

PROTOTIPUS PER AL DISSENY RÀPID DE SEPARADORS
CONTINUS PER ADSORCIÓ O PARTICIÓ.

Josep Oriol Pou Ibar
Novembre 2009

*Als meus pares Robert i M^a Rosa,
als meus germans Robert i Xavi,
i a la Elisa, la meva dona.*

Senyor Jesús, ens fa por gastar la vida.
Però la vida Tu ens l'has donada per gastar-la;
no la podem economitjar amb estèril egoisme.

Lluís Espinal S.J.

Aquest doctorat no hauria estat possible sense l'encertada direcció del Doctor Julià Sempere ni l'ajuda i el suport de la resta de professors de PQAT: la Doctora Rosa Nomen i el Doctor Eduard Serra. En ells sempre he trobat disponibilitat i atenció.

Gràcies també al Doctor Eduard Barberà. Els seus coneixements d'electrònica i de Labview van ser, en un principi, imprescindibles.

Una tesi doctoral implica un llarg període de treball que inclou la col·laboració de moltes persones. Seria una falta inexcusable no tenir un petit reconeixement per tota la gent que hi ha contribuït de manera decisiva. Sense Walberto Batista, Manuela Donatti, Karina Cuevas, Alejandro Moles, Sandra Martínez i Joaquim Menacho aquesta tesi no hauria estat mai acabada.

No m'agradaria oblidar la resta de companys amb qui hem compartit tants bons moments: Maria Mallafrè, Andrea Silva, Lluís Mesquida, Daibel de Armas, Mònica Grillo i els Doctors Jaime Sales i Rodolfo Tona.

Una menció especial, la mereix el futur doctor Oriol Gomà-Camps amb qui he viscut tantes coses. Ell sap tant bé com jo què significa fer una tesi doctoral a PQAT.

Fora de l'àmbit purament acadèmic, no puc deixar d'agrair al Pare Lluís Victori S.J., al Doctor Miquel Gassiot, al Doctor Lluís Comellas i al Dr. Enric Julià la paciència que sempre m'han demostrat. En ells sempre he trobat consell i comprensió.

Finalment agraeixo a la meva família el suport i encoratjament que m'han demostrat durant tot el temps que he estat fent la tesi. És sobretot gràcies a ells que ho he aconseguit.

Aquest projecte ha estat parcialment subvencionat pel "Ministerio de Ciencia e Innovación". A ells també el meu sincer agraïment.

S'adjunta un CD amb el següent contingut:

- Programa de simulació: Simulador SMB en codi Matlab®
- Programa d'aplicació d'unitats SMB en Labview®
- Programes secundaris necessaris pel funcionament del programa principal: Neteja Sistema Final, Sortides de Columna, Colinici, Lectura Dades Variables Globals, 8 CH Buffer i concentracions
- Programes auxiliars: Val&Do, Espectre purs

SUMARI

S'han creat les eines necessàries per a estudiar la viabilitat de dur a terme la separació de mescles de dos i tres components basats en un mètode de separació en continu tipus SMB. Amb aquesta finalitat, s'ha creat un sistema per al disseny ràpid i econòmic de separadors SMB que permet simular el comportament d'una columna qualsevol integrada en un sistema SMB. Aquest sistema, està constituït per una sola columna cromatogràfica que pot treballar en qualsevol de les quatre zones en què es pot dividir un SMB.

El sistema de control de l'instrument permet simular cicles complets de separadors SMB. A més, el programa també permet treballar amb separacions formalment binàries o ternàries, en conformacions de SMB de 4, 6 i 8 columnes i combinació d'elles agrupades en 4 zones de treball.

El sistema també integra un programa de simulació numèrica i optimització de separadors SMB.

La combinació del programa i el sistema de disseny de SMB permet establir la variació de la concentració de cada substància amb el temps podent així determinar: el nombre de columnes per zona, el temps de canvi de cada columna, el cabal d'operació a cada zona i la concentració de cada substància per cada sortida de l'SMB.

Per tal de verificar el correcte funcionament de l'equip complet s'ha dut a terme la separació de dos components, fenol i triclorofenol, determinant-ne les condicions òptimes de separació. Tot i que la retenció entre aquestes dues substàncies és molt similar, el prototipus ha permès estudiar el comportament de la unitat SMB completa. També s'ha estudiat la separació del *p*-aminofenol i l'*o*-aminofenol com a part integrant del procés de fabricació del paracetamol i se n'han trobat les condicions òptimes d'operació. En treballar amb aquest procés s'ha buscat la màxima puresa del *p*-aminofenol en detriment de la puresa de l'*o*-aminofenol aconseguint una puresa de *p*-aminofenol a la sortida refinat del 97%.

Finalment, i des del punt de vista del canvi d'escala, s'han determinat els valors de la longitud no utilitzada de rebliment i del coeficient global de transferència de matèria per tal de poder extrapolar els resultats del prototipus a escala industrial.

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	1
2. FONAMENT TEÒRIC	23
2.1. ISOTERMES D'ADSORCIÓ.	24
2.1.1. Isotermes d'adsorció d'un sol component.	24
2.1.2. Isotermes per sistemes multicomponents.	35
2.1.3. Determinació de les isotermes d'adsorció.....	37
2.2. MODELITZACIÓ MATEMÀTICA DEL <i>SIMULATED MOVING BED</i> (SMB).	41
2.2.1. Consideracions prèvies	41
2.2.2. Solució del model matemàtic.	45
2.2.3. Determinació dels paràmetres de l'SMB.	48
2.2.4. Model d'equilibri per a separacions SMB	51
2.3. SIMULACIÓ D'UNA UNITAT DE SEPARACIÓ SMB DE QUATRE COLUMNES:.....	63
2.3.1. Càlcul de la concentració de les substàncies	65
2.4. ESCALAT DEL SISTEMA SMB	67
2.4.1. Coeficients de transferència de matèria.	67
2.4.2. Longitud de llit no utilitzat.	69
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	70
3.1. PROGRAMA DE SIMULACIÓ	71
3.1.1. Simulació de mesclures formalment binàries:	73
3.1.2. Simulació de mesclures formalment ternàries:.....	78
3.2. DISSENY DE L'EQUIP DE SEPARACIÓ	86
3.2.1. Diagrama de l'equip de separació.	86
3.2.2. Especificacions dels components de l'equip.	89
3.2.3. Interfície de control del sistema i d'adquisició de dades:.....	91
3.3. PROGRAMA DE CONTROL.....	97
3.3.1. Mòdul de Neteja	97
3.3.2. Primer cicle de l'SMB	108
3.3.3. Resta de cicles de l'SMB.....	112
3.3.4. Altres subprogrames	114
3.3.5. Càlcul de les concentracions a la sortida de la columna	118
3.3.6. Interfície sistema-usuari	120
3.4. VERIFICACIÓ DEL COMPORTAMENT DE L'INSTRUMENT.....	123

3.4.1. Separació d'una mescla de fenol i triclorofenol.	124
3.4.2. Separació d'una mescla de <i>p</i> -aminofenol i <i>o</i> -aminofenol.	130
3.5. CANVI D'ESCALA	140
3.5.1. Càlcul del coeficient global de transferència de matèria.	140
3.5.2. Càlcul de la longitud equivalent de llit no utilitzat.	141
4. PART EXPERIMENTAL.....	142
4.1. CALIBRATGE DELS INSTRUMENTS	143
4.1.1. Calibratge de l'espectrofotòmetre.....	143
4.1.2. Calibratge de les bombes.....	144
4.2. DETERMINACIÓ DE LES ISOTERMES D'ADSORCIÓ.....	148
Equip utilitzat.....	148
4.3. CARACTERÍSTIQUES DE LA UNITAT SMB	150
5. CONCLUSIONS.....	152
6. BIBLIOGRAFIA	155
7. NOMENCLATURA.....	165
8. ANNEX.....	169
8.1. INSTRUCCIONS PER L'EXECUCIÓ DEL PROGRAMA SMB.....	170
8.2. GLOSSARI DE LABVIEW®.....	171

1. INTRODUCCIÓ

Al Grup de Recerca PQAT (Processos Químics d'Alta Tecnologia) del Departament d'Enginyeria Química de l'Institut Químic de Sarrià, a la Universitat Ramon Llull, es porta temps realitzant estudis de seguretat i de millora de procés (Sempere i Nomen, 2000, 2001).

En dos projectes concedits anteriorment pel "Ministerio de Ciencia e Innovación" (PB98-0410 i PPQ2002-01806) es va estudiar la reacció d'obtenció del triciclohexilidentriperòxid a partir de la ciclohexanona (Nomen *et al.*, 2003; Avilés, 2004). La reacció és de gran interès industrial ja que porta a la obtenció de macrolactones cíclicues, precursors de polièsters lineals d'altas prestacions.

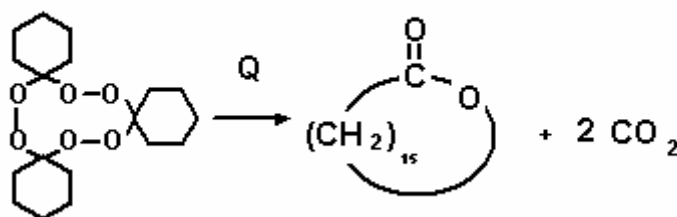


Figura 1.1: Descomposició de triciclohexilidentriperòxid per formar macrolactones cíclicues.

Els resultats als que es va arribar, permeteren concloure (Armas, 2006) que la síntesi de les macrolactones cícliques per processos discontinus tradicionals de Química Fina (processos discontinus) són inherentment no segurs i és necessari un estudi en profunditat d'aquesta mena de processos, principalment pel que fa a la seva referència a processos continus (Gomà-Camps, 2007).

En aquest sentit, una de les indústries per les quals el grup té un especial interès, és la de Química Fina.

La majoria de processos utilitzats en Química Fina són discontinus. L'ús de reactors discontinus en processos on intervenen substàncies perilloses és poc segur degut a la gran quantitat de material acumulat a l'interior del reactor i a la dificultat de detectar i frenar possibles descontrols tèrmics. El propi grup ha participat a projectes per tal de detectar prematurament i evitar les excursions tèrmiques de reactors discontinus (Sempere i Nomen, 2008) però aquest continua essent un tema pendent a la pràctica industrial.

Un procés discontinu presenta altres mancances afegides com poden ser: Reactors molt grans (entre 1000 i 10000 litres), relacions de conversió primeres matèries, incloent-hi dissolvents, catalitzadors, agents protectors... i el producte final molt dolentes (en alguns casos, s'ha arribat a relacions de 30/1 o fins i tot de 100/1) portant així a problemes ambientals afegits i ,en últim cas, l'error humà que s'afegeix en haver de manipular la mescla de reacció per omplir, buidar i netejar el reactor suposant un possible problema en la qualitat final del producte obtingut. (Sempere i Nomen, 2004).

La conversió a continu d'un procés té avantatges i inconvenients: principalment, els trets a favor són que en un procés en continu, sempre es reciclen les primeres matèries, el procés és menys perillós perquè el reactor és més petit, el control és automàtic, reduint la intervenció humana i, finalment, existeix un menor risc de contaminació creuada.

Per altra banda, els inconvenients són: treballar en continu suposa treballar amb conversió finita i, a més, obliga a la separació en continu dels productes obtinguts que pot arribar a ser molt complicada.

La viabilitat de realitzar la síntesi en continu, resideix en dissenyar el procés complet incloent l'etapa de separació dels productes i no només el reactor. Les operacions de separació i purificació típiques de la Química Fina (extracció líquid – líquid discontinua, precipitació i cristallització) tenen moltes limitacions en processos continus. En aquest sentit, es tracta de fer continus mètodes de separació tradicionalment discontinus, com poden ser l'adsorció o la cromatografia, que complementin altres tècniques com la d'extracció líquid-líquid contínua o l'ús de separadors per membranes.

En el projecte titulat “Desarrollo de Procesos Avanzados de Química Fina”, concedit pel “Ministerio de Ciencia e Innovación” amb el codi CTQ2005-01174/PPQ, el grup de recerca PQAT proposa dissenyar un sistema complet de reacció i separació en continu per tal d'avaluar diferents processos de Química Fina d'interès industrial.

En diferents processos per a separar mesclures gasoses o líquides per adsorció, el fluid es posa en contacte amb petites partícules d'un sòlid porós que adsorbeix selectivament alguns components de l'alimentació. En l'adsorció, normalment el sòlid es manté al llit fix, mentre que el fluid passa contínuament a través del llit fins que el sòlid queda gairebé saturat. Aleshores, el flux es desvia cap a un segon llit i el llit saturat es regenera o substitueix.

En una columna d'adsorció es produeixen dos processos simultanis. El primer és el de separació basada en la interacció entre fase estacionària i solut. El segon és la dilució del solut a la fase mòbil degut al procés de difusió.

La majoria dels adsorbents són materials molt porosos i l'adsorció es dona principalment sobre les parets dels porus o en llocs específics dins la partícula. Donat que els porus són, normalment, molt petits, l'àrea de la superfície interna és alguns ordres de magnitud superior a l'àrea externa i pot arribar fàcilment a

valors de 500 a 100 m²/g (Mc. Cabe, 2007). La separació es produeix degut a que diferències de pes molecular o de polaritat donen lloc a que algunes molècules s'adhereixin amb més força a la superfície que altres o bé perquè els porus són massa petits per admetre molècules grans. En molts casos, el component que s'adsorbeix es fixa de manera tant forta que permet una separació completa d'aquest component des d'un fluid amb molt poca adsorció d'altres components. És possible regenerar l'adsorbent per tal d'obtenir l'adsorbat en forma concentrada o pràcticament pura.

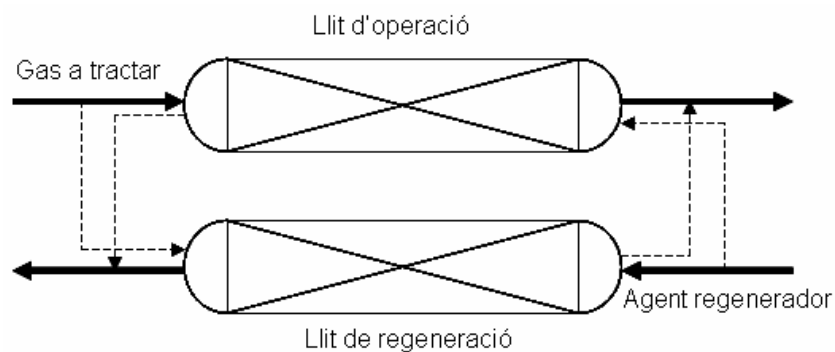


Figura 1.2: Esquema d'un recuperador d'hidrocarburs.

