desea separar de una mezcla sobre un adsorbente determinado es un proceso de amplia implantación industrial. Pero, en la práctica, muchos de estos procesos operan de un modo empírico, simplemente basados en la experiencia. El hecho de que cada sistema posea unas características que lo hacen diferente de cualquier otro obliga a realizar la investigación de cada uno en concreto, no pudiendo extrapolarse casos semejantes con facilidad. Por ejemplo, existe abundante bibliografía sobre la adsorción de gases; pero mucho menos sobre la adsorción de líquidos. Basmadjian (1984) mencionaba la escasez de literatura en el tema y parece que hasta la fecha tampoco se han realizado numerosos estudios adicionales.

En el caso concreto de la deshidratación de compuestos orgánicos, una de las primeras referencias encontradas se remonta a los años 30 (Derr y Wilmore, 1939). En la década de los 50, autores como Rosen (Rosen, 1952; Rosen, 1954) comenzaban a buscar soluciones numéricas que facilitaran la resolución de ciertos modelos de adsorción. En los 60 se continúa por esta línea (Carter, 1966; Carter, 1968) y aumenta la investigación sobre sistemas adsorbato-adsorbente concretos.

3.1.1. CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE

Como etapa previa a la experimentación en adsorción parece oportuno realizar un análisis del adsorbente. El análisis más clásico y a la vez el más empleado suele ser el estudio de la isoterma de adsorción-desorción según el método BET (Jaroniec, 1988), que servirá para evaluar la superficie específica del sólido y para obtener una distribución de tamaños de poros. Con este último objetivo también existe otra técnica: la porosimetría de mercurio; aunque debido a las limitaciones técnicas para conseguir grandes presiones el tamaño de poro mínimo que se puede medir está limitado (Ruthven, 1984). El uso complementario de estas técnicas además de los datos ya existentes en la bibliografía pueden ayudarnos a caracterizar el adsorbente.

Los resultados obtenidos con estas técnicas para la alúmina empleada en este estudio (COMPALOX AN/V 825 de MARTINSWERK) se muestran en las Tablas 3.1 y 3.2 respectivamente.

Tabla 3.1. Resultados obtenidos mediante análisis BET

Volumen de poros según adsorción BJH	0,239 cm ³ /g (D _{poros} = 1,7-300 nm)
Volumen de poros según desorción BJH	0,281 cm ³ /g (D _{poros} = 1,7-300 nm)
Área total	224,77 m ² /g
Tamaño de poro medio	4 nm

Tabla 3.2. Resultados obtenidos mediante porosimetría de mercurio

Volumen de intrusión total	0,103 cm ³ /g
Área total	15,119 m ² /g
Densidad a granel	1.626 kg/m ³
Densidad esquelética	1.944 kg/m ³
Porosidad	0,163

La comparación de los distintos valores obtenidos con ambas técnicas puede hacernos pensar que la técnica de la porosimetría de mercurio aplicada bajo las condiciones de trabajo del equipo descrito en el apartado 2.3.4 de la Metodología experimental no es suficiente para caracterizar el sólido, ya que no alcanza el tamaño de poros que constituye mayoritariamente la alúmina, que parece encontrarse en el rango de los mesoporos alrededor de 4nm de tamaño. Este hecho también se refuerza si se estudian en detalle las isothermas obtenidas

con la técnica BET, ya que se observa que el mayor incremento de volumen y superficie de poros se encuentra en ese rango de tamaño de poros (con esta última técnica se pueden evaluar hasta los poros de 2,3 nm de tamaño).

Comparando los valores obtenidos con valores hallados en la bibliografía para alúminas semejantes se ve que el valor de superficie BET obtenido experimentalmente concuerda bien con los datos encontrados; mientras que los valores determinados por el porosímetro de mercurio son considerablemente inferiores a los de la bibliografía recogidos en la Tabla 1.4.

A continuación, se van a mostrar los resultados obtenidos de los estudios de equilibrio y de los estudios dinámicos para el sistema de adsorción que tiene como adsorbato agua, el disolvente es estireno y el adsorbente es un tipo concreto de alúmina activada comercial.

3.2. RESULTADOS DEL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Como ya se ha mencionado en la Metodología experimental, se han encontrado distintas opciones de operación para obtener las curvas de equilibrio o isothermas de adsorción de nuestro sistema. A continuación va a mostrarse los resultados obtenidos en este trabajo.

La temperatura de trabajo ha estado fijada en 10 °C debido a varios motivos:

- ◆ El proceso de adsorción se ve favorecido con el aumento de la temperatura, luego para mejorar el rendimiento de un sistema suele tratarse de trabajar a la mayor temperatura posible.
- ◆ El estireno monómero sin inhibidor polimeriza a temperaturas mayores de 10 °C, luego esta es la temperatura mayor posible para trabajar sin riesgos de polimerización.
- ◆ El proceso que actualmente está en funcionamiento a escala industrial y que se pretende modelar con este trabajo opera con el estireno a 10 °C.

Así mismo, la concentración inicial de agua en el estireno ha sido la que trae habitualmente este compuesto de su planta de fabricación para ser empleado como materia prima en la fabricación del caucho.

La curva que representa el equilibrio de adsorción de agua contenida en estireno en alúmina se ha obtenido experimentalmente según el procedimiento y con el equipo experimental descritos en el capítulo de Metodología Experimental y se muestra en la Figura 3.1.

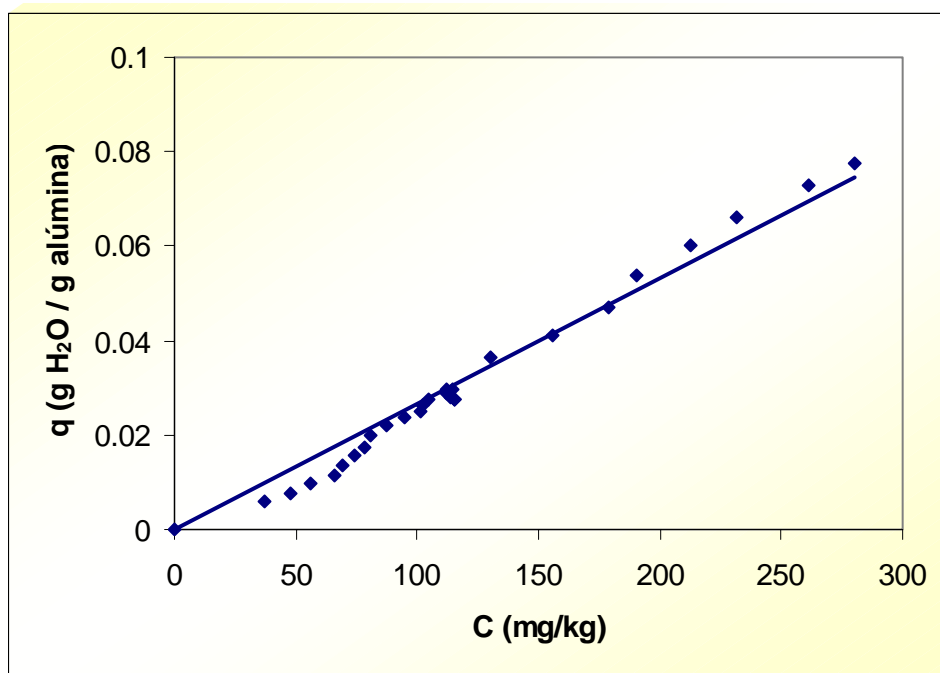


Figura 3.1. Isoterma de adsorción de agua en alúmina a 10 °C

La expresión obtenida para la isoterma de adsorción ha sido la siguiente:

$$q = 2,659 \times 10^{-4} \cdot C \quad (3.1)$$

Este ajuste se ha efectuado mediante el programa Excel y se ha obtenido un coeficiente de correlación de 0,98.

Se ha seleccionado el ajuste lineal de la isoterma porque hay que tener en cuenta que estamos trabajando en un rango de concentración de soluto muy bajo y en estas condiciones muchas expresiones de isotermas se simplifican al modelo lineal. Por ello, una expresión lineal para la isoterma suele ser una buena aproximación a bajas concentraciones (Balzli et al., 1978; Do, 1998; Leyva-Ramos y Geankoplis, 1985; Wankat, 1994).

Goto et al. (1986) encontraron que las isotermas de adsorción para agua contenida en benceno en un intervalo de temperatura entre 10 y 60 °C eran siempre lineales para concentraciones inferiores a 0,3 kg/m³. Prasher y Ma (1977) también encontraron isotermas lineales al describir el proceso de adsorción de compuestos

orgánicos en alúmina. Ng et al. (2001) han descrito la adsorción de agua sobre gel de sílice mediante isotermas lineales, de igual modo que ya habían hecho Carter y Barrett (1973) para el mismo sistema.

Giles et al. (1960) realizaron un estudio centrándose en isotermas de adsorción para sistemas líquidos y las clasificaron en diversos tipos en función de la pendiente de la parte inicial de la curva y a continuación en subgrupos de acuerdo con la forma del resto de la curva. Dentro de esta clasificación uno de los grupos era el tipo C, que estaba constituido por las curvas lineales; que, según los autores, se encuentran en los casos en que el soluto penetra en el sólido de una forma más directa que el disolvente. Algunos de los ejemplos que presentan este tipo de isoterma son:

- Benceno en n-heptano y agua en butanol adsorbidos sobre fibra de lana.
- Algunos aminoácidos y péptidos en agua, sobre polvo de sílice (en este caso el mecanismo puede que conlleve puentes de hidrógeno).
- Solutos aromáticos, como tintes, en polímeros hidrofóbicos.

Las condiciones que parecen favorecer este tipo de curvas son:

- a) Un sólido poroso con moléculas flexibles y regiones con diferente grado de cristalinidad.
- b) Un soluto con mayor afinidad por el sólido que el disolvente.
- c) Mayor poder de penetración del soluto por la condición anterior o por la geometría de la molécula.

Fundamentalmente esta linealidad puede mostrar que el número de sitios disponibles para la adsorción permanece constante; es decir, que cuanto más soluto se adsorbe más sitios deben crearse. Esta situación se mantiene hasta que las isotermas suelen de repente cambiar de dirección a una posición horizontal (Giles et al., 1960).

De entre las posibles alternativas de modos de operación en discontinuo que se presentaron en el capítulo anterior se eligió la disposición en columna porque,

desde el punto de vista experimental, la manipulación de las muestras es menor y desde el punto de vista teórico, existen autores que analizan los resultados con ambos tipos de sistemas obteniendo mejores resultados con la disposición en columna, como se mostrará a continuación.

En primer lugar cabe pensar que el sistema en columna es mejor porque se consigue un mejor contacto entre el sólido y el líquido y se elimina el problema de la fragmentación del sólido que aparece cuando empleamos el tanque agitado (Teo y Ruthven, 1986).

Se ha observado que la capacidad del adsorbente parece ser superior cuando se trabaja en columna. Este fenómeno ya había sido observado previamente por otros autores (Adams et al., 1981; Lankford y Eckenfelder, 1990).

Cussler (1997) propone una explicación al hecho de que la disposición en columna sea más favorable que en tanque agitado. Se puede considerar que la disposición en columna es de algún modo equivalente al flujo en contracorriente en extracción o absorción. De igual modo, intuitivamente puede parecer que la disposición en columna es como un reactor de flujo pistón, capaz de conseguir mejores rendimientos que cualquier tanque agitado análogo. Además puede parecer que la disposición en columna, al ser más compacta, permite una transferencia de materia más rápida. Todas estas explicaciones intuitivas son correctas aunque no son la razón completa de por qué son más eficaces las columnas que los tanques agitados para la adsorción.

Para ver por qué la disposición en columna es mejor, se tratará de imaginar un volumen de alimentación grande atravesando un pequeño lecho de un sólido con mucha capacidad de adsorción. El sólido está empaquetado uniformemente, de modo que el flujo es de tipo pistón y sin dispersión. También se asume que el flujo es muy lento de tal forma que la adsorción es casi completa, aproximándose al equilibrio.

Bajo estas condiciones los perfiles de concentración del soluto en el sólido y en el líquido se muestran en la Figura 3.2-1(a). La concentración de soluto en el sólido inicialmente es cero. La alimentación dará el abrupto perfil de concentración que se muestra en la Figura 3.2-2(a) según se mueve al ir atravesando el lecho.

Destacar que la concentración en el sólido es cero o el valor correspondiente al equilibrio con la mayor concentración de la alimentación. Cuando el sólido del lecho esté saturado o “cargado” todo él estará en equilibrio con la concentración de alimentación.

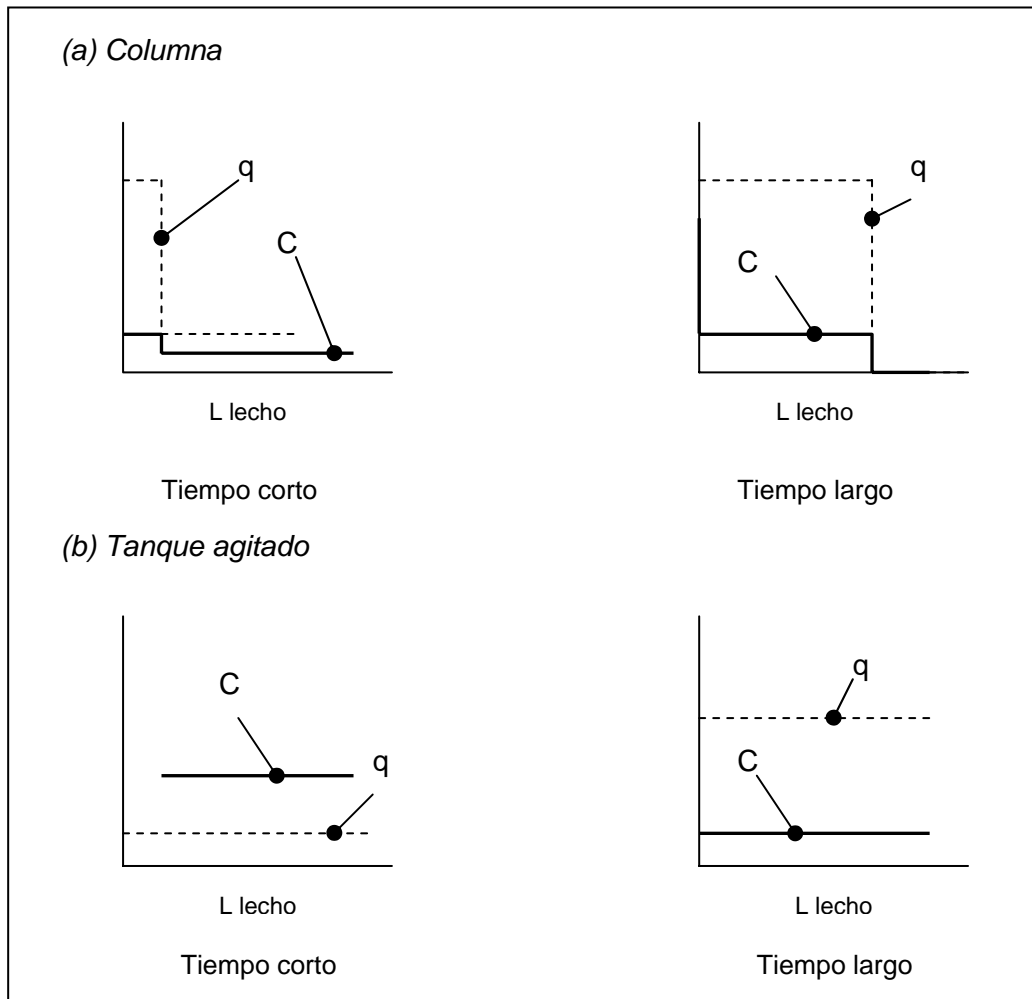


Figura 3.2. Perfiles de concentración en el sólido y en el líquido en columna y en tanque agitado

En el tanque agitado la situación es muy diferente, como se muestra en la Figura 3.2.-1(b). En este caso, el sólido y la disolución se agitan juntos. Para un intervalo de tiempo corto, la concentración de la disolución es mayor que la del sólido. Pero después de un momento, la transferencia de masa hace que la

concentración en el sólido aumente y disminuya en la disolución. Pasado un tiempo largo, el sólido alcanza el equilibrio pero con una disolución con menor concentración de la que tenía inicialmente. Así, esta concentración de equilibrio es mucho menor que la que correspondería a la concentración inicial de la disolución.