L'adsorció a partir d'una fase líquida s'utilitza per a separar components orgànics d'aigües potables i residuals, impureses amb color de solucions de sucres i olis vegetals així com aigua de líquids orgànics. L'adsorció s'empra també per a recuperar productes de reacció que no són fàcils de separar per destil·lació o cristal·lització (Mc Cabe, 2007).

Un altre procés que es du a terme en mode semicontinu en un llit fix o similar és el bescanvi iònic. El bescanvi iònic és un procés en el qual les partícules sòlides que contenen cations o anions intercanviables es posen en contacte amb una solució electrolítica per a canviar la composició de la solució. La majoria d'aplicacions es veuen en l'eliminació d'ions calci de l'aigua i substitució per ions sodi o bé en la desmineralització de l'aigua per eliminació d'anions i cations. La desionització també es pot aconseguir amb un llit que tingui una barreja de resines aniòniques i catiòniques, per exemple separant els llits abans de la regeneració mitjançant una lleugera fluïdització quan es fan servir

resines aniòniques més lleugeres i que queden suspeses amb més facilitat (Dickert *et al.*, 1992).

La capacitat del bescanvi iònic existeix en alguns materials naturals com argiles o zeolites, però en la majoria de processos s'utilitzen resines sintètiques de bescanvi iònic. Aquestes resines es preparen a partir de polímers orgànics, tals com poliestirè o polidivinilbenzè als que s'hi han unit grups ionitzables.

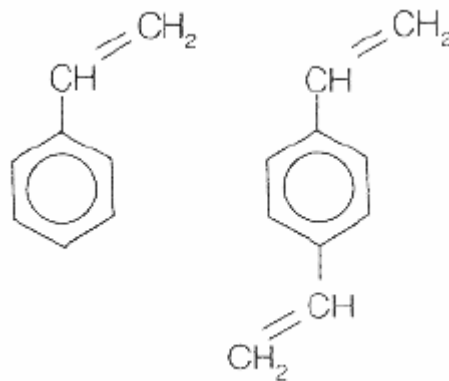


Figura 1.3: Molècules d'estirè (esquerra) i divinilbenzè (dreta).

Els bescanviadors de cations inclouen resines d'àcids forts amb grups sulfònics, d'àcids febles amb grups carboxílics i altres tipus d'àcids de força intermedia. Els bescanviadors d'anions poden tenir bases fortes de grups amoni quaternari o bases dèbils de grups amina.

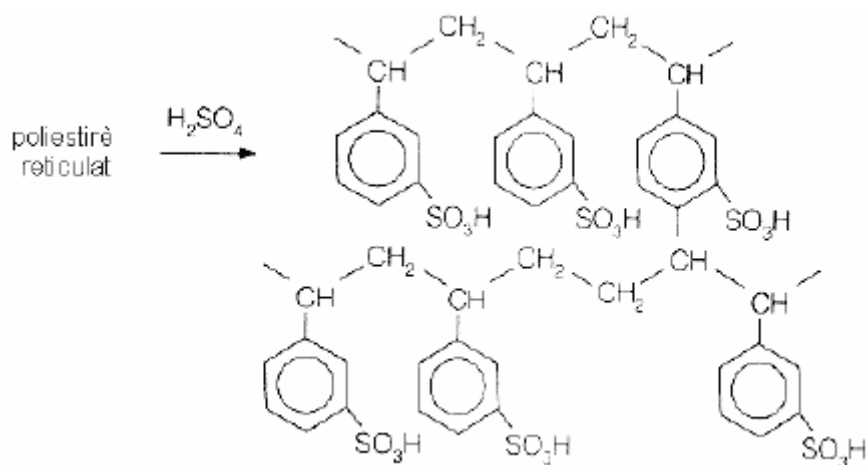


Figura 1.4: Estructura del sulfonat de poliestirè reticulat. Bescanviador de cations amb àcid fort.

Les resines de bescanvi iònic són insolubles en aigua, però s'inflen en una solució aquosa en una extensió determinada pel tipus de molècula, la concentració de càrregues i la concentració d'ions a la solució. Les resines es presenten habitualment en forma d'esferes amb mides entre 0.3 i 1.2 mm i, per regla general, s'utilitzen en llits fixes similars als utilitzats per a l'adsorció a partir de líquids.

L'operació contínua a contracorrent s'aconsegueix amb el moviment dels sòlids a través del llit canviant de manera contínua les partícules saturades amb d'altres de fresques (Lode *et al.*, 2003) Aquest mètode d'operació, anomenat "*True Moving Bed*" (TMB) (Ching, 1991 i Beste, 2000), no s'empra freqüentment ja que resulta difícil aconseguir un flux uniforme de sòlids i a que en molts casos cal una acurada compactació del llit sòlid.

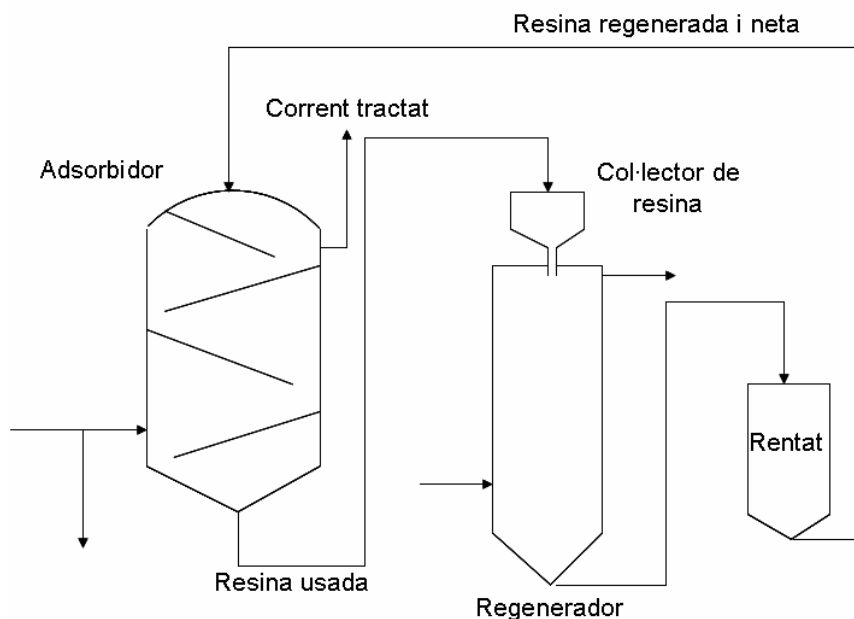


Figura 1.5: Esquema d'un equip d'adsorció continu a contracorrent.

La cromatografia de partició és un procés similar al d'adsorció en el que les mescles de gasos o líquids passen a través d'un llit de partícules poroses però l'alimentació normalment s'introdueix de forma intermitent. Els components es mouen a través del llit a diferents velocitats i es recullen a la sortida. El llit es regenera de forma contínua amb el pas d'un gas o d'un líquid portador que ha d'operar durant períodes més o menys llargs depenent de l'afinitat amb la fase

estacionària que presenten els components introduïts. Si el llit o la columna és suficientment llarg, tots els components surten de manera seqüencial com impulsos separats, i un analitzador a la sortida mostra la concentració de cada component a la fase mòbil.

La cromatografia es un procés de separació per distribució de les substàncies entre dues fases. una d'estacionària i una de mòbil. D'acord amb la naturalesa de les molècules i la superfície de l'adsorbent, aquesta pot ser dividida en les següents combinacions de fases (Schmidt-traub, 2005).

- Molècules gasoses/superfície sòlida.
- Molècules líquides/superfície sòlida.
- Molècules gasoses/superfície líquida.
- Molècules líquides/superfície líquida.

La separació de mesclures líquides per cromatografia, s'efectua en una columna que conté una fase estacionària sòlida polar (fase directa) o un líquid no polar que impregna un sòlid més o menys inert (fase reversa). Les resistències de difusió són importants en cromatografia líquida millorant el funcionament d'aquesta amb la utilització de partícules petites a la fase estacionària. Això, però, acostuma a portar a elevades caigudes de pressió a la columna. El terme "cromatografia líquida d'alta resolució" (HPLC) s'aplica a separacions que es donen a pressions elevades, amb partícules molt fines i grans velocitats de flux (Dabrio, 2000). Darrerament ha aparegut la "ultra HPLC" o UHPLC que permet millorar-ne els resultats.

La cromatografia s'utilitza sobretot com a eina analítica, donat que l'alimentació intermitent i els petits polsos de l'alimentació fan que la velocitat de producció de la columna sigui bastant baixa i la despesa de producció per unitat de producte bastant elevada. La cromatografia convencional per càrregues és relativament ineficient quan es parla de consum d'adsorbent i de solvent (Grosfils *et al.*, 2007).

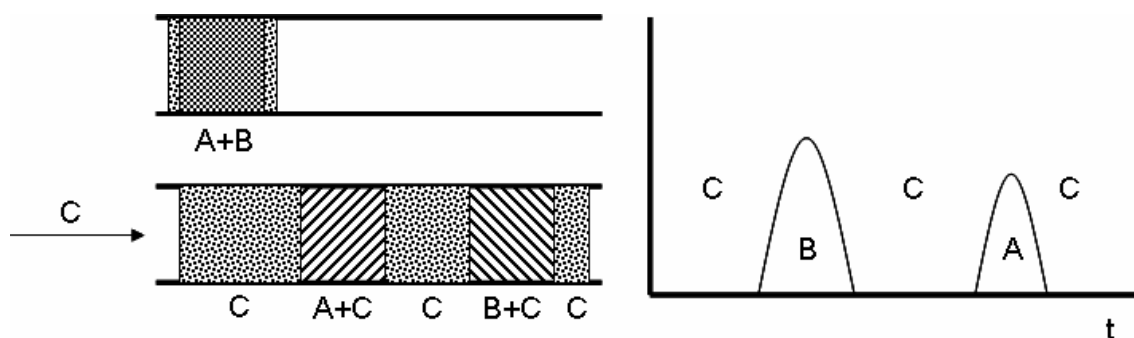


Figura 1.6: Esquema d'un procés cromatogràfic: Una mescla d'A i B s'introdueix de forma discontinua (pols d'injecció). Al cap d'un temps i per efecte del pas d'un eluent C, les dues substàncies surten separades per efecte de difusió en l'eluent.

La cromatografia a gran escala o cromatografia preparativa es veu justificada per a alguns productes de gran valor o en casos en els que la separació per altres mitjans resulta molt difícil.

La cromatografia preparativa s'utilitza per exemple per a la separació de mescles d'isòmers. En el procés Asahi de recuperació de *p*-xilens a partir de mescla de xilens utilitzant zeolites com a fase estacionària (Seko *et al.*, 1979), l'alimentació s'introdueix de forma intermitent per períodes curts i els isòmers es mouen a través de la columna principal mitjançant un flux continu d'un desorbent líquid. Primer s'obté una fracció amb *o*-xilè i *m*-xilè que es reintrodueix a la unitat d'isomerització per a produir més *p*-xilè i al cap d'un cert temps s'obté el *p*-xilè que havia quedat retingut a la columna per la seva major afinitat amb les zeolites.

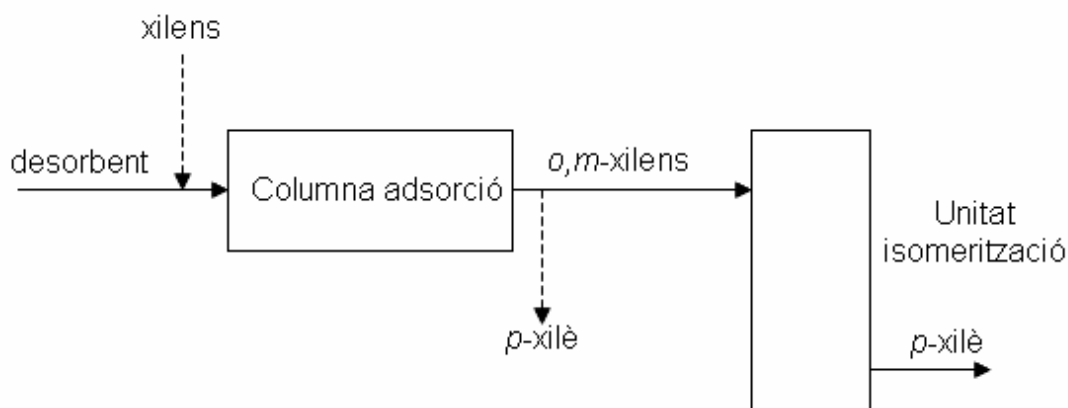


Figura 1.7: Esquema del procés Asahi de recuperació de xilens. Les línees discontinues indiquen corrents intermitents.

En tots tres processos, el funcionament depèn dels equilibris de soluts entre ambdues fases i de les velocitats de transferència de massa.

En termes d'equilibri termodinàmic la separació està basada en les diferències que existeixen entre les constants d'equilibri dels components de l'alimentació que s'han de separar. Com ja s'ha comentat, la literatura descriu un gran nombre de combinacions de fases que s'han utilitzat i s'utilitzen en les diferents aplicacions. Una d'aquestes fases és el fluid que permet la diferenciació de migració necessària en cromatografia. (Guiochon i Lin, 2003).

Com que tots aquests mètodes són per la seva essència processos discontinus l'única possibilitat d'aprofitar un sistema d'adsorció, de bescanvi iònic o de cromatografia de manera contínua és utilitzant diversos elements discrets manipulats de tal manera que el resultat sigui una separació contínua.

Quan un adsorbidor de llit fix s'opera en forma de cicle, la zona de transferència de matèria és amb freqüència una petita part de la longitud total del llit. La resta no s'utilitza en la operació de transferència. Un ús eficient de l'adsorbent es pot aconseguir amb un flux a contracorrent continu d'adsorbent i fluids. Dos llits es poden distribuir de forma vertical de manera que els sòlids es mouran per gravetat a través del desorbidor i de l'adsorbidor. En aquest moment, seran recarregats a través d'un transportador pneumàtic o un elevador de cubeta a la part superior de la columna. A la figura 1.8 s'il·lustra el funcionament d'aquest equip. En algunes plantes de tractament d'aigües s'utilitzen equips d'adsorció a contracorrent amb un flux de carbó actiu que es va movent i regenerant a diferents parts del procés.