Otros autores que también han constatado este hecho proponen otra justificación adicional basada en la hipótesis de que en la columna sea posible la existencia de adsorción en multicapa, mientras que en el tanque la propia agitación impide este fenómeno (McKay y Bino, 1985). Respecto al nivel de agitación, una vez que los sólidos están completamente suspendidos, un gasto adicional de potencia del agitador no produce una mejora medible en la rapidez de la transferencia de materia (Treybal, 1991).

Otro factor adicional recogido por algunos autores ha sido relativo a la cinética, apuntando que en columna la adsorción es más rápida (Burfield et al., 1984).

3.3. RESULTADOS DINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DE AGUA EN ALÚMINA

En la adsorción en lecho fijo las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo y con la posición en el lecho. Al principio, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar a la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con adsorbente fresco. Con el tiempo, la zona de transferencia de masa se mueve en el lecho. La concentración a la salida del lecho inicialmente es prácticamente cero y cuando el lecho está saturado y ya no adsorbe más la concentración a la salida será la del fluido inicial. En el caso ideal la zona de transferencia de materia sería infinitamente estrecha y la curva de ruptura sería una línea vertical de 0 a 1. En la práctica, debido a la existencia de resistencias a la transferencia de materia, la curva presenta una forma sigmoideal.

En este apartado van a mostrarse los resultados obtenidos en los experimentos dinámicos de adsorción; es decir, las curvas de ruptura que muestran cómo evoluciona la concentración de soluto a la salida de la columna frente al tiempo. Así mismo, se podrá observar cuál es la cantidad de agua adsorbida en el sólido a medida que el estireno va atravesando la columna.

La concentración inicial de agua en el estireno no ha sido una variable, ya que venía definida en el problema de origen. Concretamente tomará valores alrededor de 145 mg/kg.

Las variables que se han manejado han sido:

- La longitud del lecho (o lo que es lo mismo, la cantidad de alúmina) y
- El caudal de alimentación (o velocidad lineal del fluido).

Se ha diferenciado entre la experimentación a escala de laboratorio y la experimentación a escala de planta piloto.

3.3.1. RESULTADOS A ESCALA DE LABORATORIO

La velocidad lineal del estireno que atraviesa la columna se ha seleccionado teniendo en cuenta que este trabajo pretende reproducir a diferentes escalas un proceso que actualmente opera a escala industrial, como se ha explicado en el capítulo de Introducción. La Tabla 3.3 muestra las condiciones habituales de operación de las columnas de adsorción a escala industrial.

Tabla 3.3. Condiciones de operación de las columnas de adsorción a escala industrial

Concentración H ₂ O (media)	100 mg/kg
Temperatura	10 ± 0,3 °C
Rango de caudales	20-40 l/min
Caudal habitual	30 l/min
Velocidad lineal	4,42 x 10 ⁻⁴ m/s
Presión de la alimentación	5 – 6 bar

Por ello, los experimentos a escala de laboratorio se han realizado con unos caudales que proporcionen unos valores de velocidad del mismo orden que los que se emplean a escala industrial. En cualquier caso, estas velocidades de flujo están en el mismo rango de la empleadas por otros investigadores (Bouanga et al., 1986; Joshi, 1987; Teo y Ruthven, 1986).

La Tabla 3.4 muestra los experimentos realizados en el laboratorio así como los valores de las variables en cada uno de ellos.

Tabla 3.4. Experimentación a escala de laboratorio a 10 °C

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

Los puntos más próximos al origen de las curvas no se han mostrado en las figuras debido a que presentan un mayor error relativo. Por otro lado, la técnica empleada para analizar la concentración de agua en estireno en el laboratorio ha sido el análisis Karl Fisher y se ha encontrado que para valores próximos a cero presenta siempre un error experimental que puede ser debido a impurezas presentes en la muestra (ASTM, 2000; Mitchell y Smith, 1980) e incluso al inhibidor TBC (Lane, 1946).

Las curvas de ruptura obtenidas en los diferentes experimentos se muestran agrupadas del siguiente modo:

- Figuras 3.3 y 3.4, muestran la influencia del caudal para una misma longitud de lecho, diferente en cada figura.
- Figuras 3.5 y 3.6, muestran cómo varía la adsorción en función de la longitud del lecho para experimentos con igual caudal.

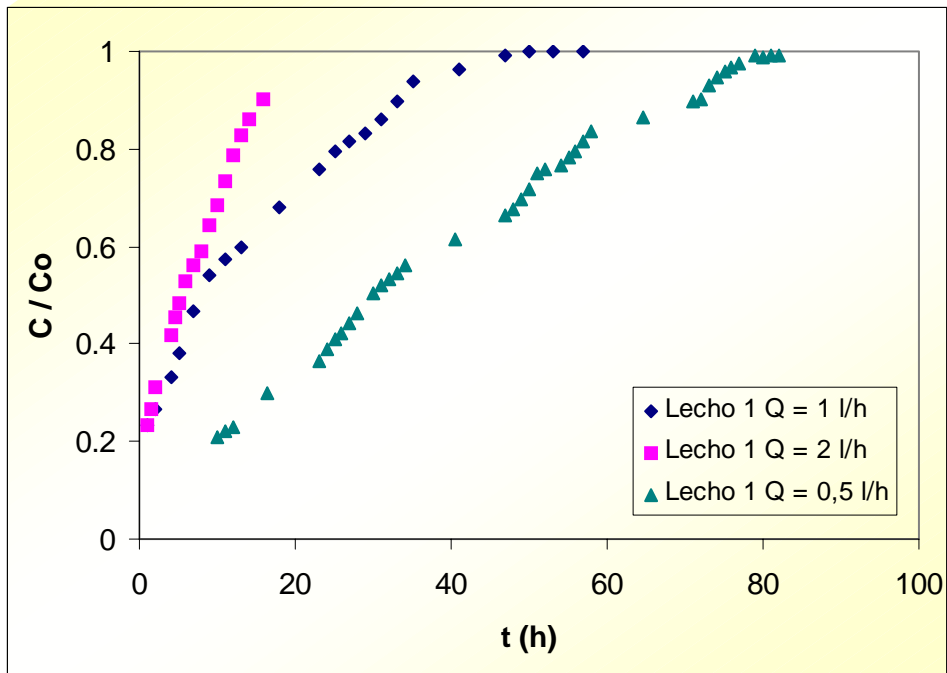


Figura 3.3. Curvas de ruptura para el Lecho 1

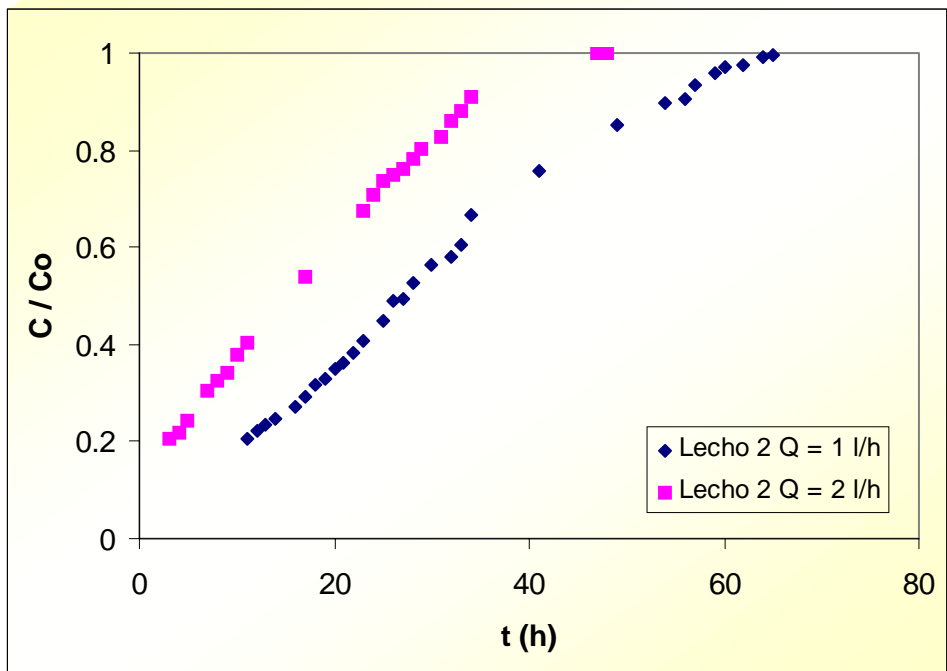


Figura 3.4. Curvas de ruptura para el Lecho 2

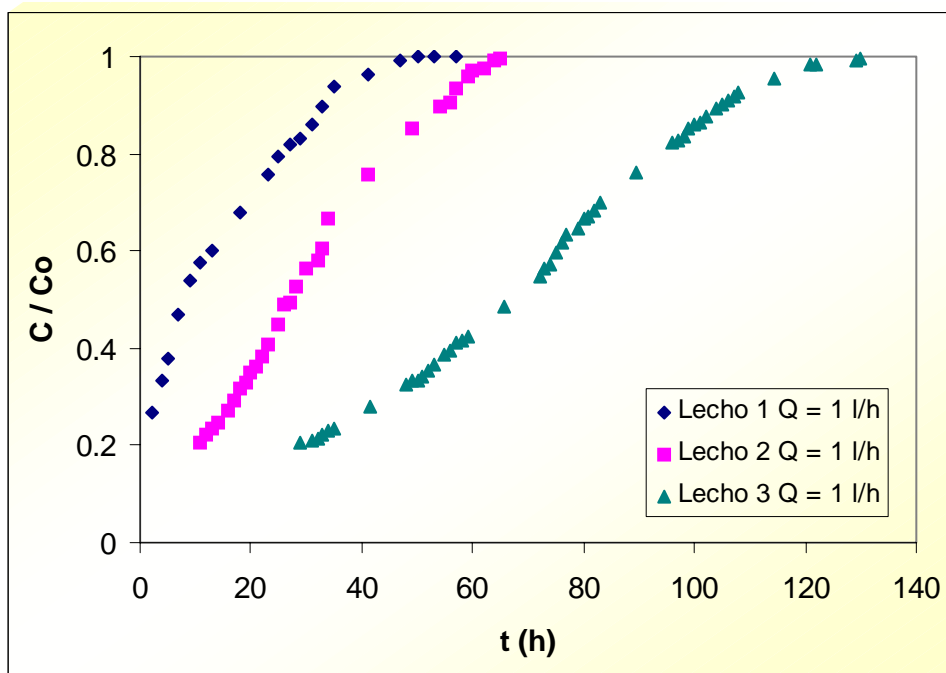


Figura 3.5. Curvas de ruptura para caudal de 1 l/h

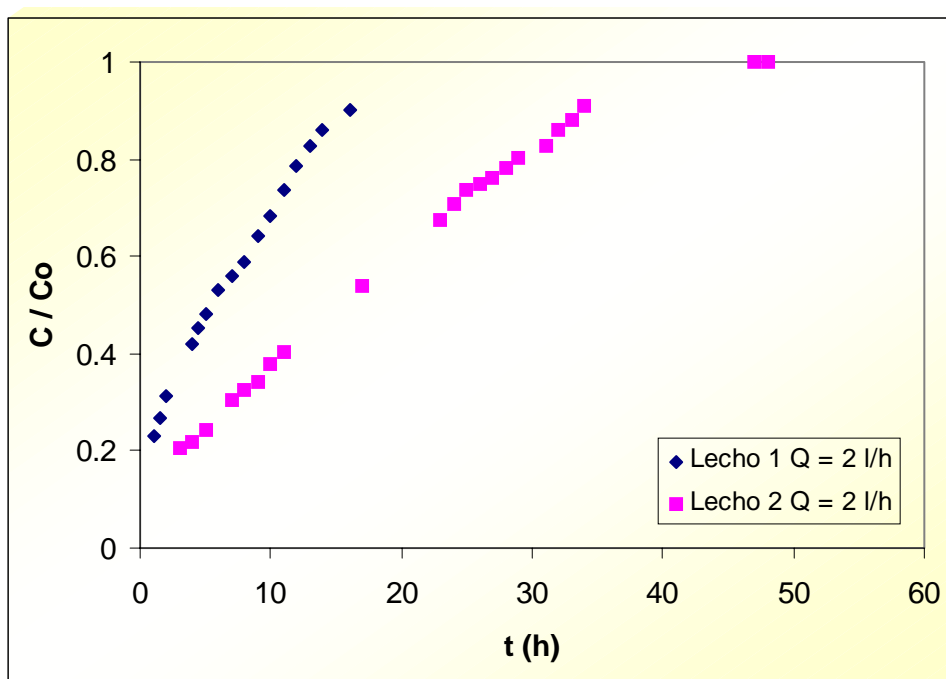


Figura 3.6. Curvas de ruptura para caudal de 2 l/h

Como era de esperar, en las Figuras 3.3 y 3.4 se puede ver que cuanto menor es el caudal de la alimentación más tiempo tarda en salir la curva de ruptura y mayor es su duración, luego más tarda en saturarse el lecho.

A partir de la comparación existente en las Figuras 3.5 y 3.6 se aprecia que, para un mismo caudal de alimentación, cuanto más largo es el lecho, para un mismo caudal, éste tarda más en saturarse.

También puede calcularse la cantidad de agua que adsorbe el sólido a medida que transcurre el tiempo. La representación de la relación entre la cantidad de agua adsorbida por gramo de alúmina y el tiempo viene dada por la Figura 3.7. para un conjunto general de experimentos. Así se puede deducir que el valor obtenido en la experimentación aquí mostrada es del orden de 0,03 g de agua por g de alúmina.

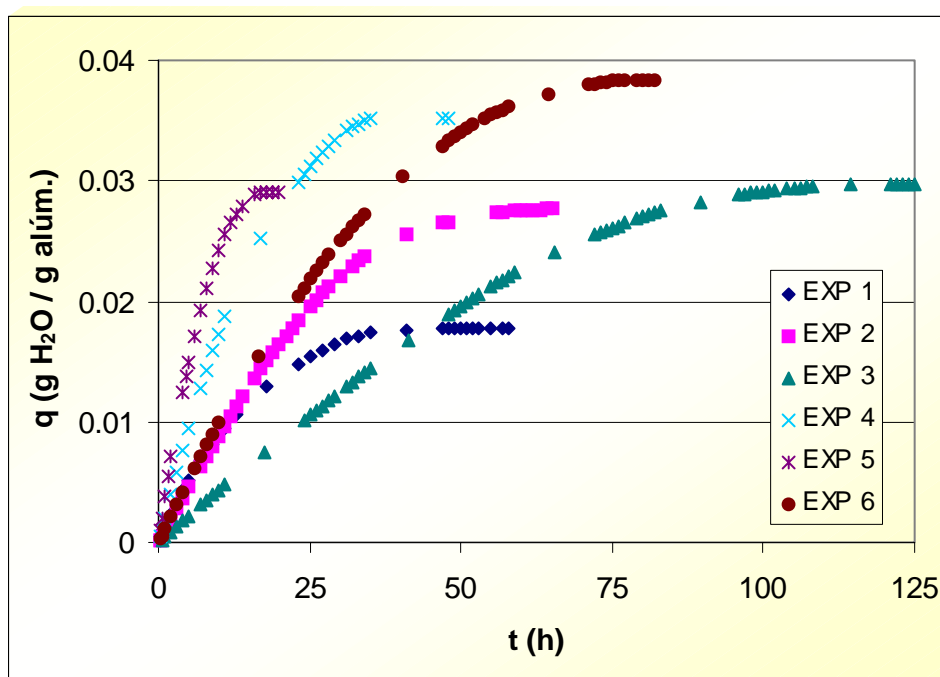


Figura 3.7. Cantidad de agua adsorbida frente al tiempo

Comparando el valor anterior con el valor de q máximo obtenido en la isoterma de adsorción de agua se observa que este valor máximo de q en los experimentos dinámicos coincide con el valor máximo obtenido cuando se obtuvo la isoterma de adsorción experimentalmente para una concentración inicial de agua en el estireno semejante.