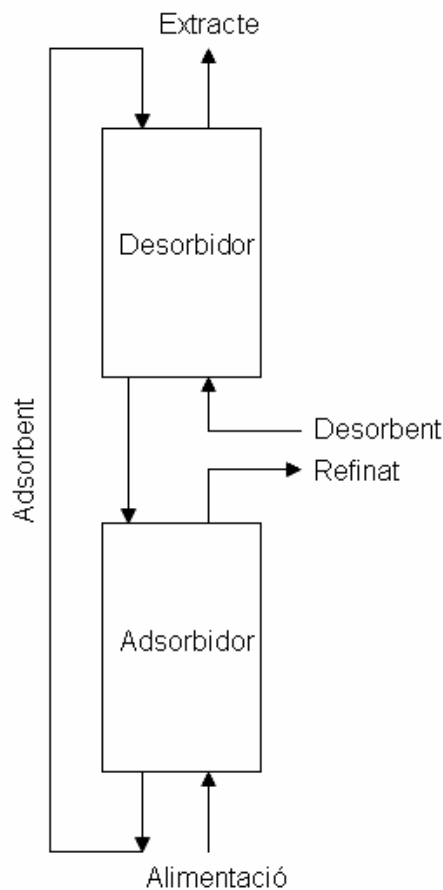


Figura 1.8: Diagrama d'un adsorbidor a contracorrent.

Un procés d'adsorció continua més complex va ser desenvolupat per Union Oil Co. (Berg, 1946) per a la recuperació d'etilè a partir de vapors de gasos de refinaria. En aquests procés, les partícules de carbó activat es mouen molt lentament cap a la part inferior, a través d'una columna alta amb seccions per a refredament, adsorció, enriquiment i desorció. Tot i que el procés va suposar un important avenç tècnic, va resultar més car que el mètode de separació criogènica i ja no s'utilitza.

La majoria dels equips d'adsorció necessiten un moviment del sòlid que actua com adsorbent. A més de la complicació que suposa moure sòlids, aquest fet provoca que la majoria d'equips d'adsorció estiguin dissenyats específicament per a processos concrets o que com a màxim, es puguin utilitzar en processos similars. Un problema addicional rau en que moltes separacions requereixen llits d'adsorbent molt compactes, del tipus que s'empra en cromatografia, el que impedeix el moviment de la fase sòlida.

Per tal que un procés de separació continu basat en l'adsorció sigui versàtil, habitualment ha de mantenir fixades les partícules sòlides d'adsorbent. A més, s'ha de buscar un mètode que permeti treballar amb un ampli ventall de substàncies com si es tractés d'una cromatografia.

Un recurs per utilitzar de forma contínua un procés cromatogràfic essencialment discontinu és el sistema SMB o "*Simulated Moving Bed*". Un sistema SMB consisteix en un conjunt d'unitats de separació discontinues, normalment columnes d'adsorció, que es connecten entre elles per formar un únic procés continu (Blehaut i Nicoud, 1998). De fet es tracta d'obtenir un procés continu basat en elements discrets de separació cromatogràfica discontinua units de forma consecutiva (Sa Gomes, 2006).

El sistema està format per dues entrades i dues sortides. Una entrada d'alimentació que està formada per la mescla dels components a separar. Una altra entrada de desorbent i dues sortides que corresponen a l'extracte i al refinat. L'extracte conté els components més retinguts, mentre que el refinat els menys retinguts (Guiochon *et al.* 1994).

Aquestes entrades i sortides divideixen el sistema en quatre zones o seccions amb diferents cabals volumètrics de fase líquida, de manera que juguen un paper diferent en el procés de separació podent-ne distingir quatre (Guiochon *et al.* 1994):

- Zona I: Adsorció del component de major retenció. Entre l'entrada d'alimentació i la sortida de refinat.
- Zona II: Adsorció del component de menor retenció. Entre la sortida de Refinat i l'entrada de desorbent.
- Zona III: Desorció del component de major retenció. Entre l'entrada de desorbent i la sortida d'extracte.
- Zona IV: Desorció del component de menor retenció. Entre la sortida d'extracte i l'entrada d'alimentació.

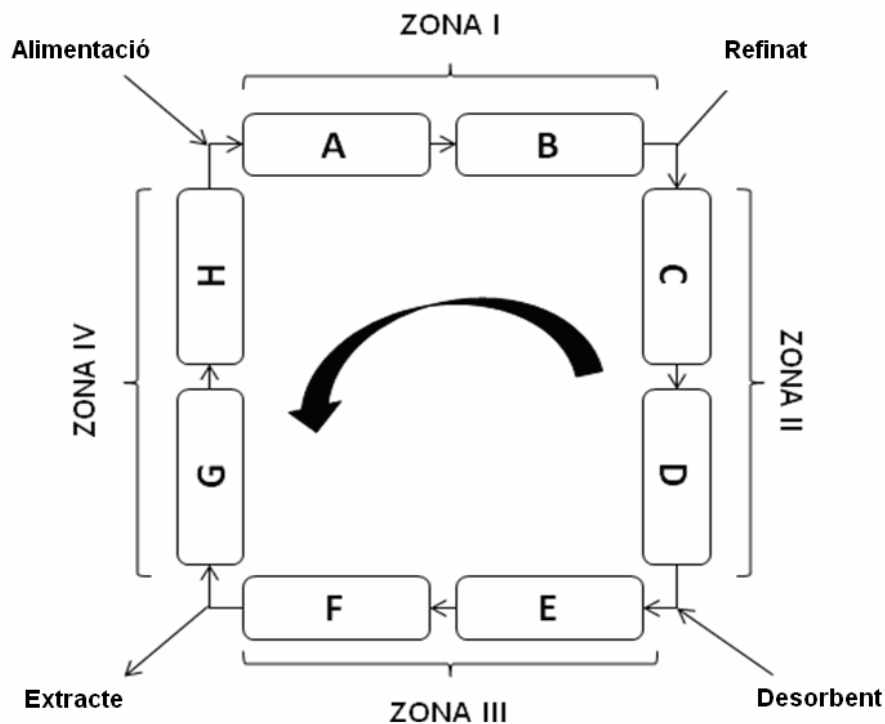


Figura 1.9: Esquema d'un sistema de separació SMB.

El funcionament dels processos SMB es mostra a la figura 1.9. La fase mòbil passa per les columnes en una direcció. L'efecte de fluid circulant a contracorrent es pot aconseguir canviant les columnes en la direcció contrària d'aquest (Guiochon i Lin, 2005), amb un canvi d'entrades i sortides a través d'un sistema de vàlvules.

El nombre de canvis o intervals de temps serà igual al nombre de columnes. Així, quan aquestes tornin a la seva posició inicial, es diu que s'ha dut a terme un cicle.

El fet de tenir diferents columnes (o elements discrets de separació) permet fer una part de la separació en cadascuna d'elles: existeix la zona d'adsorció, la de desorció, la d'obtenció del producte desitjat i la d'obtenció dels productes secundaris de la reacció. Per altra banda, tenir les columnes unides permet anar canviant els punts d'entrada de cada fluid que intervé, fent que la fase sòlida aparentment circuli a contracorrent amb la fluida.

Aquesta aparent mobilitat és el que provoca que el sistema pugui ser continu. Les diferents zones del sistema no són sempre la mateixa columna sinó que es van substituint entre elles, de manera que si a la primera etapa la columna 1 adsorbeix el producte de reacció interessant, a la segona etapa, d'aquesta mateixa columna se'n treuen, per exemple, els productes de reacció no desitjats i, posteriorment, en ella mateixa es durà a terme la desorció i extracció del producte interessant.

La tecnologia de separació per SMB va ser desenvolupada i introduïda a la indústria petroquímica l'any 1961 per Broughton i Gerhold (Schmidt-traub, 2005), essent ignorada per la indústria farmacèutica fins l'any 1989 quan Hotier i Balannec en van proposar la seva implementació. Al 1991 es va dissenyar la primera unitat de SMB per l'empresa "Separex", tot i això, l'estudi d'aquesta tecnologia va estar poc desenvolupat i ha estat en els últims deu anys quan ha tingut major importància sent-ne un clar exemple les investigacions realitzades per l'empresa francesa Chiral Technologies Europe per a la separació de compostos quirals.

Actualment la síntesi i separació de compostos quirals (Rajendran *et al.*, 2009) es produeix de forma altament eficient mitjançant tecnologia SMB (Araujo *et al.*, 2008). La producció i purificació del xilè utilitzant unitats SMB ha estat àmpliament estudiada (Sa Gomes *et al.*, 2008 i Wankat *et al.*, 2007) fet que ha provocat un considerable augment dels estudis realitzats en aquests camps com són la producció i la separació del *m*-xilè o *p*-xilè provinents de mesclades d'hidrocarburs en C-8 (Leflaive *et al.*, 2009, Hotier *et al.*, 2008, Frising *et al.*, 2009, Minceva i Rodrigues, 2002), la separació de *p*-diclorobenzè d'una mescla d'isòmers (Yoshikawa i Watanabe, 2008) o la separació d'àcids carboxílics quirals (Huang *et al.*, 2008) utilitzant tots ells equips de separació basats en tecnologia SMB.

Un altre camp en que les unitats SMB estan àmpliament utilitzades és el de la separació de proteïnes actuant la unitat com a bio-separador (Lee *et al.*, 2006). Nombrosos estudis demostren la viabilitat d'aquests tipus de separacions com són els referents a la obtenció de proteïnes de l'ou (Awadé i Efstathiou, 1999),

a la insulina (Liu *et al.*, 2002 i 2003 a,b), la lisozima (Fausnaugh-Pollit *et al.*, 1988) o altres estudis que aprofundeixen en el comportament de les proteïnes en un sistema cromatogràfic (Sane *et al.*, 1999 i Zoubaïr i Guiochon, 1992).

La SMB permet disposar de diversos elements discrets o columnes que treballen al mateix temps en diferents zones del sistema i realitzen diferents etapes del procés. El nombre de columnes i la seva longitud dependrà de les característiques del sistema amb el que s'estigui treballant. Pel que fa al nombre de columnes, ja existeixen estudis que tenen en compte aquesta variable. Per exemple, a la SMB *Varicol* el nombre de columnes dedicades a cada part de la separació pot canviar d'un cicle a un altre (Toumi *et al.*, 2003).

Un SMB és un equip que presenta una gran versatilitat. Tot i que normalment es parla de columnes cromatogràfiques, les unitats discretes que formen l'SMB es poden considerar en realitat columnes d'adsorció ja que poden omplir-se del rebliment que es necessiti en cada cas (Zabka *et al.*, 2008, Mihlbachler *et al.* 2001 i 2002). Així, un SMB també pot operar com a bescanviador iònic (Li *et al.*, 2008), com a reactor d'esterificació (Mazzotti, *et al.* 1997) idea que continua en desenvolupament (Rodrigues i Silva, 2009), com a reactor-separador (Lode *et al.*, 2001), com a reactor catalític com en la oxidació del monòxid de carboni on el catalitzador de Pt/Al₂O₃ actua com a rebliment (Na-Ranong *et al.*, 2006) o com a bioreactor per a tractament d'aigües residuals (Plattes *et al.*, 2007).

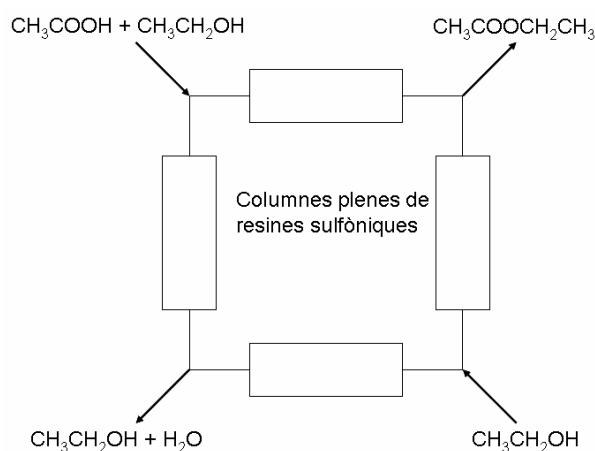


Figura 1.10: Esquema d'un SMB com a reactor d'esterificació. Les resines catióniques retenen l'aigua formada en la reacció fins que és desplaçada per l'etanol.

La tecnologia SMB es pot utilitzar per a la separació i purificació de principis actius farmacèutics (Schulte *et al.*, 2007), com la separació de la mescla racèmica d'ibuprofè (Park *et al.*, 2008), obtenció i purificació de sucres (Boon *et al.*, 2006 a, b i Yamada *et al.*, 2009) , proteïnes (Lee i Lim, 2006) i enzims. Aquest camp està rebent un desenvolupament molt important degut als estudis que s'han dut a terme relacionats amb separacions d'aminoàcids (Makart *et al.*, 2007) i de proteïnes, com el procés per obtenir-les de la patata (Andersson *et al.*, 2008). Fins i tot, s'han estudiat separacions en les que les columnes d'un SMB actuen com a reactors biocatalítics (Zhang *et al.*, 2004, Paillat *et al.*, 2000, Kaiser *et al.*, 2009).

Encara que en la majoria d'estudis el nombre de columnes que formen l'SMB és de vuit, agrupades en quatre zones amb dues columnes per zona (Schmidt-traub, 2005), aquest valor pot variar en funció de les necessitats de cada procés de separació i als objectius que es vulguin aconseguir. Un cop més, la versatilitat de les unitats SMB es veu reflexada aquest cop en el disseny físic de l'equip. El cas més comú és l'anomenat SMB Varicol en el que el nombre de columnes no necessàriament és el mateix a cada zona (Schmidt-traub, 2005).

Segons les necessitats específiques de cada separació es poden trobar SMB amb 2 zones (Jin, 2007), 3 zones amb la introducció d'una recirculació al sistema (Ku *et al.*, 2009), 5 zones per a separacions binàries i ternàries (Jo *et al.*, 2007) o amb recirculació parcial de corrents (Kessler *et al.*, 2008).

Si es pren com a exemple un SMB de quatre columnes, amb separació de dos components, un cicle sencer estaria format per quatre intervals que es mostren a continuació:

En un principi, el sistema es troba ple de la fase mòbil on es troben dissoltes les substàncies a separar. Quan comença el procés, la columna 1 rep l'alimentació de la mescla que es vol separar durant un període de temps o "switch time" que permet retenir el compost de major afinitat per la fase estacionària (A) mentre que el compost menys retingut (B) surt del sistema per

la sortida anomenada Refinat. La columna 2 pot rebre una part de la substància menys retinguda quan es tanqui la vàlvula de sortida de Refinat ja que la circulació d'eluent és constant. Així, en aquest primer cicle, la columna 1 treballa a la zona I o d'adsorció del component de major retenció i la columna 2 treballa a la zona II o d'adsorció del component de menor retenció.

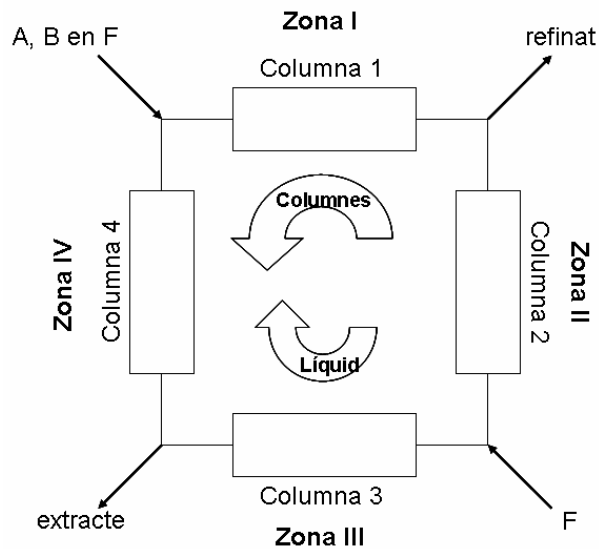


Figura 1.11: SMB de quatre columnes. En un principi, el sistema està ple d'el·luent. Quan comença el procés, la primera columna és alimentada amb la mescla a separar.

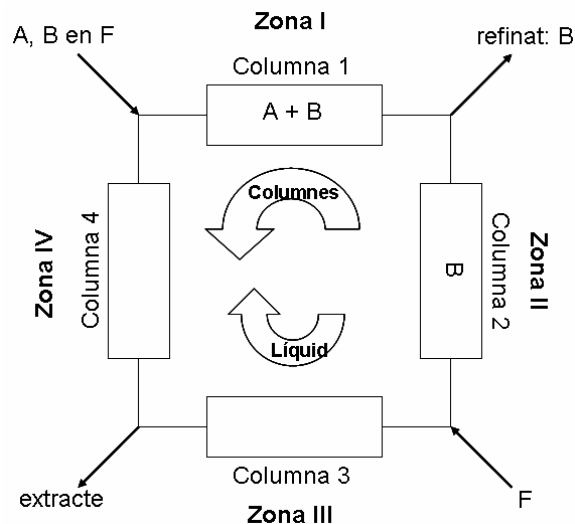


Figura 1.12: SMB de quatre columnes finalitzat el primer "switch time". El component menys retingut s'obté per la sortida de Refinat.

Un cop finalitzat el primer "switch time" es provoca un canvi d'alimentació de manera que ara la columna 1 passa a la zona IV, "desorció del component de

menor retenció” i la columna 2 passa a la zona I on és alimentada amb la mescla. Això provoca que la part de component B que havia quedat dins la columna 1 passi a la columna 2 per arrossegament amb l’eluent barrejant-se així amb la corrent d’alimentació. Així doncs, la columna 2 rep el corrent que prové de la columna 1 amb B i una petita part de A, el corrent d’alimentació i la quantitat de B que ja tenia de la operació anterior. La columna 3 passa a la zona II per tal de retenir la part de B que no surt per Refinat.

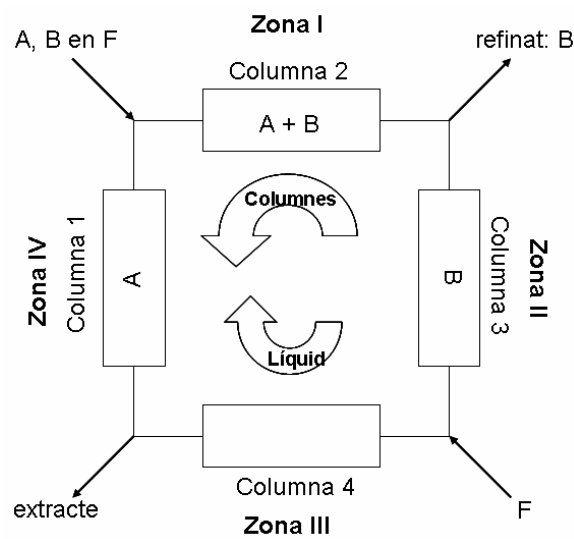


Figura 1.13: SMB de quatre columnes finalitzat el segon “switch time”. El component menys és totalment desorbit de la columna 1 a la zona IV.

Durant el tercer “switch time”, la columna 1 passa a la zona III o de desorció del component més retingut. En aquest moment, el component A es comença a obtenir per la sortida Extracte. Ara és la columna 4 la que passa a la zona II de manera que en aquest moment no hi ha cap columna sense components retinguts. El compost menys retingut continua obtenint-se per la sortida de refinat però en aquesta part del cicle prové de la columna 3.

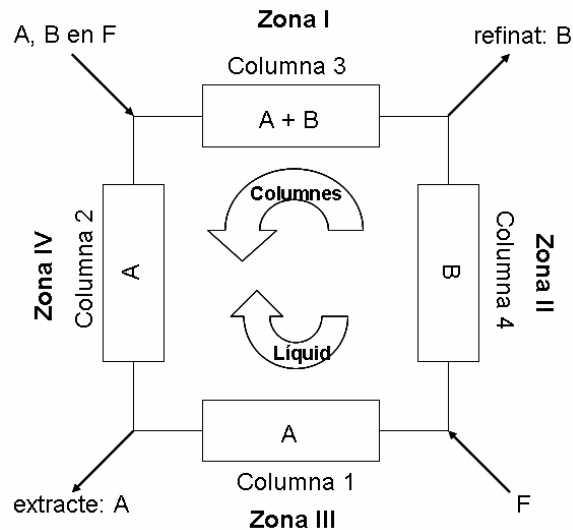


Figura 1.14: SMB de quatre columnes. Després del tercer “switch time”, totes les columnes tenen components retinguts.

En l'últim canvi de ports del cicle, en la columna 1 s'ha desorbit pràcticament tot el component A de manera que aquesta pot ocupar la zona II pràcticament neta per rebre la part de B que no hagi sortit per Refinat. Ara la zona III passa a ser ocupada per la columna 2 desorbint-se així el component A que conté.

Un cop s'ha completat el primer cicle se'n comença un altre d'identíc. Depenent del sistema, al cap d'un cert nombre de cicles s'arriba a l'estat estacionari de manera que la composició a les sortides de refinat i extracte es mantenen pràcticament constants.

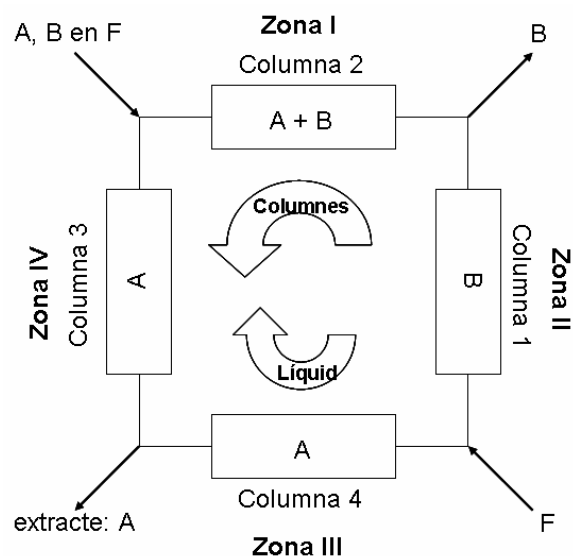


Figura 1.15: SMB de quatre columnes. Després del quart “switch time”, la columna 1 està pràcticament neta a la zona II.

Les simulacions tant físiques com numèriques del procés de separació SMB formen una part fonamental del desenvolupament d'aquest, ja que aquestes permeten conèixer el seu comportament facilitant-ne l'estudi i la seva optimització.

El 1989 es van proposar models aproximats a l'SMB considerant el sistema com una sèrie de columnes cromatogràfiques estàtiques (Ruthven i Ching, 1989), i posteriorment considerant el moviment de la fase sòlida (Lim i Jorgensen, 2004).

En el seu treball Lim i Jorgensen (2004), sostenen que per al modelat matemàtic i la simulació per ordinador de sistemes SMB, se solen utilitzar: el model de moviment verdader de fase sòlida o "*True moving bed*" (TMB) (Ching, 1991, Beste, 2000), el model de moviment de fase sòlida contínua (Ma i Wang, 1997) i el model de SMB proposat per Ruthven i Ching (1989) i Klatt (2002).

Molts d'aquests models consideren almenys dos dels següents efectes:

- ✓ Convecció.
- ✓ Dispersió.
- ✓ Transferència de massa de la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent.
- ✓ Difusió als porus de la partícula (difusió del porus).
- ✓ Difusió a la superfície de la fase sòlida (difusió superficial).
- ✓ Equilibri d'adsorció ó adsorció cinètica.

Si bé la tecnologia SMB presenta una gran versatilitat, el gran nombre de variables amb les que es pot treballar, fa que les unitats SMB requereixin un car i llarg procés de posada a punt.

Qualsevol mescla que es vulgui separar mitjançant un mètode SMB necessita un estudi previ per tal de determinar-ne les principals característiques de disseny i els paràmetres d'operació. Aquest estudi ha d'estar format per un

procediment ràpid de disseny, d'ajust i d'optimització, amb combinació de mètodes experimentals i de simulació.

Es fa necessària, per tant, una eina que pugui simular, optimitzar i executar el comportament d'una unitat de separació SMB completa.

Com a conseqüència del que s'ha exposat, els objectius del present treball són:

- a) Especificar i dissenyar una aplicació que pugui reproduir de forma ràpida el comportament d'equips de separació SMB. La tasca es basarà sobretot en mètodes de simulació numèrics destinats a establir els paràmetres pel disseny físic de l'instrument.
- b) Construir una unitat SMB d'una sola columna gestionada pel programa de control elaborat, que pugui reproduir experimentalment separacions de mescles formalment binàries com si es tractés d'una unitat SMB.
- c) Definir els modes d'operació i elaborar el programa de control de l'aplicació que permeti la gestió d'un sistema SMB. Aquest ha de contemplar la possibilitat de:
 - Treballar amb mescles formalment binàries o ternàries.
 - Simular SMBs de 4, 6 i 8 columnes per a mescles de dos components i la unió de dos SMBs amb qualsevol combinació de parells de conformació per a separacions de tres components.
- d) Preparar mètodes d'optimització basats en les dades obtingudes amb el simulador per tal de reajustar els paràmetres de treball.
- e) Verificar el comportament de l'instrument.

2.FONAMENT TEÒRIC

2.1. Isotermes d'adsorció.

2.1.1. Isotermes d'adsorció d'un sol component.

Els models matemàtics que regeixen el funcionament d'un SMB, es basen sobretot en l'adsorció del compost o compostos a separar sobre el rebliment de les columnes. Així doncs, el primer pas en el disseny d'un sistema de separació en continu és obtenir les isotermes d'adsorció dels productes que es volen separar en diferents adsorbats per obtenir els elements de disseny més favorables per al procés estudiat.

En molts processos utilitzats per a separar mesclures gasoses o líquides, el fluid es posa en contacte amb partícules petites d'un sòlid porós que adsorbeix selectivament els components de l'alimentació. L'adsorció és el fenomen pel qual les molècules d'una fase fluida són retingudes a la superfície del sòlid amb el que entren en contacte. L'adsorció, pot ser física - fisisorció o química - quimisorció i, normalment, els dos processos es donen simultàniament però amb diferent intensitat.

L'adsorció física, difereix de la química en els següents aspectes (McCabe *et al.*, 2007):

- És menys energètica. La calor de l'adsorció física, és de l'ordre de la calor de condensació d'un vapor (al voltant de $0,418 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$), mentre que la calor de l'adsorció química és considerablement superior. (de 80 a $418 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$).
- L'adsorció física, presenta poca especificitat, les forces que hi actuen són de Van der Waals. L'adsorció química, és molt més específica i presenta totes les característiques d'una reacció química a la mateixa superfície d'adsorció.
- En adsorció física, els gasos són retinguts en forma molecular.

El model matemàtic de l'adsorció, pot ser utilitzat tant en adsorció pròpiament dita, en intercanvi iònic o en cromatografia de partició.

En tots tres casos, la fase mòbil (ja sigui líquida o gasosa) es fa circular sobre un sòlid que constitueix la fase estacionària (o adsorbent) fins a saturar-la. Depenent del tipus de procés, la fase estacionària estarà constituïda per materials porosos o resines d'intercanvi iònic que presentaran selectivitat cap a un o més components de la fase mòbil (Guiochon *et al.*, 1994).

S'han desenvolupat diferents models matemàtics que en principi són generalitzables a qualsevol procés de frenat selectiu cromatogràfic independent del fenomen físic que el segueix. Tots aquests models s'han de basar en una condició necessària: equilibri entre la fase fluida i el reblliment sòlid (fase estacionària).

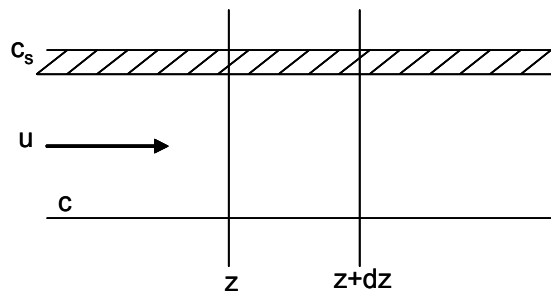


Figura 2.1: Esquema qualitatiu d'un element discret de separació cromatogràfica

Aquest equilibri en un diferencial d'element discret cromatogràfic (representat en la Figura 2.1) permet plantejar la següent igualtat:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{L,i} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad [\text{Eq.2.1}]$$

On F és la relació entre fases de la columna i es calcula com:

$$F = \frac{V_s}{V_m} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad [\text{Eq.2.2}]$$

Aquest procés cap a l'equilibri està representat per:

- Una variació de la concentració de la fase mòbil vers l'estacionària del l'adsorbat "i" per un diferencial de temps: $\partial c_i / \partial t$.
- Una variació de la concentració d'aquest mateix component en la fase estacionària en el mateix diferencial de temps: $\partial c_{s,i} / \partial t$.
- Existeix una tercera variació de concentració deguda a la dinàmica del sistema provocada per la velocitat al llarg de la columna: $u \partial c_i / \partial z$.