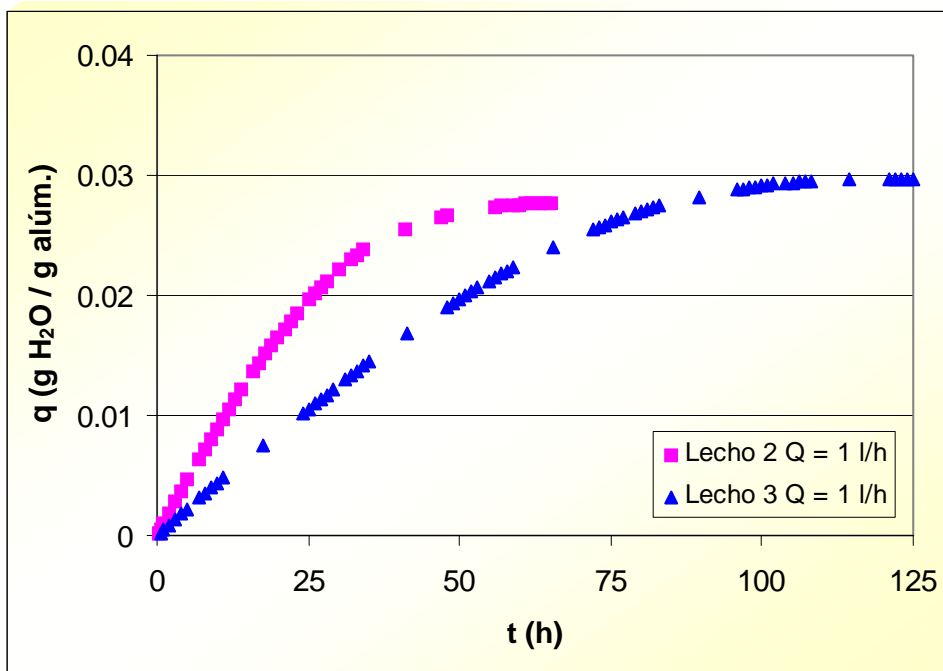


Figura 3.8. Cantidad de agua adsorbida para una $C_0 = 140 \text{ mg/kg}$

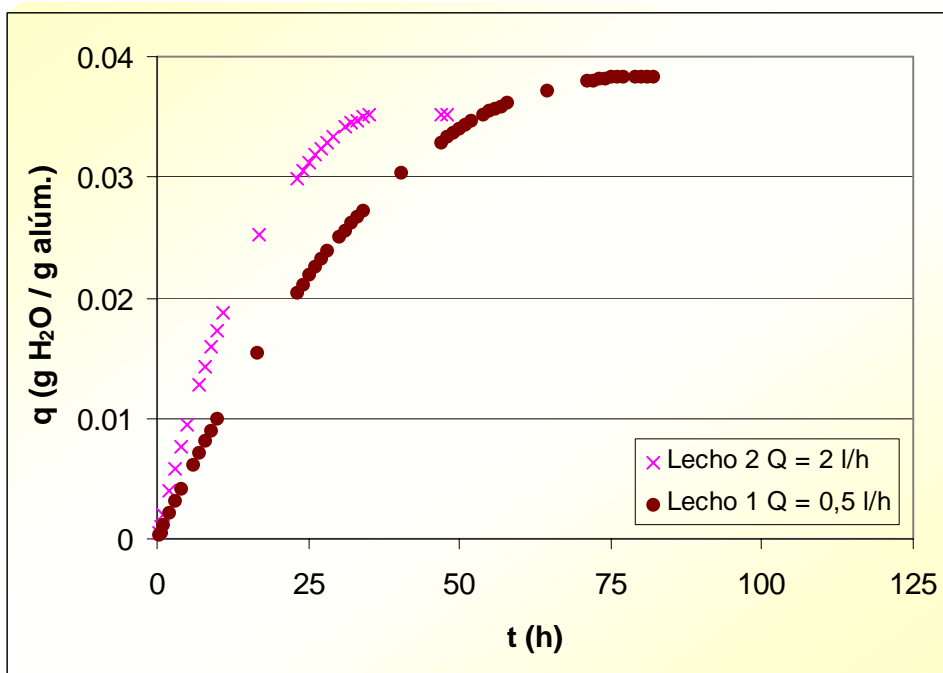


Figura 3.9. Cantidad de agua adsorbida para una $C_0 = 165 \text{ mg/kg}$

En este sentido, en las Figuras 3.8 y 3.9 se muestra una comparación de valores de q frente a t para distintos experimentos que en cada caso presentan una concentración inicial de adsorbato semejante. De aquí se puede concluir que cuando el estireno contiene una cantidad inicial de agua se alcanza un valor semejante de cantidad de agua adsorbida por gramo de alúmina y además, esta cantidad es mayor cuanto mayor sea la concentración inicial de agua. Conclusiones semejantes han sido obtenidas por otros autores que han tratado de evaluar la influencia de la concentración inicial en el proceso de adsorción (Derr y Willmore, 1935).

3.3.2. RESULTADOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO

Para decidir las dimensiones de la columna en la planta piloto y el valor de las variables del proceso se continuó con el criterio de escalado elegido de mantener el número de Reynolds. Con este objetivo se eligieron el diámetro de la columna de adsorción y el caudal de estireno que iba a atravesarla. También había que tener en cuenta que al aumentar la cantidad de alúmina iba a aumentar la duración de los experimentos, con la dificultad añadida que podría suponer esto junto con el consecuente consumo de estireno.

La Tabla 3.5. muestra los experimentos realizados a escala de planta piloto en la instalación de Dynasol Elastómeros en Gajano (Cantabria).

Tabla 3.5. 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

En este caso el método de medida empleado para realizar el seguimiento del agua en el estireno ha sido la sonda de humedad descrita en el apartado de Metodología experimental. El empleo de la sonda ha supuesto varias ventajas:

- ❖ Medida más fiable en el rango muy bajo de concentraciones (valores próximos a cero).
- ❖ Registro continuo de los datos a intervalos regulares e incluso durante la noche.

Se ha realizado una comparación entre ambos métodos de medida de la humedad, el valorador coulombimétrico Karl-Fisher y la sonda que mide por punto de rocío. Se han obtenido las siguientes conclusiones:

- En los puntos iniciales de la curva de ruptura, cuando es previsible que la concentración de agua en el estireno sea un valor mínimo muy próximo a cero, la sonda proporciona ese valor mientras que la valoración Karl-Fisher no.
- Para un rango de concentraciones entre 14 y 85 mg/kg aproximadamente los valores obtenidos mediante ambos métodos de medida coinciden.
- Para valores superiores a 90 mg/kg de agua la sonda presenta valores mayores del real debido a errores en la medida, ya que el punto de rocío medido que corresponde a esos niveles de concentración está próximo a la temperatura ambiente.

En la Tabla 3.6. se muestran unos datos de humedad medida por punto de rocío con la sonda en los que se puede apreciar el rango de error en la medida en función de la temperatura.

Tabla 3.6. Influencia de la temperatura en la medición de la humedad con sonda

	Temperatura (°C)		
Pto. de rocío (°C)	10	15	20
-55	0,647	0,552	0,476
-50	1,217	1,038	0,895
-45	2,227	1,899	1,637
-40	3,971	3,385	2,919
-35	6,910	5,891	5,079
-30	11,754	10,020	8,641
-25	19,570	16,684	14,386
-20	31,932	27,222	23,474
-15	51,121	43,581	37,579
-10	80,381	68,525	59,088
-5	124,256	105,929	91,341
0	189,009	161,131	138,941
5	532,859	383,675	208,142

En la planta piloto se ha realizado toda la experimentación a temperatura ambiente y dado que los experimentos no se han detenido durante la noche se puede apreciar la influencia de las oscilaciones en la temperatura en el proceso de adsorción. Para ello, en primer lugar en las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran las curvas de ruptura para la adsorción de agua en planta piloto correspondientes a los experimentos 2 al 5. Se ha agrupado en una figura los datos correspondientes a los experimentos realizados con el mismo caudal de alimentación. Los datos relativos al primer experimento se han desechado debido a que se paraba durante las noches.

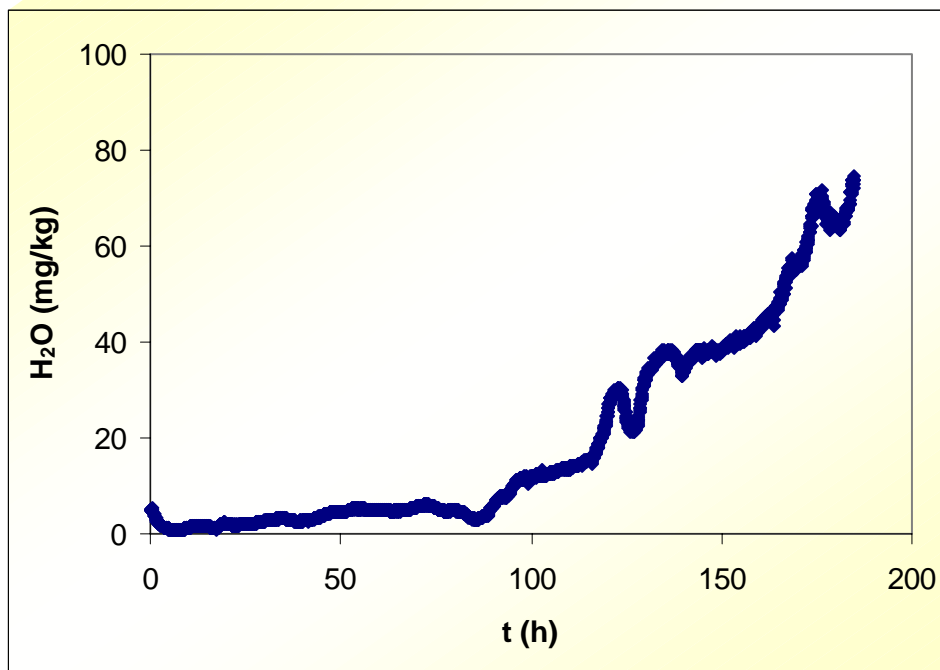


Figura 3.10. Curva de ruptura para el experimento con caudal de 6 l/h

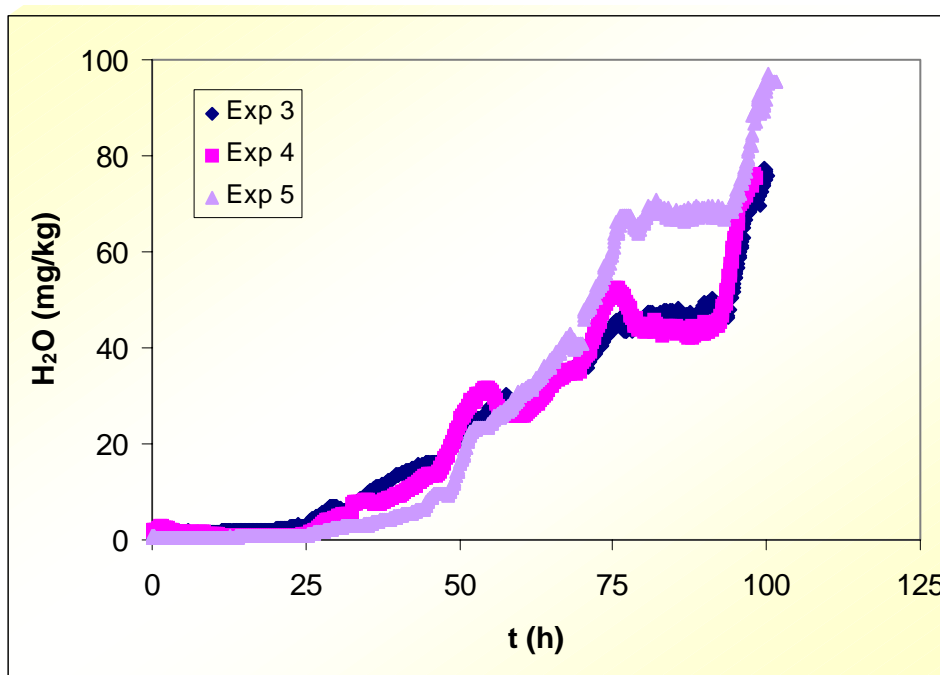


Figura 3.11. Curvas de ruptura para los experimentos con caudal de 12 l/h

Por otro lado, en las Figuras 3.12 a 3.16 se muestra, además de resultados de concentración de agua a la salida de la columna frente al tiempo, el valor de la temperatura para los experimentos 1 al 5 respectivamente. En el caso de las Figuras 3.12 y 3.13 se ha recogido sólo las primeras horas de experimentación, cuando la concentración de agua a la salida en teoría debería ser prácticamente constante e igual a cero en los primeros instantes. En la Figura 3.12, correspondiente al primer experimento, se pueden observar las discontinuidades causadas por el modo de operación que suponía detener el funcionamiento del proceso durante las noches. En cualquier caso, esta Figura sirve para ilustrar claramente la influencia de la temperatura en el proceso de adsorción, ya que se ve que cuando sube la temperatura aumenta también la concentración de agua a la salida de la columna, lo que quiere decir que la alúmina ha adsorbido menos cantidad de agua, como era de esperar, ya que el proceso de adsorción no está favorecido con la temperatura; es decir, la adsorción es mayor a menor temperatura.