- Finalment, totes aquestes variacions s'han d'igualar a un terme que representa la llei de Fick, variació de la concentració al llarg de la columna tenint en compte la difusivitat del solut al medi:
 $D_{Li} \cdot \partial^2 c_i / \partial z^2$.

La teoria de l'adsorció inicialment desenvolupada per Langmuir (Langmuir, 1916) relaciona la quantitat adsorbida amb la concentració d'adsorbat a la fase estacionària.

Aquestes relacions corresponen als típics gràfics de distribució entre dues fases en equilibri. Es pot tenir el cas d'una distribució lineal (una recta) en la que la quantitat adsorbida és directament proporcional a la concentració a la fase mòbil. Aquest és un cas ideal que de complir-se en un sistema cromatogràfic s'anomenaria cromatografia lineal.

La mateixa teoria de l'adsorció ja indica que les isoterms o gràfiques de distribució en aquest cas no són lineals; no obstant això, si es treballa amb petites quantitats d'adsorbat el procés tindrà lloc d'acord amb la primera part de la isoterma, pràcticament lineal. Per tant, es podran aplicar models basats en la teoria d'aquests tipus de cromatografia.

Els models de la cromatografia lineal permeten suposar que la constant de distribució entre fases és independent de la concentració a la fase fluida i que l'increment de l'energia lliure del procés és constant i independent de la concentració.

En el cas de cromatografia no lineal, l'energia de transferència entre les dues fases serà funció de la concentració.

Es proposen les següents equacions (Guiochon *et al.*,1994):

Adsorció a la fase estacionaria:

$$C_{p,s} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{6 \cdot h}{d_p} \cdot (T_m - T_s) + \sum_i \left(-\Delta H_i \cdot \frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} \right) \quad [Eq.2.3]$$

Desorció i solvatació a la fase mòbil:

$$-\lambda_L \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} + u \cdot C_{p,m} \cdot \frac{\partial T_m}{\partial z} + C_{p,m} \cdot \frac{\partial T_m}{\partial t} + F \cdot C_{p,s} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = F \sum_i \left(-\Delta H_i \frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} \right) - \frac{4 \cdot h_w}{\epsilon \cdot d} (T_m - T_w) \quad [Eq.2.4]$$

Quan es parla d'adsorció, l'equació fonamental que relaciona la quantitat de material adsorbit per unitat d'àrea i les energies superficials es basa en l'Equació de Gibbs (Guiochon *et al.*,1994) en ella, es relacionen la variació d'entropia, la variació d'entalpia i de potencial químic del sistema.

$$dG_{ads} = -S_{ads} \cdot dT + V_{ads} \cdot dP - U \cdot dn_a + \mu_{solv.} \cdot dn_{solv.} \quad [Eq. 2.5]$$

La resolució dels balanços de matèria i energia, porta a un sistema d'equacions diferencials de resolució complicada. Per tal de poder arribar a una solució, és important aplicar una sèrie d'equacions per tal de simular les condicions inicials i de contorn (Guiochon *et al.*,1994).

La condició inicial descriu l'estat de la columna quan comença l'experiment.

Es poden considerar dues condicions inicials.

1a equació de condició inicial: es tracta normalment de l'equilibri entre l'adsorbent i la fase mòbil considerada no adsorbible per l'adsorbent.

$$c_i(z, t = 0) = 0 \quad ; \quad 0 \leq z \leq l \quad [Eq.2.6]$$

2a equació de condició inicial: en aquest cas, la columna no comença amb la fase estacionària en equilibri amb la fase mòbil pura sinó que ja existeix un additiu en dissolució amb la fase mòbil.

La finalitat d'aquest additiu és interactuar amb la fase mòbil o bé amb la fase estacionària per tal de variar-ne la seva polaritat i aconseguir una major eficiència de la columna o de la fase mòbil en el sistema de treball.

$$c_i(z, t = 0) = c_i^0 \quad ; \quad 0 \leq z \leq l \quad [Eq.2.7]$$

Hi ha diferents maneres de treballar amb un sistema cromatogràfic:

- a) Elució convencional: És el mètode cromatogràfic més estès. En ell, es fa circular una fase mòbil considerada no adsorbible (inerta respecte a la fase estacionària). En un moment determinat, una concentració coneguda d'adsorbat s'injecta a la columna durant un període de temps finit, normalment menor que el temps d'elució de l'adsorbent.

En utilitzar aquest mètode, es poden tenir en compte dues condicions de contorn depenent del perfil d'injecció:

- Pols de Dirac: el perfil d'injecció presenta una àrea finita (corresponent a una quantitat de mostra finita), de concentració molt elevada i d'amplada de banda tendint a zero.
- Pols rectangular: consisteix en utilitzar un perfil d'injecció rectangular, d'alçada c_0 (la concentració del pols injectat) i durada t_p (el temps d'injecció).

Les equacions de condició de contorn són:

$$c_i(0, t) = 0 \quad t < 0 \quad [Eq. 2.8]$$

$$c_i(0, t) = c_0 \quad 0 < t \leq t_p \quad [Eq. 2.9]$$

$$c_i(0, t) = 0 \quad t_p < t \quad [Eq.2.10]$$

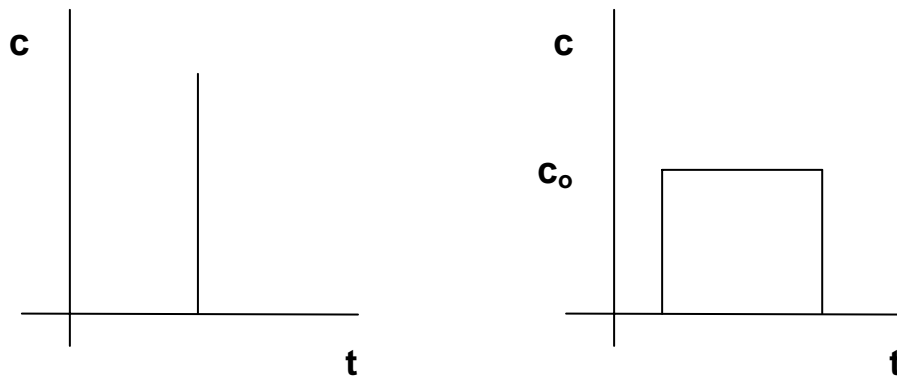


Figura 2.2: Esquema de les injeccions per pols de Dirac (esquerra) i pols rectangular (dreta).

- b) Elució per gradient de polaritat: en aquest cas, el procés cromatogràfic s'inicia fent circular una fase mòbil no adsorbible (com en els casos anteriors). En un moment determinat després de la injecció de l'adsorbat, es varia la composició de la fase mòbil canviant-ne la seva polaritat. Aquesta variació es fa de forma programada amb un perfil lineal o amb una altra funció.

La condició de contorn s'expressa com:

$$c_i(0,t) = c_i^0(z,0) + \phi(t) \quad [Eq.2.11]$$

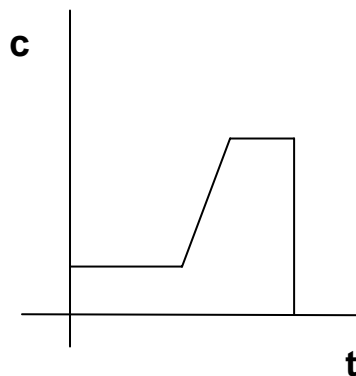


Figura 2.3: Esquema del mode de treball d'elució per gradient amb rampa de polaritats lineal.

- c) Anàlisi frontal: es produeixen canvis de concentració d'analit al si de la fase mòbil a l'entrada i es determinen les concentracions a la sortida. L'anàlisi frontal permet, per exemple, obtenir les anomenades corbes de ruptura. que constitueixen una forma de determinar les isoterms d'adsorció. Aquesta tasca es pot dur a terme de dues formes diferents:

- Regenerant la columna després de cada experiment buscant la completa desorció del compost abans de mesurar la següent corba de ruptura. La massa adsorbida a cada injecció es pot calcular independentment evitant així l'acumulació d'errors. Es necessita més temps i reactius que el mètode en escala que es presenta a continuació però és un mètode molt més acurat.

- Realitzant la següent injecció quan la concentració a la sortida ha igualat la d'entrada. Aquest sistema, s'anomena mètode per esglaons o d'escala ("staircase method"). La columna no es regenera amb un corrent de la fase mòbil pura entre dos experiments consecutius. És un mètode ràpid però poc acurat degut a la propagació d'errors d'un experiment al següent.

L'equació de condició de contorn és:

$$c_i(0,t) = c_i^0 \quad ; \quad t > 0 \quad [Eq.2.12]$$

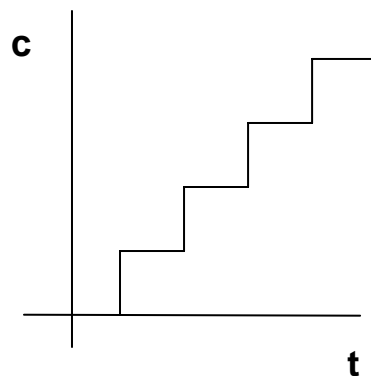


Figura 2.4: Esquema d'injecció "staircase method".

d) Desplaçament: en aquest cas es comença amb una injecció com en elució convencional. A continuació, s'injecta un component desplaçant que ajuda a desorbir l'adsorbat. El desplaçant ha de ser un compost que presenti una afinitat per la fase estacionària més gran que qualsevol dels adsorbats. Tots els adsorbats han de ser expulsats fora la columna

abans que el desplaçament seguint un ordre creixent de les seves constants d'equilibri.

La seves condicions de contorn són:

$$c_i(z,t) = 0 \quad ; \quad t \leq \Delta t_i \quad [Eq.2.13]$$

$$c_i(0,t) = c_i^0 \quad ; \quad t \geq \Delta t_i + \varepsilon_t \quad [Eq.2.14]$$

On Δt_i és la durada de la injecció i ε_t el període de temps abans d'injectar l'agent desplaçament, per evitar la mescla d'aquest amb la mostra quan aquesta encara no es troba adsorbida.

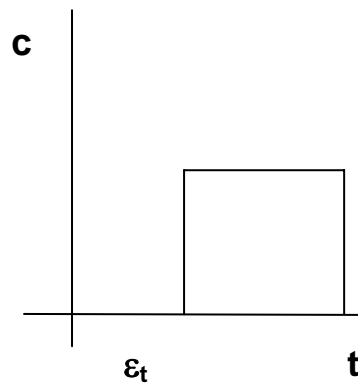


Figura 2.5: Esquema del mode de treball per desplaçament.

Alhora de resoldre les equacions, es poden tenir en compte una sèrie de simplificacions segons el sistema amb què es treballi.

Existeixen quatre models de resolució d'equacions (Guiochon *et al.*,1994; Guiochon i Lin 2003):

a) Model ideal

És el més simple en cromatografia no lineal. Assumeix que l'eficiència de la columna és infinita, que no hi ha dispersió axial i que les dues fases sempre es troben en equilibri.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \cdot \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad [Eq.2.15]$$

b) Model d'equilibri dispersiu

Si la cinètica de la transferència de matèria és ràpida, el sistema es pot escriure com:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \cdot \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{a,i} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad [Eq.2.16]$$

On el coeficient de dispersió aparent ($D_{a,i}$) s'expressa com:

$$D_{a,i} = \frac{HETP \cdot L}{2t_0} = \frac{HETP \cdot u}{2} \quad [Eq.2.17]$$

El terme t_0 és el temps mort de la columna és a dir, el temps que trigaria un component inert per a la fase estacionària a creuar tota la columna.

c) Model cinètic de Langmuir

El balanç màssic es combina amb una equació cinètica, en aquest cas l'equació de Langmuir, per poder calcular el terme de la variació de la concentració en funció del temps.

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = k_a \cdot (q_{s,i} - c_{s,i}) \cdot c_i - k_d \cdot c_{s,i} \quad [Eq.2.18]$$

d) Model cinètic lineal

De la mateixa manera que en l'anterior, l'equació cinètica amb la que es combina el balanç màssic, és el model cinètic lineal.

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = k_a \cdot c_i - k_d \cdot c_{s,i} \quad [Eq.2.19]$$

Tots els fonaments d'adsorció que s'han plantejat fins ara, poden ser utilitzats tant en el cas de l'adsorció líquid-sòlid mitjançant cromatografia líquida, com gas sòlid recurrent a la cromatografia de gasos. A part també es podria considerar el cas de l'exclusió molecular.

La isoterma d'adsorció per a un sol component es pot definir com l'expressió matemàtica que representa la distribució del solut en equilibri entre les dues fases del sistema d'adsorció. És a dir, entre la fase mòbil o dissolvent i la fase estacionària o adsorbent.

Les isoterms d'adsorció depenen de:

- l'adsorbat amb el que es treballa
- la fase mòbil
- la fase estacionària (pel tipus o per la densitat de cadena)
- la temperatura
- la pressió

Les isoterms d'adsorció, poden agrupar-se en quatre grups diferents:

- Isoterma lineal: és el cas ideal, aquella isoterma en la que la concentració d'adsorbat, és proporcional a la concentració que roman a la fase estacionària.
- Isoterms irreversibles: la quantitat adsorbida, no depèn de la disminució de la concentració a la fase mòbil
- Isoterms favorables: són aquelles que presenten una càrrega alta d'adsorbat per concentracions baixes d'adsorbat a la fase mòbil.
- Isoterms desfavorables: la càrrega d'adsorbat, és baixa per concentracions altes d'adsorbat a la fase mòbil.