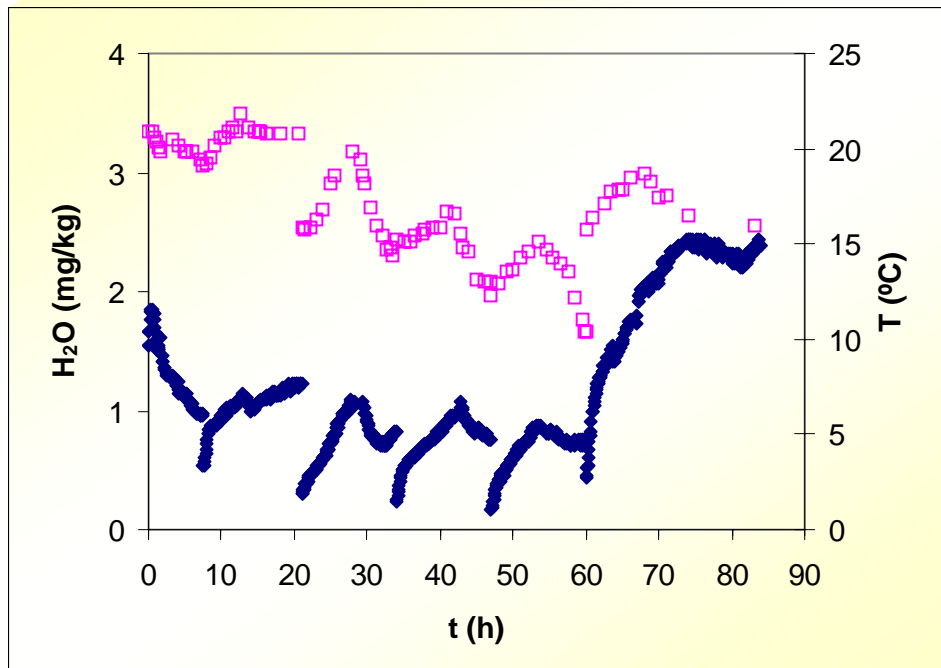


Figura 3.12. Variación de la concentración y la temperatura para el exp. n° 1

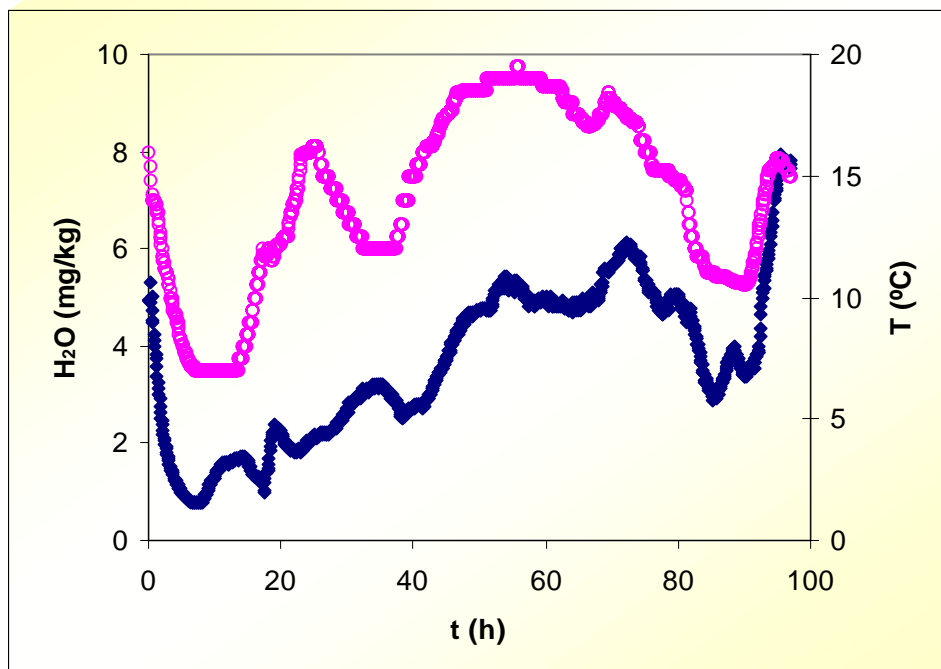


Figura 3.13. Variación de la concentración y la temperatura para el exp. n° 2

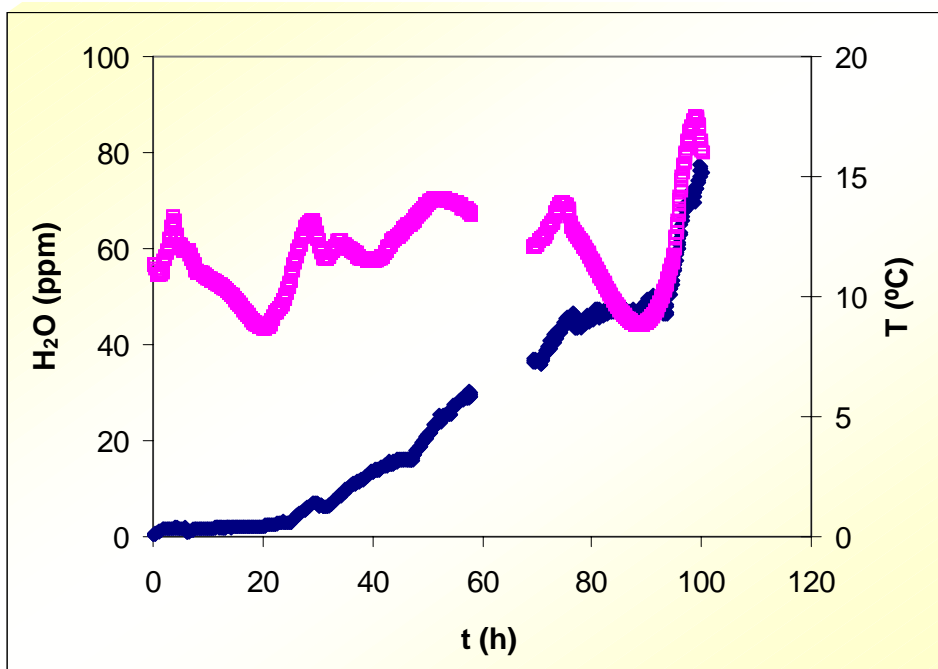


Figura 3.14. Variación de la concentración y la temperatura para el exp. n° 3

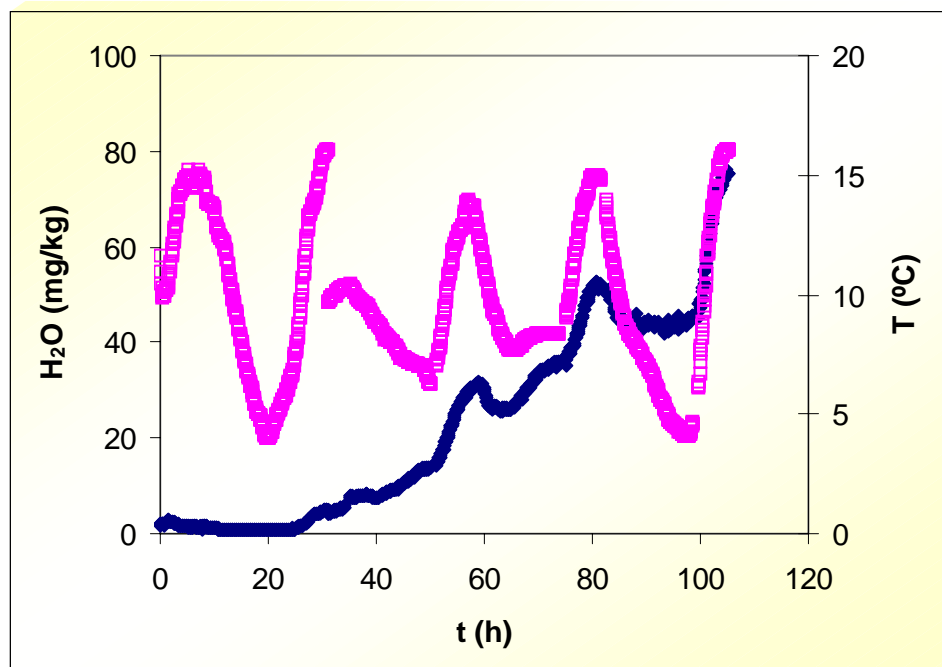


Figura 3.15. Variación de la concentración y la temperatura para el exp. n° 4

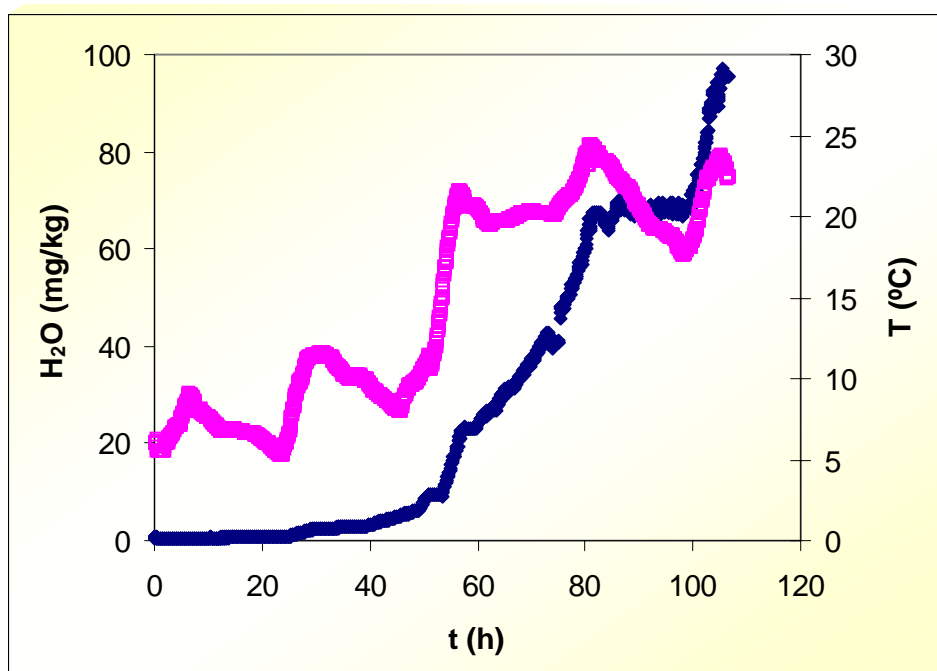


Figura 3.16. Variación de la concentración y la temperatura para el exp. nº 5

En las Figuras 3.14 a 3.16 este fenómeno se aprecia peor al mostrarse las curvas completas, pero aún así puede verse en las partes finales de las curvas cuando se produce una fuerte variación de temperatura.

En general, en todos los experimentos la variación de temperatura es del orden de 10 °C salvo en el último, en el que tal como se muestra en la Figura 3.16, la temperatura oscila entre 5 y 25 °C. Esta puede ser la causa de que, como se aprecia en la Figura 3.11 donde se recogen los tres experimentos realizados a igual caudal, el último de ellos sea ligeramente diferente en la parte última, ya que mientras en el experimento 4 prácticamente no se superaron los 15 °C en este se llegó a los 30 °C. Además, en el último experimento la concentración inicial de agua en el estireno era ligeramente superior a la de los otros experimentos.

El experimento nº 2 muestra inicialmente una concentración de agua a la salida un poco más elevada de lo esperado, que pudo ser debida a la presencia de humedad residual en las tuberías que no se eliminó correctamente con nitrógeno antes del comienzo del paso de estireno.

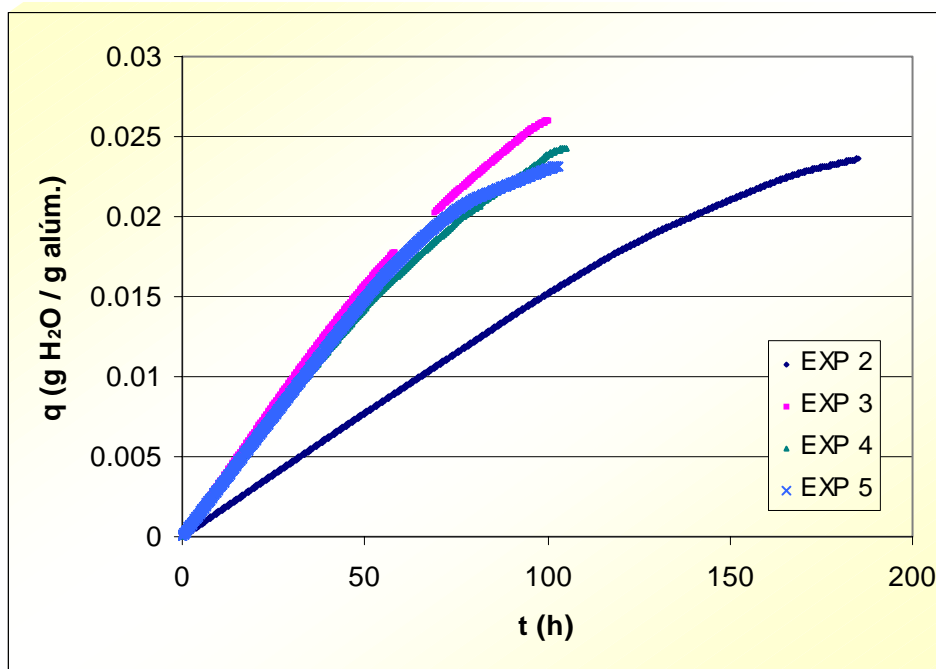


Figura 3.17. Cantidad de agua acumulada en el sólido

Dentro de este apartado, también se ha podido evaluar la cantidad total de agua acumulada en el sólido, obtenida mediante la realización de los oportunos balances de materia al líquido. La Figura 3.17 muestra esta cantidad en función del tiempo para los distintos experimentos realizados en la planta piloto. Como era de esperar, se observa que el valor máximo alcanzado en este caso es del mismo orden que el alcanzado en la experimentación en el laboratorio y se aproxima a 0,03 g de agua por g de alúmina. Hay que tener en cuenta que aunque en la Figura 3.17 no se alcance este valor, ésto se debe a que no se ha dejado que se completaran las curvas de ruptura debido a los errores que, para el rango de concentración final, proporciona la sonda de medida. En la Tabla 3.7 se muestra una comparación del valor final alcanzado teniendo en cuenta el porcentaje de concentración final alcanzado en cada experimento.

Tabla 3.7. Cantidad de agua acumulada en el sólido

EXP	q acumulada (g H ₂ O / g alúmina)	C / C ₀
2	0,0235	0,75
3	0,0260	0,88
4	0,0243	0,83
5	0,0232	0,90

3.4. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO Y OBTENCIÓN DE PARÁMETROS

3.4.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MODELO

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido la obtención del modelo matemático que consiga describir el sistema objeto de estudio. Para ello, el primer paso será analizar el proceso de adsorción en sí con los fenómenos de transferencia de materia que implica y las posibles resistencias que aparecen a esta transferencia de materia de la fase líquida, el estireno, a la sólida, la alúmina. Así mismo, se evaluarán todos los parámetros que afectan al proceso ya sea mediante correlaciones encontradas en la bibliografía o a partir de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio. Finalmente se procederá a la comprobación del modelo obtenido para predecir los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto y a escala industrial.

Para el transporte de un adsorbato desde el seno de un fluido hasta el interior de una partícula sólida antes de que la adsorción en sí tenga lugar, aparecen las siguientes etapas de transferencia de materia:

- ❖ Transferencia de materia entre las partículas, se refiere a la difusión y mezcla del adsorbato en el fluido que ocupa los espacios entre las partículas. Suele resultar significativa en los casos en los que el fluido se pone en contacto con el sólido existiendo movimiento relativo entre ambos, como es el caso de operaciones en lecho fijo o lecho fluidizado.
- ❖ Transferencia de materia en la interfase, suele ser tratada como la transferencia en la película líquida del fluido que rodea a la partícula de sólido.
- ❖ Transferencia de materia en la partícula, que consiste en la difusión del adsorbato en el sólido, en principio en los poros y puede que incluso en la superficie del mismo.

La Figura 3.18 muestra un diagrama esquemático de los distintos tipos de transferencia de materia.

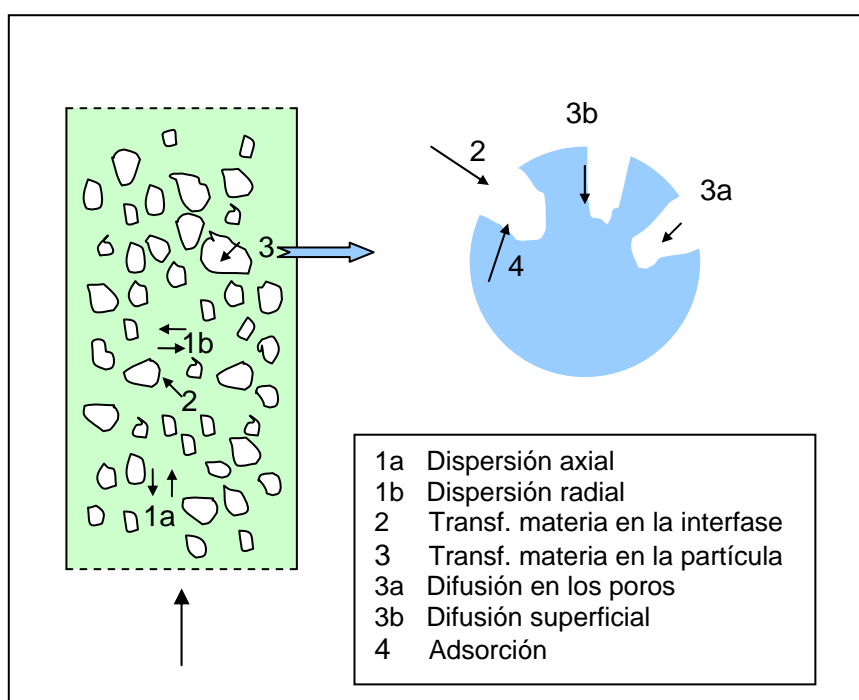


Figura 3.18. Transferencia de materia en los procesos de adsorción

En la adsorción en lecho fijo la difusión y mezcla del adsorbato en el fluido ocurre como resultado de los gradientes de concentración y de la falta de uniformidad del flujo del fluido. Estos efectos provocan la dispersión del adsorbato, que puede tener lugar a lo largo de la dirección del flujo (dispersión axial) y en la dirección perpendicular al mismo (dispersión radial). Aunque el efecto de la dispersión axial no es deseado, ya que reduce la eficiencia de la separación, generalmente se considera que la dispersión radial ayuda al proceso, ya que tiende a igualar las diferencias en las concentraciones de los pequeños elementos de fluido en la misma posición axial.

Generalmente en un lecho fijo la dispersión radial se ignora, ya que el diámetro del lecho es lo suficientemente superior al diámetro de la partícula (varios órdenes de magnitud mayor). Por el contrario, en el caso de la dispersión axial en algunos casos suele ser considerada, sobretodo para valores muy bajos del número de Reynolds, como es el caso que nos ocupa, con lo que resulta necesario estimar el coeficiente de dispersión axial, E (Wakao y Funazkri, 1978).

Un estudio genérico de la transferencia de materia puede comenzarse con el balance de materia al soluto para un diferencial de volumen del lecho.

$$\varepsilon_e \frac{\partial C_i}{\partial t} + K_{di} (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_p \frac{\partial \bar{C}_{i,poro}}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_e) (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon_e \frac{\partial (u \cdot C_i)}{\partial z} = \varepsilon_e (E + D_m) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (3.2)$$

Para la ecuación (3.2) se han realizado las siguientes hipótesis:

- ◆ El empaquetamiento del lecho es homogéneo.
- ◆ No hay gradiente de concentración radial.
- ◆ No hay más reacción química o cambios de fase que la adsorción.

Los distintos términos de la ecuación representan:

- El primer término es la acumulación de soluto en el fluido móvil.
- El segundo término es la acumulación en el fluido que está en los poros.
- El tercer término es la acumulación de soluto adsorbido en el sólido.
- El término cuarto es el debido al movimiento del fluido.
- El término quinto indica la dispersión axial y la difusión, aunque $E \gg D_m$.

Los términos $\bar{C}_{i,poro}$ y \bar{q}_i son los valores para el volumen medio dentro de las partículas porosas.

$$\bar{C}_{i,poro} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} C_{i,poro} r^2 dr \quad (3.3)$$

$$\bar{q}_i = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q_i r^2 dr \quad (3.4)$$

El término $3/R_p^3$ viene del volumen de una partícula esférica.

Para usar la ecuación (3.2) es necesario relacionar la cantidad media adsorbida \bar{q}_i con la concentración en el fluido C_i . Se han propuesto diferentes

formas de hacer esto (Ruthven 1984); según la más habitual, la concentración de fluido en los poros $C_{i,\text{poro}}$ se calcula y q_i se supone que está en equilibrio con la concentración local en el poro. La transferencia de materia dentro de las partículas, como ya se ha mencionado, puede ocurrir debido a la combinación de fenómenos de difusión en los poros y difusión superficial. Para partículas esféricas la ecuación normal para la difusión en los poros es la (3.5).

$$\frac{\partial C_{i,\text{poro}}}{\partial t} = D_{mp} \left[\frac{\partial^2 C_{i,\text{poro}}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{i,\text{poro}}}{\partial r} \right] \quad (3.5)$$

Donde D_{mp} es la difusividad molecular eficaz en los poros; mientras que D_m se refiere a la difusividad molecular. Algunos autores relacionan ambos términos mediante el factor τ o tortuosidad (Ruthven 1984), que en el caso de la alúmina puede tomar valores entre 2 y 4 (Wankat, 1994).

$$D_{mp} = \frac{D_m}{\tau} \quad (3.6)$$

Para sistemas en los que el fluido es un gas la difusión superficial suele ser el mecanismo de transferencia de materia más importante, pudiendo ser responsable hasta del 80 % del flujo total (Wankat, 1994). Para describir este efecto se suele emplear la expresión (3.7).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = K_s (\bar{q} - q^*) \quad (3.7)$$

donde K_s es el coeficiente de difusión superficial y q^* es el valor de la cantidad de adsorbato en el sólido en equilibrio. Para sistemas lineales en los que la isoterma sea de la forma $q = A \cdot C$ la ecuación (3.7) se transforma en la (3.8).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = K_s A (C - C^*) \quad (3.8)$$

En el caso que el adsorbente sea alúmina la difusión superficial es despreciable debido al rango de tamaños de poros de la alúmina ya que este tipo de resistencia es importante en el caso de tener microporos y además cuando el

fluido es un gas y no un líquido (Chantong y Massoth, 1983; Desai et al., 1992; Ruthven 1984).

La concentración del fluido en los poros en la pared $C_{i,poro}(R_p)$ puede relacionarse con la concentración del fluido fuera de los poros C_i mediante la ecuación de transferencia de materia a través de la película líquida, ecuación (3.9):

$$K_{di} \varepsilon_p (1-\varepsilon_e) \frac{\partial \bar{C}_{i,poro}}{\partial t} + \rho_s (1-\varepsilon_p)(1-\varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_f \cdot a_p [C_i - C_{i,poro}(R_p)] \quad (3.9)$$

En esta ecuación K_f es el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida en unidades como (m/s) y a_p es el área superficial externa por unidad de volumen de partícula (m^2/m^3). Para partículas esféricas a_p toma el siguiente valor:

$$a_p = \frac{3}{R_p} \quad (3.10)$$

El término de la izquierda de la ecuación (3.9) representa la acumulación de soluto en la partícula; mientras que el de la derecha representa la transferencia a través de la película.

Las ecuaciones (3.2) y (3.9) deben ser resueltas simultáneamente con la apropiada isoterma de adsorción, que relaciona la concentración en el sólido y en el líquido en el equilibrio, y las condiciones iniciales y de contorno. Este conjunto de ecuaciones es difícil de resolver. Aunque algunos autores como Rosen (1952, 1954) proporcionan una solución numérica aproximada, frecuentemente se suele suponer que una expresión de parámetros agrupados como la ecuación (3.11) también es apropiada.

$$K_{di} \varepsilon_p (1-\varepsilon_e) \frac{\partial C_i^*}{\partial t} + \rho_s (1-\varepsilon_p)(1-\varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_m \cdot a_p [C_i - C_i^*] \quad (3.11)$$

En esta ecuación la partícula entera es tratada como si tuviera una cantidad constante adsorbida \bar{q}_i , y se supone que el fluido que está dentro de los poros está en equilibrio con el sólido. De este modo, C_i^* , que es la concentración del líquido en

equilibrio con \bar{q}_i , reemplaza a $\bar{C}_{i,poro}$. En la ecuación (3.11) $K_m \cdot a_p$ es el coeficiente de transferencia de materia eficaz.

El modelo más ampliamente usado es el denominado “single porosity model” o *modelo de porosidad única* (Wankat, 1994). En él, el balance de materia al soluto se muestra en la ecuación (3.12).

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

Donde ρ_p es la densidad de partícula del sólido, incluyendo el fluido en los poros, y \bar{q}_i en este caso incluye tanto al soluto adsorbido como al soluto en el fluido situado en los poros. Los dos primeros términos son de acumulación, el tercero es de convección y el cuarto incluye la dispersión axial y la difusión. Las ecuaciones (3.3) a (3.6) permanecen como se habían descrito. La ecuación acoplada para la transferencia de materia a través de la película (3.9) se transforma en la ecuación (3.13).

$$\rho_p (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_f \cdot a_p [C_i - C_{i,poro} (r = R_p)] \quad (3.13)$$

Cuando se usa la expresión para la transferencia de materia en parámetros agrupados, poseerá la forma que muestra la ecuación (3.14), sustituyendo a la ecuación (3.11).

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

Adicionalmente a este sistema de ecuaciones acopladas es necesario definir las condiciones iniciales y de contorno del sistema:

➤ Condiciones iniciales: (3.15)

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

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

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

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

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

En la definición del modelo anterior se supone que:

- ◆ Se trata de un proceso isoterma, ya que en caso contrario el modelo estaría incompleto y debería de incluir los correspondientes balances de energía.
- ◆ Las partículas de sólido pueden ser modeladas como esferas.
- ◆ Combinación lineal de resistencias a la transferencia de materia.

En la Tabla 3.8 se muestran referencias bibliográficas de algunos de los autores que han empleado este modelo matemático para describir distintos procesos de adsorción.

Tabla 3.8. Referencias al modelo de porosidad única

Referencia	Adsorbato	Adsorbente
Liapis y Rippin, 1977, 1978	Alcoholes en agua	Carbón activo
Balzli et al., 1978	Alcoholes y fenol en agua	Carbón activo
Santacesarea et al., 1982	Xileno	Tamices moleculares
Chantong y Massoth, 1983	Cptos. orgánicos en ciclohexano	Alúmina
Basmadjian, 1984	Agua	Alúmina
McKay y Bino, 1985	Fenol	Carbón activo
Raghavan et al., 1985	Agua en aire	Alúmina
Goto et al., 1986	Agua en benceno	Resinas
Joshi y Fair, 1998	Agua en tolueno	Alúmina activada Tamices moleculares
Jin y Zhu, 2000	Separación de orgánicos	Zeolitas

3.4.2. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO

El *modelo de porosidad única* descrito anteriormente, requiere para su completa aplicación del cálculo de unos parámetros adicionales que serán los siguientes:

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

A continuación se procederá a detallar la obtención de cada uno de estos parámetros para el caso concreto objeto del presente estudio.

3.4.2.1. DIFUSIVIDAD MOLECULAR

La difusión en fase líquida es más difícil de abordar teóricamente que en otros estados de agregación debido a que la naturaleza del estado líquido exige la definición de una función de potencial (empírica) que sea representativa de las interacciones entre las moléculas. Ello ha determinado que no se disponga aún de un método suficientemente fiable para estimar difusividades en fase líquida a partir de una teoría básica molecular o a partir de otras propiedades físicas del sistema (Alvarez et al., 1982).

La difusividad molecular o coeficiente de difusión molecular en fase líquida puede estimarse mediante una serie de correlaciones. Éstas se dividen en dos grupos: para electrolitos y para no electrolitos y cada uno de ellos, a su vez, están subdivididas en dos apartados: soluciones diluidas y concentradas. Para cada correlación deben tenerse en cuenta sus limitaciones, los sistemas a los que puede ser aplicada y los márgenes de fiabilidad cuando hayan sido contrastadas con datos experimentales.

Para el caso que nos ocupa, la ecuación más general es la obtenida por Wilke–Chang en 1955 (Alvarez et al., 1982); pero ésta incluye como única restricción al agua como soluto. Olander en 1961 propone la adición de un coeficiente a la ecuación anterior que corrige las desviaciones que se habían encontrado, que podían deberse a la posible polimerización de moléculas de agua (Skelland, 1974), quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\Psi_B M_B)^{1/2} T}{2,3 \mu_{AB} V_{bA}^{0,6}} \quad (3.17)$$

Donde:

- D_{AB} se refiere a la difusividad del soluto A en el disolvente B (cm^2/s).
- Ψ_B es un parámetro de asociación para el disolvente. Su valor es 1,0 para el caso de disolventes no asociados (Reid et al., 1987).
- M_B es el peso molecular del disolvente B (g/mol). Su valor para el estireno es de 104 g/mol.
- T es la temperatura (K)
- μ_{AB} es la viscosidad (centipoises). El valor del estireno a 10 °C es de 0,87 cp (Reid et al., 1987).
- V_{bA} es el volumen molar del soluto A a su temperatura normal de ebullición (cm^3/mol). El valor para el agua es 18,8 cm^3/mol (Geankoplis, 1993. Tomado de G. Le Bas, 1915. *The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds*, David McKay Co., Inc., New York).

Teniendo en cuenta los valores detallados previamente, se ha obtenido un valor de difusividad de agua en estireno a 10 °C de:

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

3.4.2.2. COEFICIENTE DE DISPERSIÓN AXIAL

La literatura recoge menos datos de coeficientes de dispersión axial para sistemas líquidos que para gases (Jodra et al., 1979; Ruthven, 1984; Tien, 1994). Para el caso de flujo de líquidos que circulan con una velocidad axial media u a través de lechos de relleno está ampliamente reconocida la Figura 3.19, tomada de Levenspiel (1999) y construida a partir de los datos de Bischoff (1961). Mediante ella se puede obtener el valor del coeficiente de dispersión axial en función de:

- Número de Reynolds $Re = d_p \cdot u \cdot \rho / \mu$
- Módulo de dispersión $E \cdot \varepsilon / u \cdot d_p$

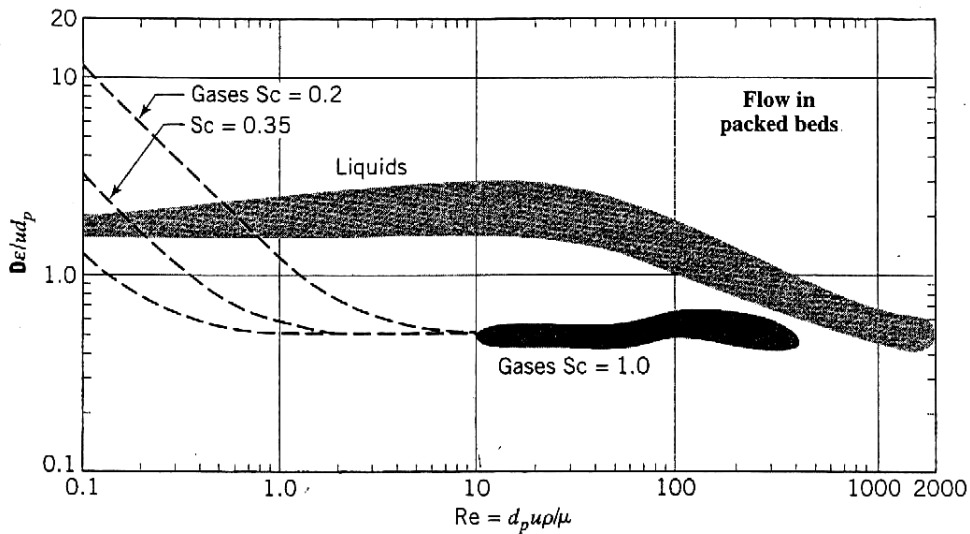


Figura 3.19. Obtención del valor de la dispersión axial a partir de correlaciones experimentales (Levenspiel, 1999)

Como la dispersión axial es función de la velocidad del fluido, se obtendrán diferentes valores para cada caudal empleado en la experimentación como se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Valores de la dispersión axial para los distintos experimentos

EXP. N°	u_s (m/s)	Reynolds	E (m ² /s)
1, 2, 3	$3,35 \times 10^{-4}$	1,23	$6,87 \times 10^{-6}$
4,5	$6,51 \times 10^{-4}$	2,38	$1,33 \times 10^{-5}$
6	$1,66 \times 10^{-4}$	0,61	$3,40 \times 10^{-6}$

3.4.2.3. COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

En la ecuación (3.16) aparece el coeficiente global de transferencia de materia. Si se expresa como combinación de las resistencias individuales a la transferencia de materia en la película líquida y en los poros aparece como se muestra en la ecuación (3.18).