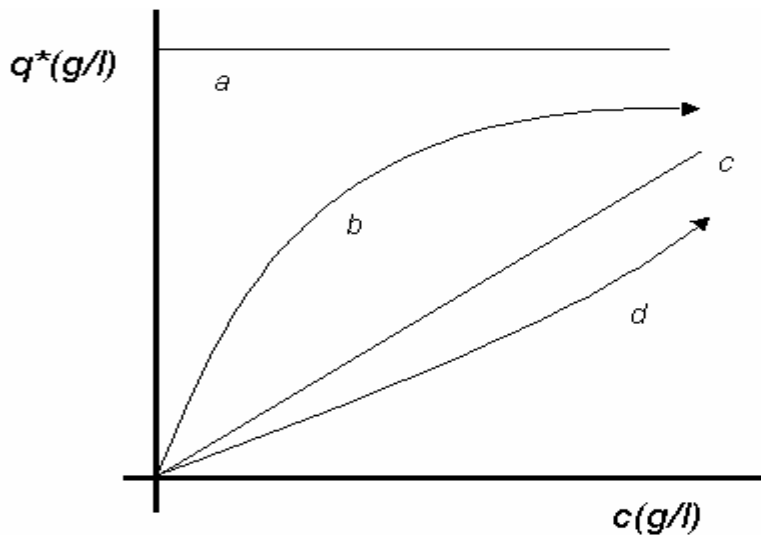


Figura 2.6: Gràfic qualitatiu dels diferents tipus d'isotermes d'adsorció: (a) isoterma irreversible; (b) isotermes favorables; (c) isoterma lineal; (d) isotermes desfavorables. Les unitats normalment utilitzades en l'eix d'ordenades de les isotermes són els $\mu\text{g/g}$ de fase estacionària. En aquest estudi però, s'han utilitzat g/l de fase estacionària.

2.1.2. Isotermes per sistemes multicomponents.

Possiblement la característica més important d'una isoterma no lineal és que són competitives. La concentració a la fase sòlida de qualsevol dels components continguts en una dissolució és sempre una funció de la concentració de cadascun dins la mateixa. Per aquesta raó l'equació general de la isoterma d'equilibri de qualsevol component en una mescla ve donada per l'equació 2.20 on i representa cada component a la mescla (Guiochon i Lin, 2003):

$$q_i = f_i(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n) \quad [\text{Eq.2.20}]$$

Per tant, es fa necessària una extensió de la isoterma que tingui en compte la competència entre diferents components.

Per a la isoterma de Langmuir, es pot escriure una expressió que contempli una mescla multicomponent. Aquesta equació es coneix com Isoterma de Langmuir Multicomponent (Schmidt-traub, 2005).

$$q = \frac{H_i \cdot C_i}{1 + \sum_i^n b_i \cdot C_i} \quad [Eq.2.21]$$

Aquesta equació presenta l'avantatge de ser bastant realista i il·lustrar la major part de les característiques de la cromatografia no lineal conduint a equacions matemàtiques més simples que qualsevol altra isoterma no lineal competitiva. Si dos components segueixen el comportament de la isoterma de Langmuir competitiva, és suficient amb mesurar les isoterms d'adsorció per al components simples (Guiochon i Lin, 2003). A la figura 2.7 es poden observar les isoterms competitives de Langmuir per a mesclades binàries essent la de l'esquerra la isoterma representativa del segon component i la de la dreta la del primer component (Guiochon i Lin, 2003).

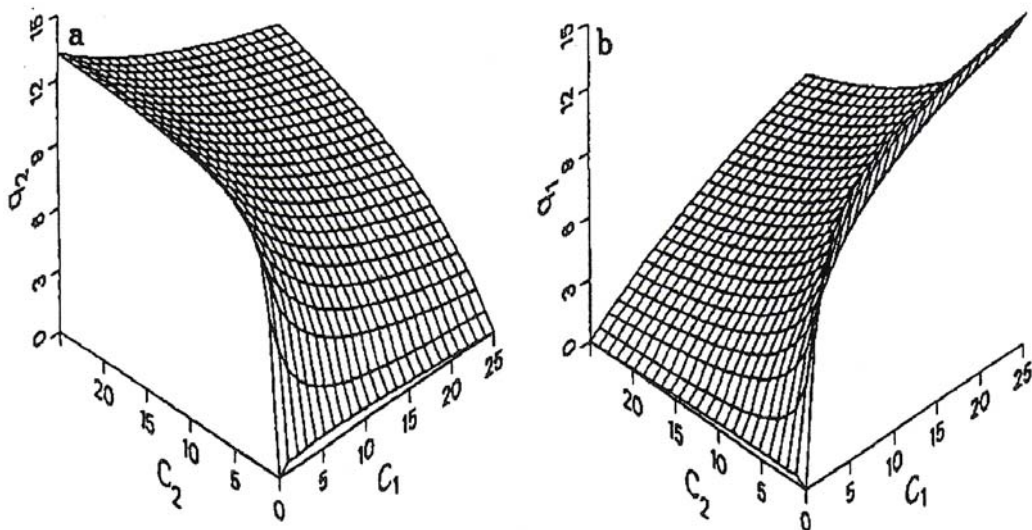


Figura 2.7: Isoterma de Langmuir competitiva per a una mescla binària.

2.1.3. Determinació de les isoterms d'adsorció

La determinació de les isoterms d'adsorció passa inevitablement per l'anàlisi de les mesures que es donen en perfils d'elució o corbes de ruptura. Existeixen diferents mètodes cromatogràfics; els més utilitzats són el d'anàlisi frontal (Guiochon *et al.*, 1994) i el mètode *Batch* (Schmidt-traub, 2005)

Aquests mètodes, estan destinats a:

- El càlcul de la isoterma a partir de les solucions del sistema d'equacions que permet establir les dades experimentals que se suposa corresponen a diferents situacions d'equilibri.
- La predicció del comportament de la columna un cop coneguda la isoterma d'equilibri i les constants.

Anàlisi frontal

A la tècnica de l'anàlisi frontal, si s'introdueixen diferents quantitats d'adsorbat és possible obtenir, per a cada quantitat, la corresponent corba de ruptura tot seguint el registre de la variació de concentració corresponent. Així, cada concentració suposa una corba de ruptura i cada corba de ruptura porta a un punt de la isoterma d'adsorció.

L'àrea des del temps mort (t_0) fins al punt d'inflexió de la corba de ruptura determina la quantitat adsorbida.

$$q_{i+1} = q_i + \frac{(c_{i+1} - c_i)(V_{F,i+1} - V_0)}{V_a} \quad [Eq.2.22]$$

El perfil que s'obté és la corba de ruptura (figura 2.8). La injecció ha de ser suficientment llarga, com per permetre arribar a l'equilibri termodinàmic entre les fases mòbil i estacionària. S'arriba a l'equilibri quan s'aconsegueix, a una

concentració corresponent a la d'alimentació, arribar a la saturació de la columna (s'arriba a un "plateau" o meseta).

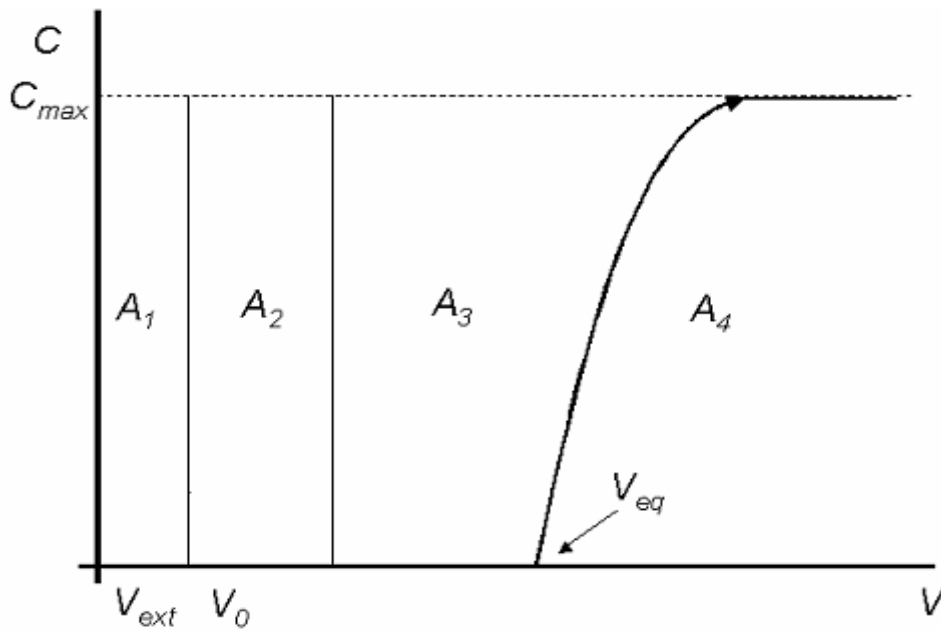


Figura 2.8: Gràfic qualitatiu d'una corba de ruptura. Si en l'eix d'abscisses, la variable fos el temps, V_0 correspondria al temps mort t_0 , i V_{ext} al temps extra-columna t_{ext} .

Per al càlcul de la corba de ruptura, es poden distingir quatre zones o àrees diferents del registre del procés d'adsorció:

A_1 : És la massa del compost present a la fase mòbil fora la columna, entre el mesclador i el detector.

En l'eix d'abscisses, ve determinada per V_{ext} , el volum d'analit que queda entre el mesclador i el detector, fora la columna. S'obté multiplicant el cabal pel temps extra-columna t_{ext} .

A_2 : És la massa de compost present a la fase mòbil a l'interior de la columna.

En l'eix d'abscisses, ve determinada per V_0 , el volum d'analit que hi ha dins la columna però no ha quedat retingut. S'obté multiplicant el cabal pel temps mort t_0 .

A_3 : És la massa de compost adsorbida a la fase estacionaria de la columna en equilibri amb la concentració d'adsorbat a la fase mòbil.

Es pot calcular com:

$$A_3 = q^* (V_c - (V_{ext} + V_0)) \quad [Eq.2.23]$$

Cal tenir en compte que aquest és el punt més important de la corba de ruptura perquè el valor q^* que es pot aïllar de l'equació 2.23 és el que s'utilitzarà pel càlcul de la isoterma d'adsorció.

A_4 : És la massa de compost que surt de la columna durant l'experiment.

Per tal de tenir la màxima precisió a l'hora de determinar la isoterma, s'han de tenir en compte les següents consideracions:

- a) La concentració màxima de l'analit injectat ha de ser inferior a la solubilitat d'aquest component a la fase mòbil. D'aquesta manera s'eviten partícules sòlides que poden obturar el sistema.
- b) Cal partir d'una concentració suficientment petita com per a que la mínima concentració d'adsorbat s'obtingui una corba de ruptura simètrica.
- c) L'exactitud en la mesura del cabal introduït a la columna és de gran importància en la realització dels càlculs.

Mètode *Batch*

En aquest mètode una quantitat coneguda d'adsorbent (V_{ads}) s'addiciona a una solució d'un volum determinat (V_l) que conté l'adsorbat en una concentració C_0 . La mescla és agitada en un recipient tancat fins a assolir l'equilibri.

La càrrega d'adsorbat en equilibri amb l'adsorbent segons la següent expressió:

$$V_l \cdot C_o = V_l \cdot C_{eq} + V_{ads} \cdot [(1 - \varepsilon_p) \cdot C_{eq} + \varepsilon_p \cdot q_{ads}] \quad [Eq.2.24]$$

Per a quantitats baixes d'adsorbent respecte a la dissolució, es pot utilitzar l'equació:

$$V_{ads} \cdot q_{ads} = V_l \cdot (C_o - C_{eq}) \quad [Eq.2.25]$$

Finalment el gràfic q_{ads} vs. C_{eq} proporciona la isoterma d'adsorció.

2.2. Modelització matemàtica del *Simulated Moving Bed* (SMB).

2.2.1. Consideracions prèvies

En la modelització matemàtica de sistemes cromatogràfics es poden tenir en compte les següents simplificacions (Schmidt-traub, 2005):

- L'adsorbent és homogeni i el rebliment té partícules esfèriques de diàmetre constant.
- La densitat i la viscositat del fluid són constants.
- La distribució radial és insignificant.
- El procés és isotèrmic.
- El desorbent és inert.
- La fase líquida dins del porus es troba en estat estacionari de manera que no es veu afectada pel moviment de la fase mòbil.
- No es tenen en compte els efectes d'exclusió per la mida molecular.

Com a conseqüència d'aquestes suposicions els models consisteixen en un balanç de massa unidimensional per a velocitats de fluid constants. Per a un component (*i*) en un volum diferencial de la fase mòbil el balanç de massa s'expressa com es mostra a continuació (Schmidt-traub, 2005):

$$\frac{\partial}{\partial t} [m_{acc,i}(x,t)] = \dot{m}_{conv,i}^x(x,t) - \dot{m}_{conv,i}^{x+dt}(x,t) + \dot{m}_{disp,i}^x(x,t) - \dot{m}_{disp,i}^{x+dt}(x,t) - \dot{m}_{mt,i}(x,t) \quad [Eq.2.26]$$

L'equació 2.26 inclou l'acumulació de massa en el terme diferencial de volum i el transport de massa per convecció i dispersió dins la partícula. És important notar que els termes presentats i les variables derivades són funció del temps i de l'espai (Schmidt-traub, 2005).

En general el balanç de massa a la fase mòbil pot expressar-se mitjançant l'equació 2.27. Els fluxos màssics expressats en termes de concentració poden

definir-se amb les equacions 2.28 a 2.31 (Acumulació, Convecció, Dispersió i Transferència de massa respectivament).

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_{acc,i}) = -\frac{\partial(\dot{m}_{conv,i} + \dot{m}_{disp,i})}{\partial x} dx - \dot{m}_{mt,i} \quad [Eq.2.27]$$

$$m_{acc,i} = c_i dV_{int} = c_i \cdot \varepsilon \cdot A_c dx \quad [Eq.2.28]$$

$$\dot{m}_{conv,i} = \varepsilon \cdot A_c \cdot u_{int} \cdot c_i \quad [Eq.2.29]$$

$$\dot{m}_{disp,i} = -\varepsilon \cdot A_c \cdot D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad [Eq.2.30]$$

$$\dot{m}_{mt,i} = k_{film,i} [c_i - c_{p,i}(r_p)] \cdot \frac{3}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot A_c \cdot dx \quad [Eq.2.31]$$

De la mateixa manera es pot expressar el balanç de massa de la fase estacionària mitjançant l'equació 2.32 i el flux màssic involucrat amb les equacions 2.33 a 2.36 (Acumulació i Difusió) (Schmidt-traub, 2005).