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

Donde:

- K_m es el coeficiente global de transferencia de materia (m/s)
- K_f es el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida (m/s)
- a_p es el área superficial externa por unidad de volumen de partícula (m²/m³). Para partículas esféricas a_p toma el valor $a_p = 3 / R_p$.
- R_p es el radio de partícula de sólido (m)
- ε_p es la porosidad del sólido
- D_p es la difusividad en los poros (m²/s)

Existe una relación que proporciona una medida de la relación entre las resistencias externa e interna, definida mediante el número de Biot para materia:

$$(Bi)_m = \frac{K_f R_p}{3 \varepsilon_p D_p} \quad (3.19)$$

o, en función del número de Sherwood:

$$(Bi)_m = \frac{Sh D_m}{6 \varepsilon_p D_p} \quad (3.20)$$

Como $Sh \geq 2$ y $D_p \leq D_m / \tau$, incluso bajo las condiciones límite, el gradiente de concentración interna es mayor que el gradiente externo, luego en la mayor parte de las situaciones prácticas, la resistencia en la partícula es más importante que la resistencia en la película a la hora de determinar la velocidad de transferencia de materia (Carter y Barrett, 1973; Chantong y Massoth, 1983; Needham et al., 1966; Ruthven, 1984; Teo y Ruthven, 1986; Tien, 1994).

3.4.2.4. COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA FASE LÍQUIDA

La resistencia en la película líquida viene determinada por las condiciones hidrodinámicas del proceso. Cada partícula en el lecho está rodeada de una película de líquido en la que tiene lugar la transferencia de materia y es el grosor de esta capa lo que viene determinado por las condiciones hidrodinámicas (Ruthven, 1984). Para evaluar la velocidad de la transferencia de materia es conveniente emplear un coeficiente de transferencia de materia, K_f .

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

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

Este número adimensional es análogo al número de Nusselt para la transmisión de calor. Un análisis de la conducción de calor desde una partícula esférica rodeada de un fluido lleva a la conclusión de que el valor límite mínimo, para bajos valores de Reynolds, es 2,0; luego, por analogía, éste debería ser también el límite inferior para el número de Sherwood. Para números de Reynolds mayores, los efectos convectivos comienzan a ser significativos y se hace necesario el uso de correlaciones del tipo $Sh = f(Sc, Re)$. Estas correlaciones se derivan de estudios experimentales, luego cada una de ellas tendrá un rango de aplicación determinado.

Otra expresión que también se emplea para caracterizar la transferencia de materia en la película líquida es (3.22):

$$J_D = \frac{K_f}{u} (Sc)^{2/3} \quad (3.22)$$

Donde:

J_D es el factor de transferencia de materia (adimensional)

Sc es el número de Schmidt ($Sc = \mu / \rho_f \cdot D_m$)

De entre las numerosas correlaciones existentes se han seleccionado un grupo de ellas que son de aplicación dentro de las condiciones experimentales del presente trabajo. Se recogen en la Tabla 3.10.

Todas estas correlaciones se han introducido en el programa informático que proporciona simulaciones con el modelo de los datos experimentales. La selección de la correlación que mejor describe nuestro sistema experimental se ha efectuado según el criterio de mínima desviación estándar entre los datos experimentales y los simulados. Como se mostrará más adelante, en este estudio los mejores resultados se han obtenido con la correlación definida por Wilson y Geankoplis (1966):

$$Sh = \frac{1,09}{\epsilon_e} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (3.23)$$

Tabla 3.10. Correlaciones para estimar K_f

CORRELACIÓN	CONDICIONES APLIC.	REFERENCIAS
Dwivedi-Upadhyay, 1977 $Sh = (1.11/\varepsilon_e) Sc^{(1/3)} Re^{(0.28)}$	$Re < 10$	Goto et al., 1986 Seguin et al., 1996 Neitsch et al., 1999 Pota y Mathews, 2000
Wilson-Geankoplis, 1966 $Sh = (1.09/\varepsilon_e) Sc^{(1/3)} Re^{(1/3)}$	$0.0015 < Re < 55$ $165 < Sc < 70600$	Liapis y Rippin, 1978 Ruthven, 1984 Joshi y Fair, 1988 Geankoplis, 1993 Seguin et al. 1996 Perry, 1997
Wakao-Funazkri, 1978 $Sh = 2.0 + 1.1 Sc^{(1/3)} Re^{(0.6)}$	$3 > Re > 10^4$	Ruthven, 1984 Wankat, 1994 Perry, 1997
Ergun, 1952 $J_D = 150 [(1-\varepsilon)Re^{(-1)} Sc^{(-1/3)} + (1.75/6\varepsilon) Sc^{(-1/3)}]$	$0.3547 < \varepsilon_e < 0.9535$ $170 < Sc < 13700$ $3 < Re < 3000$ esferas, copos	Dwivedi y Upadhyay, 1977
Chu, 1953 $J_D = 5.7 [d_p G / \mu (1 - \varepsilon)]^{(-0.78)}$	$0.25 < \varepsilon_e < 0.97$ $0.6 < Sc < 10000$ $1 < [d_p G / \mu(1 - \varepsilon)] < 30$ esferas, copos, gránulos	Dwivedi y Upadhyay, 1977
Sengupta-Thodos, 1962 $J_D = 0.010 + 0.863 / (Re^{(0.58)} - 0.483)$	$0.346 < \varepsilon_e < 0.921$ $0.6 < Sc < 13200$ $Re > 1$ esferas	Dwivedi y Upadhyay, 1977
Frantz, 1962 $J_D = 5.0 [d_p G / \mu (1 - \varepsilon)]^{(-0.70)}$	$0.25 < \varepsilon_e < 0.97$ $0.6 < Sc < 10000$ $1 < [d_p G / \mu(1 - \varepsilon)] < 80$ esferas, copos, gránulos	Dwivedi y Upadhyay, 1977
Williamson, 1963 $J_D = 2.40 (Re'^{(-0.58)})$	$Re' = d_p \cdot G / \mu \varepsilon$ $0.08 < Re' < 125$ $0.36 < \varepsilon_e < 0.51$ $159 < Sc < 13258$ esferas, copos	Seguin et al., 1996

3.4.2.5. DIFUSIVIDAD EN LOS POROS

El parámetro que caracteriza la difusión en los poros es la difusividad en los poros, D_p , que es similar a la difusividad molecular, D_m , en el caso del seno de una disolución. Ambos parámetros conllevan el movimiento de moléculas de adsorbato en fases fluidas. Pero hay considerables diferencias entre ellos. Hablando de un modo genérico, la difusión en una fase fluida es el resultado de las colisiones entre moléculas y superficies. En la difusión molecular, las colisiones están restringidas a las moléculas de fluido, lo que también es cierto en el caso de la difusión en los poros, en el caso de que éstos sean lo suficientemente grandes. Pero por otro lado, si el tamaño de poro es pequeño, las colisiones entre las moléculas de fluido y la superficie de los poros comienzan a ser significativas.

Este parámetro puede ser obtenido experimentalmente a partir de experimentos realizados en discontinuo en los que se siga la evolución de la concentración en la fase líquida frente al tiempo.

La forma apropiada para la ecuación que describa la difusión en un sistema controlado por la resistencia en los poros puede ser obtenida a partir del balance de materia diferencial:

$$(1-\varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right) \quad (3.24)$$

Donde se ha tomado a la difusividad en los poros, D_p , como independiente de la concentración, lo que generalmente es una buena aproximación. Si la isoterma de equilibrio del sistema es lineal ($q = A C$) la ecuación (3.24) puede escribirse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) A} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right) \quad (3.25)$$

En este caso aparece la difusividad eficaz como el término:

$$\frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) A} \quad (3.26)$$

Donde A es la constante del equilibrio. Y si bien en la difusividad en los poros, D_p , la dependencia de la temperatura es bastante débil, no lo es así en el caso de la difusividad eficaz, ya que la temperatura sí afecta considerablemente a la constante del equilibrio (Ruthven, 1984). Desarrollos matemáticos semejantes han sido presentados por otros autores como Crank (1993).

Hashimoto y colaboradores (1975) presentan un método numérico para obtener la difusividad en los poros a partir de experimentos en discontinuo que más tarde es empleado por otros autores (Joshi y Fair, 1988; McKay y Bino, 1985).

Pero cuando estos autores introducen el valor así estimado en el modelo y simulan curvas de ruptura, los valores experimentales no siempre se ajustan como cabría esperar a los simulados. Este método presenta la dificultad experimental de conseguir relaciones de adsorbente y fluido tales que permitan realizar un seguimiento óptimo de la variación de la concentración de soluto con el tiempo, así como de un sistema de medida lo suficientemente fiable. Se puede llegar a tantear con porcentajes de desviación; pero finalmente algunos autores han decidido emplear otro método alternativo para obtener este parámetro.

Así, parece que resulta mejor estimar la difusividad en los poros, D_p , a partir de los resultados experimentales de las curvas de ruptura y las ecuaciones que conforman el modelo matemático previamente descrito. Este último procedimiento ha sido empleado también por diversos autores (Balzli et al., 1978; Carter y Husain, 1974; Liapis y Rippin, 1977, 1978) y será el que se aplique en el presente estudio.

3.5. ANÁLISIS DEL CAMBIO DE ESCALA: VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

En este apartado van a presentarse tanto los resultados experimentales obtenidos para el caso de la adsorción en alúmina de agua disuelta en estireno como las simulaciones realizadas con el modelo previamente descrito. El trabajo se ha dividido en las siguientes etapas:

1. En primer lugar se presentarán los datos para el caso de la experimentación en el laboratorio. Estos datos se han empleado para estimar el parámetro de la difusividad en los poros ayudándose de la herramienta gEST que permite estimar parámetros de un modelo para ajustar unos datos experimentales. Así, se verán las curvas experimentales y las simuladas con el modelo elegido y los valores de los parámetros obtenidos.
2. A continuación, se efectuaron simulaciones de curvas de ruptura a escala de planta piloto con los valores de los parámetros previamente determinados, incluyendo el valor del parámetro D_p que había sido estimado a partir de los datos de laboratorio y se compararon con los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto.
3. Una vez comprobada la viabilidad del modelo y los parámetros en el cambio de escala de laboratorio a planta piloto, se realizará la simulación del proceso a escala industrial que se comparará con algunos datos disponibles.

3.5.1. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE LABORATORIO

El modelo matemático descrito en el apartado anterior, junto con la isoterma de adsorción correspondiente y los valores de los parámetros necesarios han sido introducidos en el estimador de procesos gEST desarrollado por *Process Systems Enterprise Ltd.* y se han enfrentado a los datos obtenidos experimentalmente para obtener el parámetro que faltaba para completar la descripción matemática del sistema, la difusión en los poros. Los programas necesarios para efectuar esta operación se detallan en el Anexo 1.

Tabla 3.11. Valores del parámetro D_p estimado empleando distintas correlaciones para el número de Sherwood

CORRELACIÓN	D_p (m ² /s)	DESVIACIÓN
Wilson-Geankoplis, 1966 $Sh = (1.09/\varepsilon_e) Sc^{(1/3)} Re^{(1/3)}$	$6,10 \times 10^{-9}$	7,05
Wakao-Funazkri, 1978 $Sh = 2.0 + 1.1 Sc^{(1/3)} Re^{(0.6)}$	$9,53 \times 10^{-8}$	7,20
Dwivedi-Upadhayay, 1977 $Sh = (1.11/\varepsilon_e) Sc^{(1/3)} Re^{(0.28)}$	$5,97 \times 10^{-9}$	7,42
Ergun, 1952 $J_D = 150 [(1-\varepsilon)Re^{(-1)} Sc^{(-1/3)} + (1.75/6\varepsilon) Sc^{(-1/3)}]$ $J_D = (K_f/u) Sc^{(2/3)}$	$4,16 \times 10^{-9}$	7,64
Chu, 1953 $J_D = 5.7 [D_p G / \mu (1 - \varepsilon)]^{(-0.78)}$ $J_D = (K_f/u) Sc^{(2/3)}$	$5,89 \times 10^{-9}$	7,49
Sengupta-Thodos, 1962 $J_D = 0.010 + 0.863 / (Re^{0.58} - 0.483)$ $J_D = (K_f/u) Sc^{(2/3)}$	$2,99 \times 10^{-8}$	7,81
Frantz, 1962 $J_D = 5.0 [D_p G / \mu (1 - \varepsilon)]^{(-0.70)}$ $J_D = (K_f/u) Sc^{(2/3)}$	$6,16 \times 10^{-9}$	7,39
Williamson, 1963 $J_D = 2.40 (Re^{(-0.58)})$ $J_D = (K_f/u) Sc^{(2/3)}$	1×10^{-4} (Límite intervalo)	8,86

Como se ha explicado anteriormente, se han empleado distintas correlaciones para estimar el número de Sherwood que proporcionará el valor del coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida, k_f , y para cada una de ellas se ha estimado la difusión en los poros, D_p . Este valor se ha determinado según el criterio de minimización de la desviación estándar. La Tabla 3.11. muestra los resultados obtenidos con las distintas correlaciones.

El valor de la difusividad en los poros que presentaba la menor desviación fue

$$D_p = 6,101 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

La desviación fue de 7,05 mg/kg. Esta desviación puede deberse a diversos motivos:

- ♦ La falta de homogeneidad de la alúmina. Las partículas de alúmina han sido gránulos irregulares que en el modelo han sido asimilados a esferas, con el correspondiente posible error que esto haya podido acarrear. Además, los tamaños de los distintos gránulos de alúmina han variado entre 2 y 5 mm de diámetro, con lo que ha sido necesario tomar el valor medio. Existen estudios sobre la influencia de que existan partículas de distinto tamaño en los lechos (Rasmuson, 1985) ya que, por ejemplo, las partículas más pequeñas retrasan la aparición del punto de ruptura; mientras que las más grandes se aproximan al equilibrio más lentamente que la media.
- ♦ Presencia de humedad residual en el adsorbente. La alúmina se ha mantenido en condiciones de humedad ambiental controlada, pero no ha sido sometida a un proceso previo de secado, por ejemplo a una temperatura controlada, que haya podido garantizar que el contenido inicial de agua era análogo en todas las muestras. Pero esta operación no ha sido realizada porque este modelado pretende describir un proceso que se emplea actualmente a escala industrial siendo reproducido lo más fielmente posible y el secado previo de la alúmina a escala industrial no se lleva a cabo.

- ◆ El error producido por los instrumentos de medida, que ya ha sido explicado con anterioridad.
- ◆ Aunque las condiciones ambientales del laboratorio han sido cuidadas lo máximo posible, se ha detectado una fuerte influencia de la humedad del ambiente en las muestras medidas mediante la valoración Karl-Fisher.

Las Figuras 3.20 a 3.23 recogen los datos experimentales y los simulados para los distintos experimentos realizados a escala de laboratorio agrupándolos por longitudes de lecho y caudales, respectivamente.

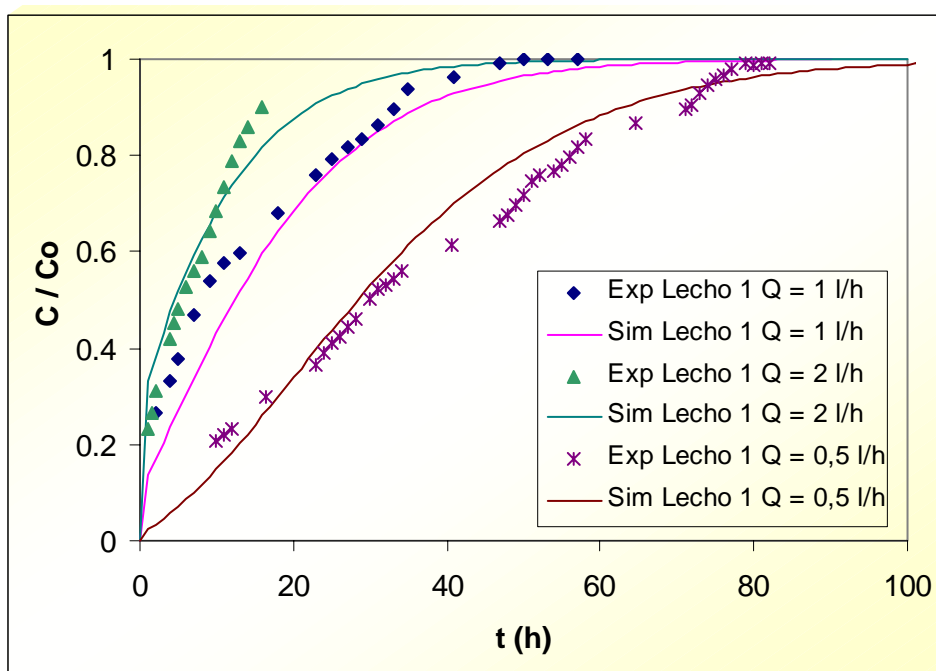


Figura 3.20. Curvas de ruptura experimentales y simuladas para el Lecho 1

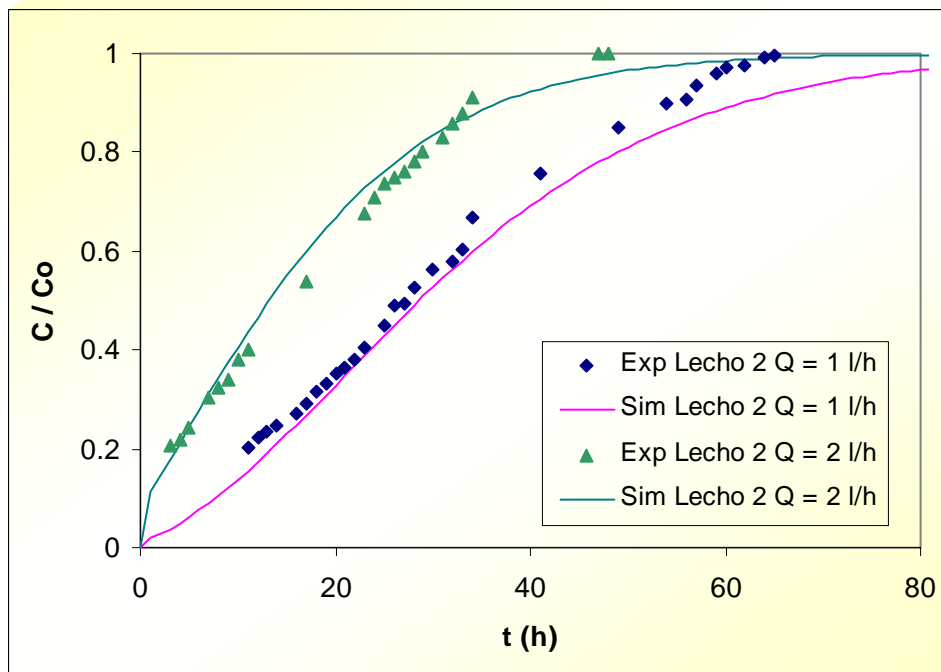


Figura 3.21. Curvas de ruptura experimentales y simuladas para el Lecho 2

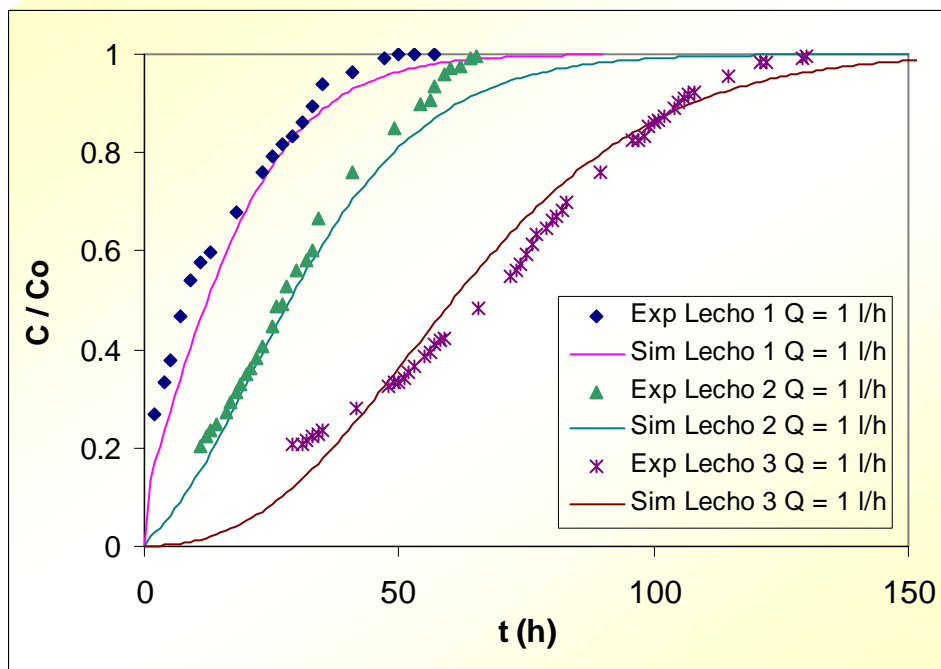


Figura 3.22. Curvas de ruptura experimentales y simuladas para $Q = 1$ l/h

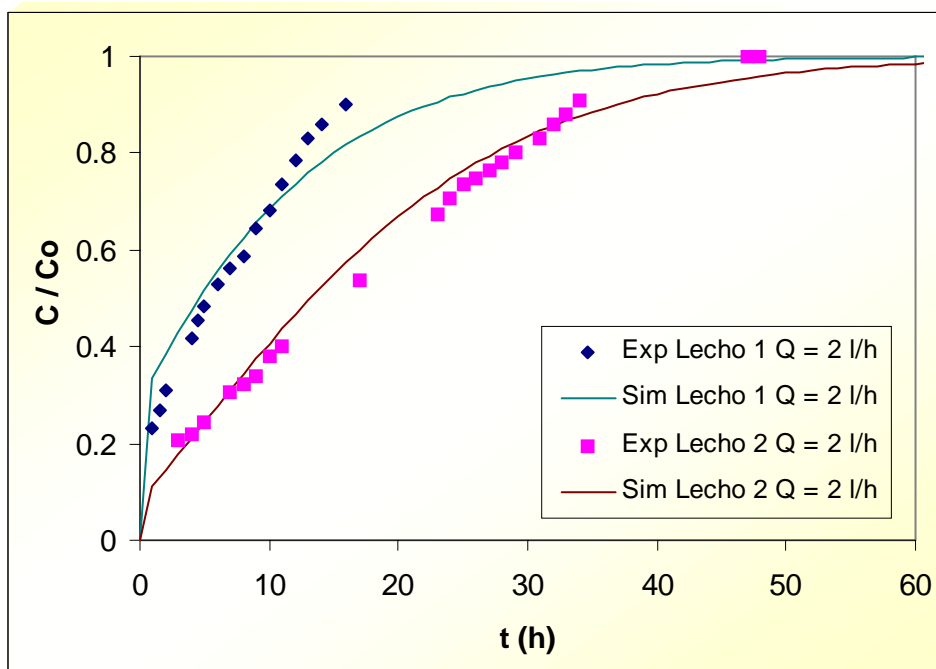


Figura 3.23. Curvas de ruptura experimentales y simuladas para $Q = 2$ l/h

Como puede verse en las Figuras anteriores, los valores simulados se ajustan satisfactoriamente a los valores experimentales obtenidos.

En la Tabla 3.12 se muestran los valores de las distintas resistencias y su porcentaje respecto a la resistencia total para cada uno de los experimentos mostrados anteriormente.

Tabla 3.12. Valor de la resistencia a la transferencia de materia para los distintos experimentos

	$\frac{1}{k_f \cdot a_p}$ (s)	$\frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$\frac{1}{k_f \cdot a_p} + \frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$k_m \cdot a_p$ (s ⁻¹)
Lecho 1 Q = 0,5 l/h	38,29	59,02 (60,65 %)	97,31	1,03 x 10 ⁻²
Lecho 1 Q = 1 l/h	30,29	59,02 (66,09 %)	89,31	1,12 x 10 ⁻²
Lecho 2 Q = 1 l/h	30,29	59,02 (66,09 %)	89,31	1,12 x 10 ⁻²
Lecho 3 Q = 1 l/h	30,29	59,02 (66,09 %)	89,31	1,12 x 10 ⁻²
Lecho 1 Q = 2 l/h	24,27	59,02 (70,86 %)	83,29	1,20 x 10 ⁻²
Lecho 2 Q = 2 l/h	24,27	59,02 (70,86 %)	83,29	1,20 x 10 ⁻²

Tabla 3.13. Valores de número de Biot para las distintas condiciones experimentales en el laboratorio

EXP. N°	u_s (m/s)	K_f (m/s)	Bi
1, 2, 3	3,35 x 10 ⁻⁴	1,93 x 10 ⁻⁵	3,25
4,5	6,51 x 10 ⁻⁴	2,40 x 10 ⁻⁵	4,05
6	1,66 x 10 ⁻⁴	1,52 x 10 ⁻⁵	2,56

La Tabla 3.13 muestra la relación entre las resistencias en la película líquida y en los poros en función del número de Biot, definido según las ecuaciones (3.19) o (3.20).

Valores para la difusividad en los poros del mismo orden que el aquí mostrado han sido obtenidos por diferentes autores. Joshi y Fair (1988) para el caso de secado de tolueno con alúmina concluyeron que casi el 70-75 % de la resistencia total a la transferencia de materia residía en las partículas y el mejor ajuste de sus datos se obtenía para un valor de D_p de $8,00 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, valor muy próximo al obtenido en el presente trabajo.

Basmadjian (1984) ha usado los datos de diferentes autores para calcular el valor de la difusividad en los poros para la eliminación de agua de diversos compuestos y ha situado su valor en un rango entre 1×10^{-10} y $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$; si bien ha declarado que la transferencia de materia en el sólido está fuertemente influida por la naturaleza del disolvente.

Para el caso de adsorción de agua presente en etanol en alúmina, Rao y Sircar (1993) proporcionan valores del coeficiente de transferencia de materia global de $0,0125 \text{ s}^{-1}$.

Otros autores que han empleado alúmina para separar agua de diferentes gases han descrito los resultados obtenidos con un modelo que considera resistencia a la transferencia de materia en las partículas de adsorbente y en el fluido que rodea a esas partículas (Carter, 1966; Marcussen, 1982). Carter (1968) y Carter y Barrett (1973) han afirmado que en la alúmina granular comercial la difusión en los poros es el mecanismo controlante de la transferencia de materia; aunque en el caso de la adsorción de gases también hay que tener en cuenta la difusión superficial dependiendo del tamaño de los poros.

Trabajando en una región en la que la resistencia a la transferencia de materia en la película líquida es despreciable y considerando que también lo es la resistencia en la superficie por el rango de tamaño de poros de la alúmina, Desai et al. (1992) han evaluado el coeficiente de difusividad en los poros para un sistema de adsorción de vapor de agua en alúmina obteniendo valores del orden de 1×10^{-6}

m^2/s , valor que es superior al encontrado para el caso de la adsorción de agua en fase líquida como era de esperar.

Teniendo en cuenta el secado de compuestos orgánicos con tamices moleculares, Teo y Ruthven (1986) también han encontrado que el proceso está controlado por la resistencia a la difusión en los poros con una contribución adicional de resistencia en la película líquida, dependiendo de las condiciones hidrodinámicas; obteniendo un valor de D_p medio de $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Otro desecante que puede ser empleado es el carbón activo. Varios autores también consideran el modelo que incluye ambas resistencias (Balzli et al., 1978; Liapis y Rippin, 1978) y algunos de ellos han obtenido valores de D_p en el rango de $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (McKay y Bino, 1985).

3.5.2. ANÁLISIS Y MODELADO A ESCALA DE PLANTA PILOTO

Una vez determinado el modelo matemático y todos los parámetros que lo constituyen, ya haya sido mediante el uso de correlaciones o mediante el ajuste a los datos experimentales obtenidos a escala de laboratorio para el caso de la difusividad en los poros, se ha procedido al modelado del sistema a escala de planta piloto. Para ello se ha empleado el mismo modelo y los valores correspondientes de los parámetros y se ha mantenido el valor de la difusividad en los poros que había sido obtenido a partir de los datos experimentales.

Las Figuras 3.24 a 3.26 muestran la comparación de los datos experimentales frente a los simulados para el caso de los distintos experimentos realizados en la planta piloto. La primera de ellas muestra los datos experimentales y simulados para el experimento de caudal de 6 l/h. Las otras dos Figuras restantes muestran los datos para los experimentos realizados con un caudal de 12 l/h. En este último caso el experimento nº 5 se ha diferenciado de los experimentos nº 3 y 4, porque aunque se han realizado con el mismo caudal, la concentración inicial de estireno es ligeramente superior en el último caso. En cualquier caso, se observa que en todas las gráficas los valores simulados predicen con una desviación aceptable los resultados obtenidos experimentalmente.