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_{acc,porus,i} + m_{acc,solid,i}) = -\frac{\partial}{\partial r}(m_{diff,porus,i} + m_{diff,solid,i}) \cdot dr \quad [Eq.2.32]$$

$$m_{acc,porus,i}(r) = -N_p \cdot c_{p,i}(r) \cdot \varepsilon_p \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \quad [Eq.2.33]$$

$$m_{acc,solid,i}(r) = -N_p \cdot q_i(r) \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \quad [Eq.2.34]$$

$$\dot{m}_{diff,porus,i}(r) = -N_p \cdot \varepsilon_p \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_{porus,i} \frac{\partial c_{p,i}(r)}{\partial r} \quad [Eq.2.35]$$

$$\dot{m}_{diff,solid,i}(r) = -N_p (1 - \varepsilon_p) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_{solid,i} \frac{\partial q_i(r)}{\partial r} \quad [Eq.2.36]$$

El balanç de massa corresponent a l'adsorció d'equilibri queda expressat de la següent manera:

$$q_i(r) = f[c_{p,1}(r), c_{p,2}(r), \dots, c_{p,n}(r)] \quad [Eq.2.37]$$

A la taula 2.1 es mostren les diferents classificacions dels models matemàtics que poden ser usats per a la modelització d'un SMB. La classificació està basada en el nombre i tipus d'efectes que es tenen en compte amb les seves respectives equacions (Klatt 1999 i Guiochon 1994).

TIPUS DE MODEL	EFFECTES INVOLUCRATS	EQUACIONS
Model Ideal	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Convecció. ▪ Equilibri d'adsorció. 	$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_m \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon_T)}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$
Model Dispersiu	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Convecció. ▪ Dispersió. ▪ Equilibri d'adsorció. 	$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_m \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon_T)}{\varepsilon_T} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$
Model de Transport	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Convecció. ▪ Equilibri d'adsorció. ▪ Resistència a transferència de massa. 	$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_{int} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left(\varepsilon_p \frac{\partial c_{p,i}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = 0$ $\varepsilon_p \frac{\partial c_{p,i}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{eff,i} \frac{3}{r_p} (c_i - c_{p,i})$
Model de Transport Dispersiu	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Convecció. ▪ Difusió. ▪ Equilibri d'adsorció. ▪ Resistència a transferència de massa. 	$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_{int} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left(\varepsilon_p \frac{\partial c_{p,i}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$ $\varepsilon_p \frac{\partial c_{p,i}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{eff,i} \frac{3}{r_p} (c_i - c_{p,i})$
Model de Reacció	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Convecció. ▪ Difusió. ▪ Adsorció cinètica. 	$\varepsilon_p \frac{\partial c_{p,i}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{ads,eff,i} \left(1 - \sum_{j=1}^{N_{comp}} \frac{q_j}{q_{sat,j}} \right) c_i - k_{des,eff,i}$

Taula 2.1. Classificació dels diferents models matemàtics per a sistemes de separació basats en mètodes cromatogràfics.

En el model ideal la càrrega i la concentració de l'adsorbent són constants i no són funció del radi de la partícula de manera que aquest pot ser utilitzat per a obtenir informació del comportament d'una columna cromatogràfica (Schmidt-traub, 2005).

Per altra banda el model dispersiu té en compte la dispersió aparent, que és una funció de difusió axial, difusió de porus, difusió del sòlid, del coeficient efectiu de transferència de massa, de la concentració i de la velocitat intersticial. Aquest model és utilitzat principalment en cromatografia en la simulació d'isotermes lineals (Schmidt-traub, 2005).

El model utilitzat per a dur a terme la simulació de l'SMB és el de transport (Cuevas, 2008) ja que ha estat utilitzat en diverses ocasions amb aquesta finalitat i a més ofereix la possibilitat de treballar tant amb isotermes lineals com amb no lineals.

En aquest model s'assumeix que la resistència a la transferència de massa és el factor restrictiu, d'aquesta manera la dispersió axial pot ser ignorada sense canviar els perfils de concentració considerablement (Schmidt-traub, 2005). De la mateixa manera considera els efectes d'equilibri d'adsorció, convecció i transferència de massa com els que limiten el comportament del sistema. Com ja s'ha vist a la taula 2.1 la seva equació s'escriu de la següent manera:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_{\text{int}} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \left(\varepsilon_p \cdot \frac{\partial c_{p,i}}{\partial t} + (1-\varepsilon_p) \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = 0 \quad [\text{Eq.2.38}]$$

Com que l'acumulació a la fase estacionària ha de ser igual a la transferència de massa, es fa necessària una equació addicional per al balanç:

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial c_{p,i}}{\partial t} + (1-\varepsilon_p) \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{\text{eff},i} \cdot \frac{3}{r_p} (c_i - c_{p,i}) \quad [\text{Eq.2.39}]$$

Normalment es considera la resistència a la transferència de massa a la fase sòlida com a factor dominant, de manera que es pot considerar un mecanisme de força lineal i aquest pot ser aplicat a l'equació 2.39 (Schmidt-traub,2005). Matemàticament, aquesta força lineal pot ser modelitzada com la diferència entre la càrrega al sòlid i una càrrega que es troba en equilibri amb la concentració de la fase líquida substituint l'equació 2.39 per la 2.40.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{eff,i} \cdot \frac{3}{r_p} (q_{eq,i} - q_i) \quad [Eq.2.40]$$

On el terme $q_{eq,i}$ és la isoterma d'equilibri, ja sigui amb comportament lineal o no lineal.

El coeficient de transferència de massa ($k_{eff,i}$) dependrà d'una funció en la que intervenen diferents factors, como són; la dispersió axial, la dispersió de porus, la dispersió del sòlid, la resistència de massa a la superfície, la concentració de cada component i la velocitat intersticial al sistema (Guiochon i Lin, 2003).

2.2.2. Solució del model matemàtic.

El model de transport forma un sistema d'equacions diferencials parcials. Per tal de solucionar-lo és necessari establir-ne les condicions inicials i de contorn.

Les condicions inicials per a la concentració i la càrrega en un temps i longitud inicials són considerades igual a zero. La concentració i la càrrega en les condicions de contorn per a un temps igual a t i longitud igual a zero també són considerades igual a zero, i per a una longitud igual a x i temps igual a zero la concentració és igual a la concentració d'alimentació i la càrrega igual a zero:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{u_{\text{int}}} \left[-\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \cdot k_{\text{eff}} \cdot \frac{3}{r_p} (q_{\text{eq}} - q) \right] \\ \frac{\partial q}{\partial t} = k_{\text{eff}} \cdot \frac{3}{r_p} (q_{\text{eq}} - q) \end{cases} \quad [\text{Eq.2.41}]$$

$$\begin{cases} c(x=0, t=0) = 0 \\ c(x=0, t) = 0 \\ c(x, t=0) = c_{\text{in}} \end{cases} \quad [\text{Eq.2.42}]$$

$$\begin{cases} q(x=0, t=0) = 0 \\ q(x=0, t) = 0 \\ q(x, t=0) = c_{\text{in}} \end{cases} \quad [\text{Eq.2.43}]$$

La resolució del sistema d'equacions es pot realitzar a través de dos mètodes que proporcionen l'estabilitat necessària; el dels elements finits o el de diferències finites. Les diferències finites són aproximacions de punts, mentre que el mètode d'elements finits són aproximacions de segments (Guiochon i Lin, 2003).

Segons Guiochon i Lin (2003), quan el coeficient de difusió axial és alt resulta més efectiu utilitzar el mètode d'elements finits, si per contra, aquesta difusió és baixa, és millor aplicar el mètode de les diferències finites. Com que en el present treball s'utilitza el model de transport, en el qual s'ignora la difusió axial, el mètode utilitzat és el de les diferències finites.

Per a resoldre el sistema d'equacions diferencials en derivades parcials mostrat, s'utilitza una matriu regular que es divideix en el domini de l'equació, amb la longitud entre zero i L ($0 < x < L$) i el temps major o igual que zero ($t \geq 0$), tal i com es mostra a la següent figura.

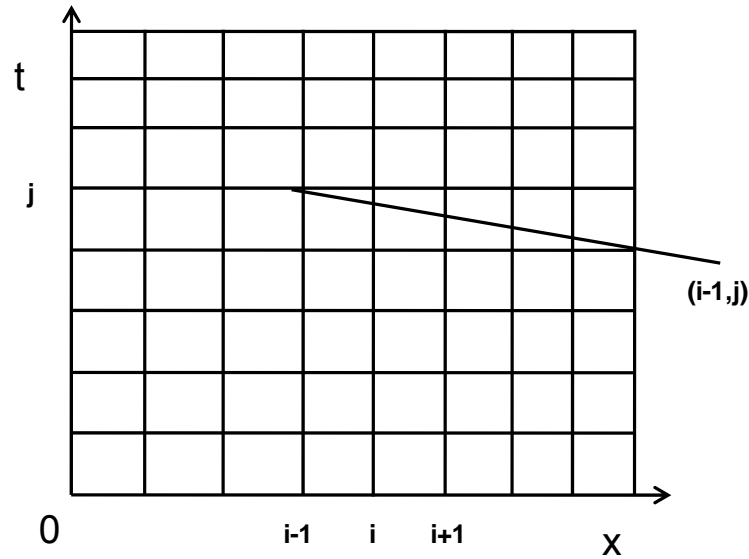


Figura 2.9: Divisió del pla de matriu regular.

La solució de les equacions del sistema, s'expressa de la següent manera:

$$\frac{c_{(i+1,j)} - c_{(i,j)}}{\Delta x} = \frac{1}{u_{\text{int}}} \left[-\frac{(c_{(i,j)} - c_{(i,j-1)})}{\Delta t} - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \cdot k_{\text{eff}} \cdot \frac{3}{r_p} (Q_{\text{eq}(i,j)} - Q_{(i,j)}) \right] \quad [\text{Eq.2.44}]$$

$$\frac{Q_{(i,j+1)} - Q_{(i,j)}}{\Delta t} = k_{\text{eff}} \cdot \frac{3}{r_p} (Q_{\text{eq}(i,j)} - Q_{(i,j)}) \quad [\text{Eq.2.45}]$$

L'equació resultant per diferències finites, presenta un problema d'inestabilitat; és per aquesta raó que s'ha de mantenir la condició mostrada a l'equació 2.45. Per aconseguir aquesta condició és necessari treballar amb matrius rectangulars mantenint el nombre de divisions del diferencial de longitud (Δx) i determinant el diferencial de temps (Δt) respecte al mateix, aconseguint així que la raó entre ambdós termes sigui igual a 1. D'aquesta manera és garanteix l'estabilitat del sistema ja que la velocitat intersticial (u_{int}) és major que zero (Press, 1992).

$$\frac{\Delta x}{u_{\text{int}} \cdot \Delta t} \leq 1 \quad [\text{Eq.2.46}]$$

2.2.3. Determinació dels paràmetres de l'SMB.

Per a dissenyar un procés de SMB s'ha de començar amb la selecció i especificació de les característiques del sistema i el tipus de separació que es vol dur a terme. Aquests paràmetres poden estar dividits en tres grups (Schmidt-traub, 2005).

El primer grup és el de paràmetres de disseny de la columna:

- Fase estacionària (diàmetre de la partícula, d_p)
- Fase mòbil (composició)
- Longitud de la columna (L_c).
- Número de columnes en el procés.

El segon grup és el de paràmetres d'operació. Aquests poden variar durant el transcurs del procés i són part dels graus de llibertat que permeten optimitzar el sistema:

- Flux volumètric d'alimentació.
- Concentració d'alimentació.
- Flux volumètric per zones del sistema.
- Temps de canvi (t_{sw}).

El tercer i últim grup inclou totes les propietats físiques i químiques inherents al sistema, que s'han de conèixer abans de començar les operacions:

- Paràmetres del rebliment (Fracció buida (ε) i porositat (ε_p))
- Isoterma d'equilibri.
- Coeficient de transferència de massa.

El flux volumètric per zones així com els fluxos d'alimentació (solvent i desorbent) es poden determinar en un punt òptim d'operació per mitjà de la teoria de l'equilibri.

La porositat del rebliment (ε_p) generalment és una dada del fabricant, en canvi la fracció buida de la columna (ε) s'ha de calcular a partir del volum d'aquesta i el volum intersticial de la fase mòbil. Si se coneixen aquests dos paràmetres es pot determinar la fracció buida total (ε_T) del sistema de separació.

Les isoterms d'equilibri es troben de forma experimental per un component o per una mescla d'aquests.

En la majoria dels casos el coeficient de transferència de massa (k_{eff}) s'obté de forma experimental, tot i això també es pot calcular mitjançant equacions empíriques.

Si es tenen en compte el coeficient de transferència de massa a la paret i la difusió interna al porus, el coeficient de massa efectiu es calcula com una sèrie de les resistències de transferència de massa interna i externa (Schmidt-traub, 2005).

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_{film}} + \frac{1}{k_{porus}} \quad [Eq.2.47]$$

Per al coeficient de transferència de massa de la paret (k_{film}), Wilson i Geankopolis (1966), van desenvolupar les següents correlacions (McCabe, 2007):

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} \cdot (\varepsilon \cdot Re)^{0,33} Sc^{0,33} \quad 0,0015 < \varepsilon \cdot Re < 55 \quad [Eq.2.48]$$

$$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon} \cdot (\varepsilon \cdot Re)^{0,69} Sc^{0,33} \quad 55 < \varepsilon \cdot Re < 1050 \quad [Eq.2.49]$$

$$Re = \frac{u_{int} \cdot d_p \cdot \rho}{\eta} = \frac{u_{int} \cdot d_p}{\nu} \quad [Eq.2.50]$$

El número de Sherwood (Sh) i el de Schmidt (Sc) es defineixen com:

$$Sh = \frac{k_{film} \cdot d_p}{D_m} \quad [Eq.2.51]$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_m} \quad [Eq.2.52]$$

El coeficient de difusió de partícula pot estimar-se per la correlació de Mackie-Meares:

$$D_{porus} = \frac{\varepsilon_p}{(2 - \varepsilon_p)^2} \cdot D_m \quad [Eq.2.53]$$

El coeficient de massa efectiva al porus es calcula com:

$$k_{porus} = \frac{10 \cdot \varepsilon_p \cdot D_{porus}}{d_p} \quad [Eq.2.54]$$

Per altra banda, degut a que el procés de separació SMB transcorre en continu, és de gran ajuda utilitzar el mètode d'Euclides (Melbourne, 1999) per a determinar el nombre de cicles que necessita el sistema per arribar a l'estat estacionari. Aquest mètode es basa en el càlcul de la distància euclídea entre resultats, a cada cicle de simulació.

2.2.4. Model d'equilibri per a separacions SMB

La teoria de l'equilibri de cromatografia ha estat utilitzada durant anys per a analitzar la dinàmica de les columnes cromatogràfiques per a sistemes de components simples, binaris i multi components. D'aquesta, se'n deriva l'anomenada teoria del triangle, desenvolupada per als sistemes d'adsorció caracteritzats per la isoterma de Langmuir (Mazzotti, 2006).