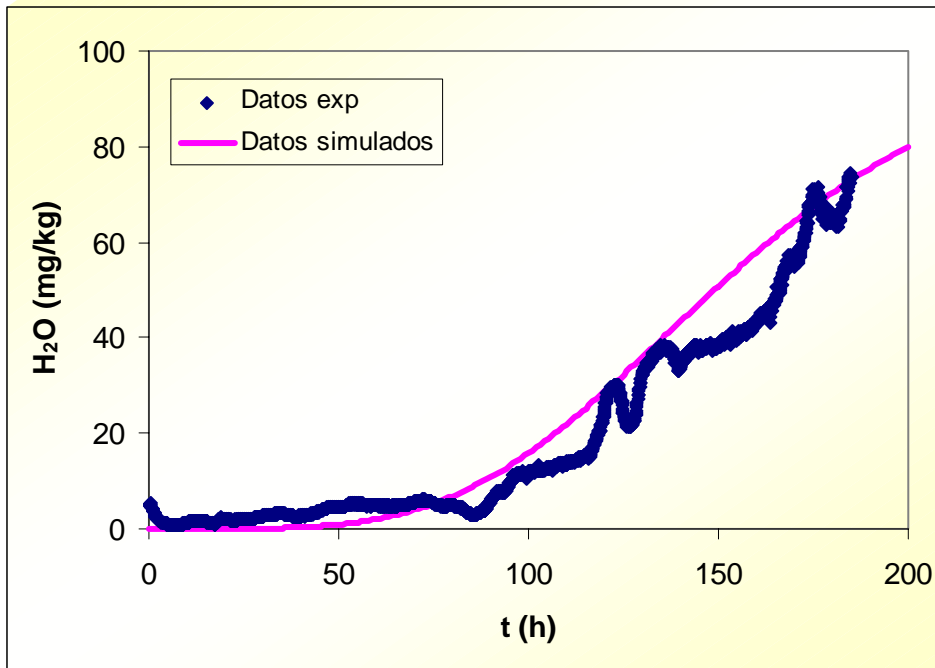


Figura 3.24. Curva de ruptura experimental y simulada para el experimento nº 2 en planta piloto ($Q = 6$ l/h)

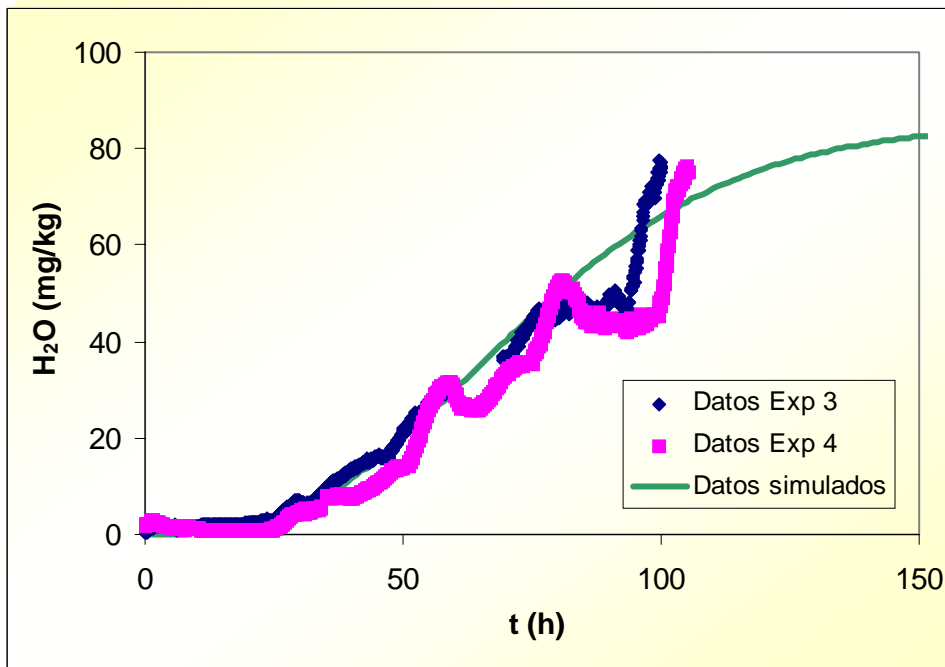


Figura 3.25. Curva de ruptura experimental y simulada para los experimentos nº 3 y 4 en planta piloto ($Q = 12$ l/h)

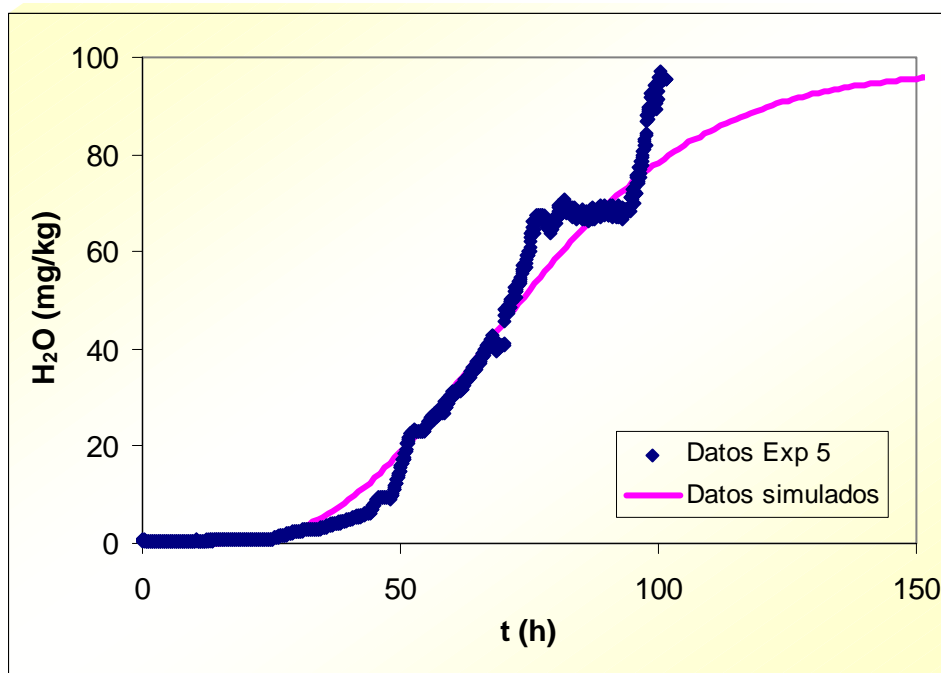


Figura 3.26. Curva de ruptura experimental y simulada para el experimento n° 5 en planta piloto (Q = 12 l/h)

De modo análogo a la experimentación a escala de laboratorio, en la Tabla 3.14 se muestran los valores de las distintas resistencias y su porcentaje respecto a la resistencia total para el caso de los experimentos realizados a escala de planta piloto.

Tabla 3.14. Valor de la resistencia a la transferencia de materia para los distintos experimentos

	$\frac{1}{k_f \cdot a_p}$ (s)	$\frac{R_p^2}{15 \cdot \epsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$\frac{1}{k_f \cdot a_p} + \frac{R_p^2}{15 \cdot \epsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$k_m \cdot a_p$ (s ⁻¹)
Exp 2	29,91	59,02	88,93	$1,12 \times 10^{-2}$
Q = 6 l/h		(66,36 %)		
Exp 3-5	23,71	59,02	82,73	$1,21 \times 10^{-2}$
Q = 12 l/h		(71,34 %)		

De igual modo a lo realizado a escala de laboratorio, la relación de resistencias se puede expresar en función del número de Biot, como se muestra en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Valores de número de Biot para las distintas condiciones experimentales en planta piloto

EXP. N°	u_s (m/s)	K_f (m/s)	Bi
2	$3,49 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-5}$	3,29
3-5	$6,99 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-5}$	4,15

El que las curvas simuladas sean capaces de predecir razonablemente bien las curvas experimentales confirma la validez del modelo y de los parámetros obtenidos no sólo a escala de laboratorio sino también a escala de planta piloto.

3.5.3. DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA A ESCALA INDUSTRIAL

Uno de los factores más importantes en el diseño de un equipo de adsorción o en la optimización de un equipo existente es el tiempo que el lecho puede estar en operación antes de que se alcance el punto de ruptura; es decir, antes de que el fluido salga con una concentración de soluto mayor de un valor establecido. Este tiempo viene determinado por la isoterma de adsorción del soluto y la velocidad de la transferencia de materia al sólido adsorbente. Para cálculos de escalado de un proceso es necesario que el comportamiento difusional del componente que se adsorbe esté representado por un modelo matemático que pueda ser resuelto rápidamente y para el cual los parámetros que lo caracterizan puedan ser determinados a partir de correlaciones o de experimentos (Liapis y Rippin, 1977).

La última etapa de este trabajo ha consistido en la validación del modelo y los parámetros previamente obtenidos a escala de laboratorio y cuya validez ha sido contrastada con resultados obtenidos a escala de planta piloto, a escala industrial.

Como ya se expuso en la Introducción de este trabajo, la empresa Dynasol Elastómeros, en su factoría de Gajano (Cantabria) produce caucho sintético a partir de estireno, entre otras materias primas. La primera etapa del proceso consiste en la purificación de este estireno, lo que se lleva a cabo en unas columnas de adsorción del modo que se ha mostrado en la Figura 1.5. Las dimensiones de estas columnas industriales se muestran en la Tabla 3.16 y las condiciones de operación habituales en la planta industrial ya se han mostrado en la Tabla 3.3.

Tabla 3.16. Dimensiones de las columnas de adsorción a escala industrial

Nº de columnas	6
Diámetro	1,20 m
Sección	1,13 m ²
Altura total	5,03 m
Altura de lecho	3,66 m
Masa de alúmina	3.685 kg

La Tabla 3.17 presenta una comparación de las distintas condiciones de operación en las tres escalas, para que pueda observarse que se ha trabajado con valores de velocidad superficial y número de Reynolds a escala de laboratorio y de planta piloto similares a los de la planta industrial que se ha pretendido modelar, con el fin de asegurar la validez del modelo elegido.

**Tabla 3.17. Comparación de las condiciones de operación
para las distintas escalas (T = 10 °C)**

	LABORATORIO	PLANTA PILOTO	INDUSTRIAL
CAUDAL (m³/s)	2,83 x 10 ⁻⁷	1,67 x 10 ⁻⁶	5,00 x 10 ⁻⁴
	5,50 x 10 ⁻⁷	3,33 x 10 ⁻⁶	
	1,40 x 10 ⁻⁷		
VELOCIDAD SUPERFICIAL (m/s)	3,35 x 10 ⁻⁴	3,49 x 10 ⁻⁴	4,42 x 10 ⁻⁴
	6,51 x 10 ⁻⁴	6,99 x 10 ⁻⁴	
	1,66 x 10 ⁻⁴		
REYNOLDS	1,23	1,28	1,62
	2,38	2,56	
	0,61		

A escala industrial no es posible obtener una curva de ruptura debido a que durante el funcionamiento habitual del proceso, no se permite que el estireno salga con una concentración mayor de 10 mg/kg de agua. En planta existe un historial de cambio de las columnas y de valores de humedad. Haciendo un estudio con los datos existentes desde el año 1990 se han encontrado temporadas en las que se ha permitido una mayor concentración de agua a la salida de las columnas, lo que ha permitido obtener una parte de la curva de ruptura que alcanza valores de concentración relativa a la salida hasta del 50 %.

La Figura 3.27 muestra la simulación del proceso a escala industrial con los parámetros de operación que aparecen en la Tabla 3.3 junto con los puntos experimentales obtenidos de los historiales del funcionamiento de las columnas industriales.

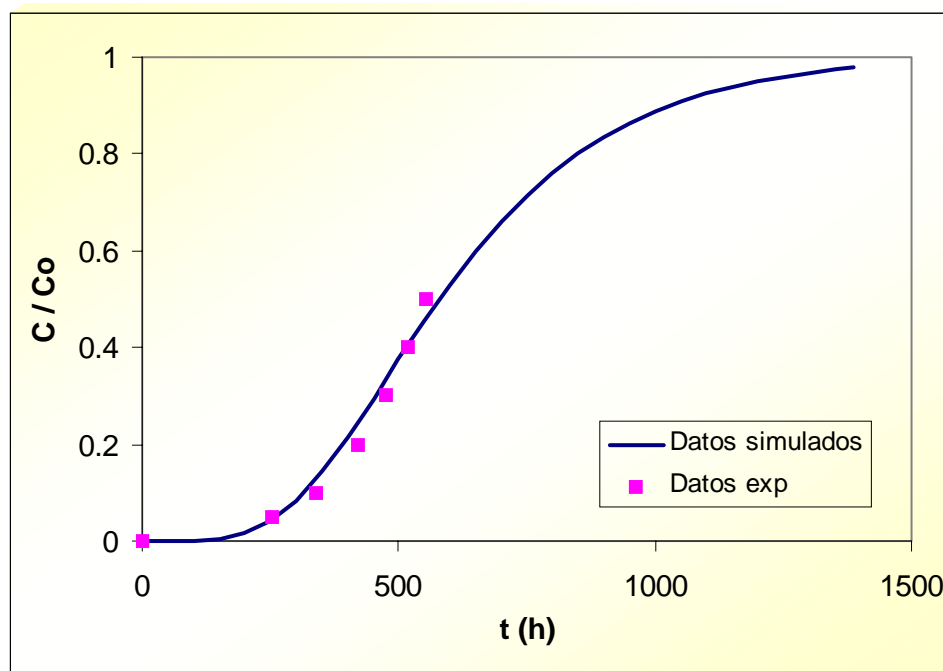


Figura 3.27. Comparación de los datos de la planta industrial y la simulación realizada con el modelo

Como puede observarse en la Figura 3.27, la simulación es capaz de describir el proceso industrial de deshidratación de estireno.

Tabla 3.18. Valor de la resistencia a la transferencia de materia para las condiciones habituales en planta industrial

	$\frac{1}{k_f \cdot a_p}$ (s)	$\frac{R_p^2}{15 \cdot \epsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$\frac{1}{k_f \cdot a_p} + \frac{R_p^2}{15 \cdot \epsilon_p \cdot D_p}$ (s)	$k_m \cdot a_p$ (s ⁻¹)
Q = 1800 l/h	27,65	59,02	86,67	1,15 x 10 ⁻²
		(68,10 %)		

Igual que en las escalas anteriores, en la Tabla 3.18 se muestran los valores de las distintas resistencias a la transferencia de materia para el caso del proceso a escala industrial y en la Tabla 3.19 el valor del número de Biot.

Tabla 3.19. Valor de número de Biot para las condiciones industriales

u_s (m/s)	K_f (m/s)	Bi
$4,42 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-5}$	3,56

Una vez comprobada la validez del modelo, se utiliza para predecir resultados a escala industrial. En la Figura 3.28 se muestra la simulación realizada para todo el rango de trabajo de las columnas a escala industrial.

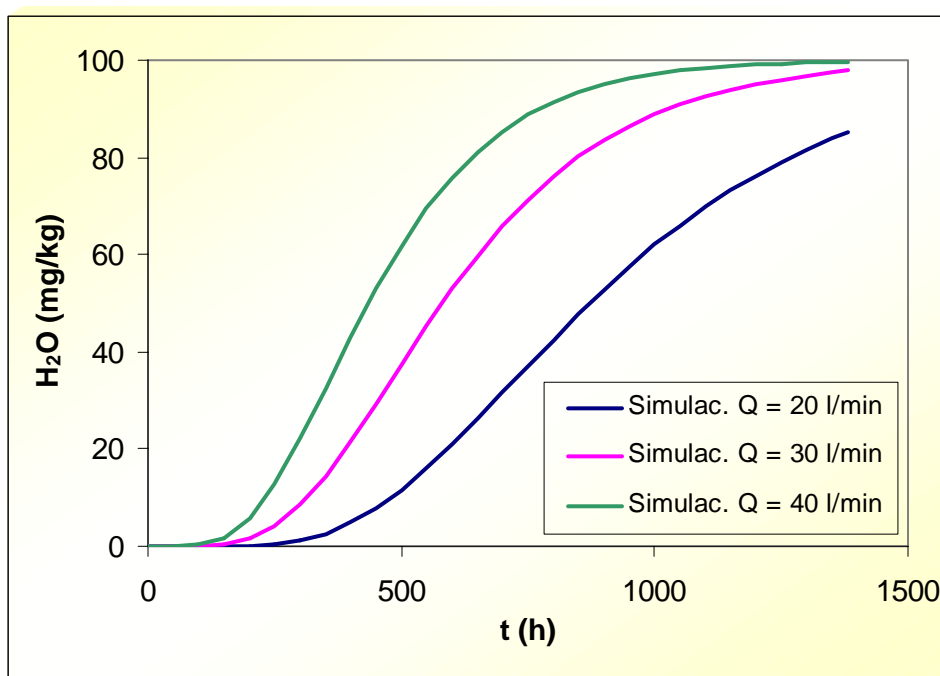


Figura 3.28. Simulación del proceso de adsorción a escala industrial

Disponer de este modelo que es capaz de reproducir el proceso de adsorción de agua presente en estireno en alúmina permite variar las condiciones de operación de las columnas pudiendo predecir los resultados que esto va a ocasionar; lo que podrá facilitar la optimización del proceso actualmente operativo a escala industrial.