La teoria del triangle és útil perquè permet entendre fàcilment els efectes més importants i les tendències exposades per les diferents separacions SMB (Mazzotti, 2006).

El principi d'operació de les unitats de SMB es pot descriure de manera correcta fent referència a un procés de fluxos a contracorrent conegut com TMB (True Moving Bed), que té una configuració igual que la de l'SMB, amb la diferència de que les seves corrents líquida i sòlida es troben en moviment real. Cal destacar que el TMB és un procés poc eficient degut a la dificultat que representa el moviment de la fase sòlida (Mazzotti *et al.*, 1997).

En el seu treball, Mazzotti explica que El model d'equació per a un TMB de quatre seccions ve donat per un balanç de massa a cadascuna d'elles. Si es fa referència a una separació binària, l'equació diferencial parcial de primer ordre que defineixi el procés, es descriu com (Mazzotti *et al.*, 1997):

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [\varepsilon_T \cdot c_i^j + (1 - \varepsilon_T) \cdot n_i^j] + (1 - \varepsilon_p) \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} [m_j \cdot c_i^j - n_i^j] = 0 \quad [Eq.2.55]$$

On $\tau = t \cdot Q_s / V$ y $\xi = Y / V$ són les coordenades d'espai i temps adimensionals. En aquesta equació la composició de la fase adsorbida (n_i^j) es calcula d'acord a una relació d'equilibri com una funció de la composició de la fase de fluid.

La relació equivalent entre TMB i SMB es pot expressar mitjançant les següents equacions (Mazzotti, 2006):

$$Q_j^{SMB} = Q_j^{TMB} + Q_s \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad (j = I, \dots, IV) \quad [Eq.2.56]$$

$$Q_s = (1-\varepsilon) \cdot \frac{V}{t} \quad [Eq.2.57]$$

On Q_j és el flux volumètric en una secció j ; Q_s és el flux de sòlid al TMB, v i ε són el volum i la fracció buida de la columna; i t és el temps de canvi per a la unitat SMB.

L'equació que relaciona TMB i SMB queda de la següent manera (Mazzotti, 2006):

$$m_j = \frac{Q_j^{SMB} t - \varepsilon_T V}{v(1-\varepsilon_T)} = \frac{Q_j^{TMB} t - \varepsilon \cdot Q_s}{Q_s \cdot (1-\varepsilon)} \quad [Eq.2.58]$$

Tot sistema SMB es pot representar mitjançant quatre zones tal i com es mostra a la figura 2.10.

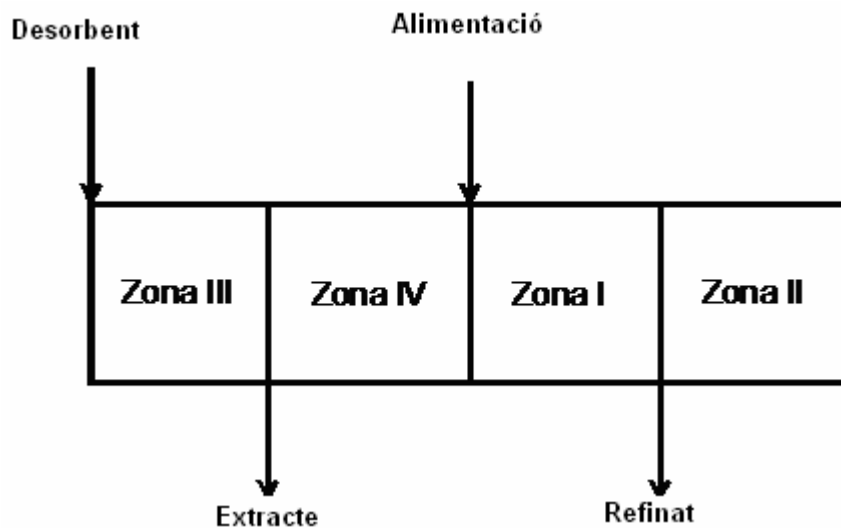


Figura 2.10: Zones d'operació d'un SMB

Per a determinar els fluxos d'alimentació i sortida del sistema s'utilitzen diferents cabals per zona mitjançant les següents equacions:

$$\dot{Q}_{feed} = \dot{Q}_{IV} - \dot{Q}_I \quad [Eq.2.59]$$

$$\dot{Q}_{ref} = \dot{Q}_I - \dot{Q}_{II} \quad [Eq.2.60]$$

$$\dot{Q}_{des} = \dot{Q}_{III} - \dot{Q}_{II} \quad [Eq.2.61]$$

$$\dot{Q}_{ext} = \dot{Q}_{III} - \dot{Q}_{IV} \quad [Eq.2.62]$$

Si se suposa que la columna es comporta de manera ideal es poden considerar les següents suposicions (Nicolaos et al. , 2001):

- Procés isotèrmic.
- Flux unidireccional.
- Flux volumètric constant.
- Porositat constant.
- Sense dispersió axial.
- Sense resistència cinètica.

Nicolaos (2001) també exposa que els sistemes d'equacions resultants del balanç de massa per a cada component en un sistema no lineal, no poden ser resolts analíticament en l'espai de la concentració degut a l'acoblament induït per la isoterma de Langmuir. Aquest acoblament es pot resoldre amb un canvi de base i pot ser donat com un valor ω , el qual resulta de combinacions de concentracions de cada component. La relació entre l'espai de concentració i l'espai ω és l'anomenada equació característica i pot expressar-se de la següent manera:

$$\omega \cdot \sum_{i=1}^N \frac{b_i \cdot c_i}{H_i - \omega} = 1 \quad [Eq.2.63]$$

En un treball anterior (Migliorini *et al.*, 2000) s'explica que en sistemes no lineals és necessari aplicar un sistema d'equacions lineals amb la finalitat de

determinar els punts òptims d'operació m_j , conegudes com funcions de flux (equació 2.64).

$$T_j(\delta) = \omega \left[1 - (m_I - m_{IV}) \cdot \sum_{i=p}^N \frac{b_i \cdot c_i^F}{H_i - \omega} \right] - m_{IV} \quad [Eq.2.64]$$

On δ correspon a $T_1(H_N)$ i $T_2(\omega_p)$, essent N el nombre de components a separar i p el nombre de components més un.

Les equacions que defineixen el punt òptim d'operació varien d'acord amb la quantitat de components que es volen separar. A continuació es presenten les equacions que regeixen els casos de mescles binàries i ternàries.

Punt òptim d'operació per a mescles binàries.

Les condicions necessàries i suficients per a la separació completa d'una mescla binària són les següents (Mazzotti *et al.*, 1997):

$$H_A < m_{III} < \infty \quad [Eq.2.65]$$

$$H_B < m_{IV} < H_A \quad [Eq.2.66]$$

$$H_B < m_I < H_A \quad [Eq.2.67]$$

$$\frac{-\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} < m_{II} < H_B \quad [Eq.2.68]$$

On el component A és el més retingut i el component B el menys retingut. Aquestes desigualtats defineixen la projecció de separació completa de les quatre regions al pla (m_{IV}, m_I) tal i com es mostra a la figura 2.11.

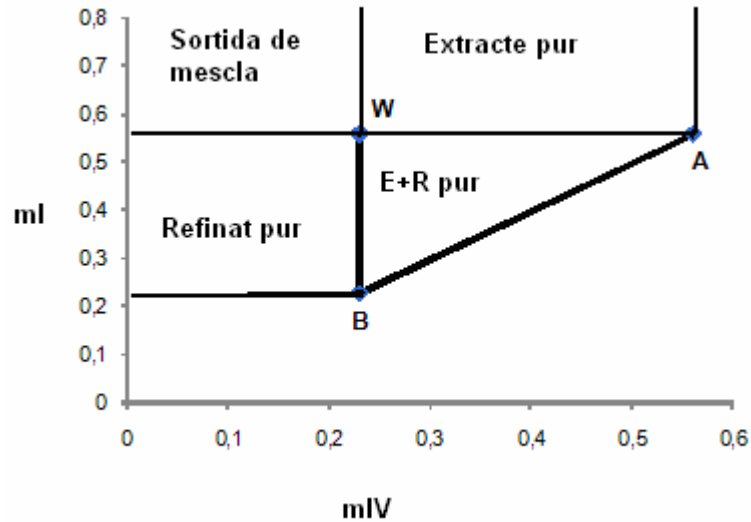


Figura 2.11: Regions del pla (m_{IV} , m_I) per tipus de separació.

En aquest pla s'observa que quan $m_I < H_A$ i $m_{IV} < H_B$ el producte obtingut en refinat serà pur (100%) mentre que a l'extracte serà inferior al 100%. En cas contrari, quan $m_I > H_A$ i $H_B > m_{IV} < H_A$, el producte per l'extracte serà pur (100%) i el refinat serà menor que 100%. Si es treballa amb punts dins de l'àrea del triangle s'assegura la separació completa.

El vèrtex W del pla és conegut com punt òptim d'operació. Amb ell es pot determinar la relació mínima entre el cabal d'alimentació de desorbent i el cabal d'alimentació de la mescla de productes a separar.

$$\frac{Q_{des}}{Q_{feed}} = LSC \quad [Eq.2.69]$$

Punt òptim d'operació per a mescles ternàries.

En el cas de separacions de mescles ternàries per mitjà de SMB és necessari l'ús de dos sistemes en sèrie. Existeixen dues possibles vies d'operació; a la primera s'obté refinat pur (cas 1) i en la segona s'obté l'extracte pur (cas 2) (Nicolaos *et al.*,2001).

Les condicions necessàries per a la separació completa d'una mescla ternària per als casos 1 i 2 són les desigualtats indicades a les següents taules.

Primer SMB	Segon SMB
$m_{III} \leq H_A$	$m_{III} \leq H_A$
$H_C \leq m_{IV} \leq H_B$	$H_B \leq m_{IV} \leq H_A$
$H_C \leq m_I \leq H_B$	$H_B \leq m_I \leq H_A$
$m_{II} \leq H_C$	$m_{II} \leq H_B$

Taula 2.2. Condicions de desigualtat per a una mescla ternària (cas 1).

Primer SMB	Segon SMB
$m_{III} \leq H_A$	$m_{III} \leq H_B$
$H_B \leq m_{IV} \leq H_A$	$H_C \leq m_{IV} \leq H_B$
$H_B \leq m_I \leq H_A$	$H_C \leq m_I \leq H_B$
$m_{II} \leq H_C$	$m_{II} \leq H_C$

Taula 2.3. Condicions de desigualtat per a una mescla ternària (cas 2).

On el component A és el més retingut, el component C el menys retingut, trobant-se el component B entre A i C. De la mateixa manera que amb les mescles binàries, aquestes desigualtats defineixen la projecció de separació completa de les quatre regions del pla (m_{IV} , m_I) tal i com es mostra a la figura 2.12.

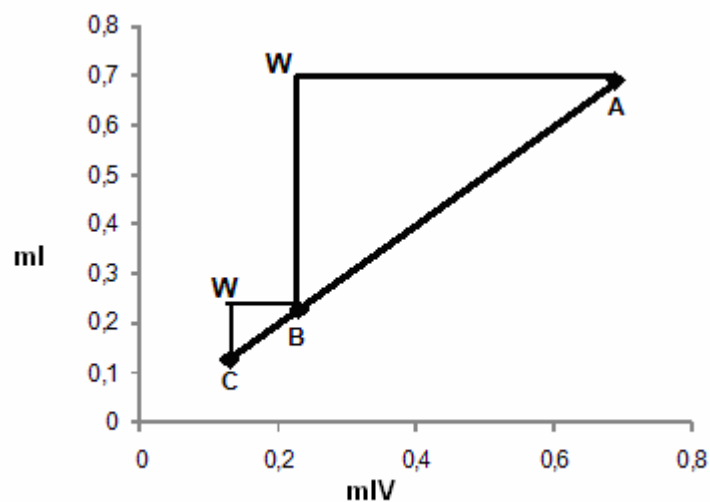


Figura 2.12: Regions del pla (m_{IV} , m_I) per a separació de mescla ternària.

Com es pot observar, es pot treballar al voltant de dos punts òptims d'operació. Aquest fet permet determinar el consum mínim per a cadascun dels sistemes. A la següent taula es poden veure els punts per a cada cas.

CAS 1		CAS 2	
Primer SMB	Segon SMB	Primer SMB	Segon SMB
$m_{III} = H_A$	$m_{III} = H_A$	$m_{III} = H_A$	$m_{III} = H_B$
$m_{IV} = H_C$	$m_{IV} = H_B$	$m_{IV} = H_B$	$m_{IV} = H_C$
$m_I = H_B$	$m_I = H_A$	$m_I = H_A$	$m_I = H_B$
$m_{II} = H_C$	$m_{II} = H_B$	$m_{II} = H_C$	$m_{II} = H_C$

Taula 2.4: Punts òptims d'operació (LSC) per a la separació de mescles ternàries.

Equilibri en sistemes no lineals per a SMB (Isoterma de Langmuir).

El model d'equilibri per a sistemes no lineals es defineix mitjançant l'equació de la isoterma de Langmuir competitiva. De la mateixa manera que en el cas d'isotermes lineals les equacions que defineixen els punts d'operació adequats per a una separació completa, varien d'acord amb la quantitat de components a separar. A continuació es presenten els casos de mescles binàries i ternàries.

Punt òptim d'operació per a mescles formalment binàries.

En el cas de mescles binàries amb comportament no lineal les condicions necessàries per a la separació completa són les següents (Migliorini *et al.*, 1998):

$$H_A < m_{III} < \infty \quad [Eq.2.70]$$

$$m_{IV,cr} \cdot (m_{IV}, m_I) < m_{IV} < m_I \quad [Eq.2.71]$$

$$m_{IV} < m_I < m_{I,cr} \cdot (m_{IV}, m_I) \quad [Eq.2.72]$$

$$\frac{-\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} < m_{II} < m_{II,cr} \cdot (m_{IV}, m_I, C_{fedd}) \quad [Eq.2.73]$$

En aquestes desigualtats s'observa que el valor mínim m_{III} no depèn d'altres proporcions de cabal, mentre que el valor màxim de m_{II} és una funció de les proporcions de cabal m_I i m_{IV} , i de la concentració d'alimentació. Tots ells defineixen el pla (m_{IV}, m_I) a partir del qual es poden observar les diferents àrees per tipus de separació, així com el punt òptim d'operació (figura 2.13).

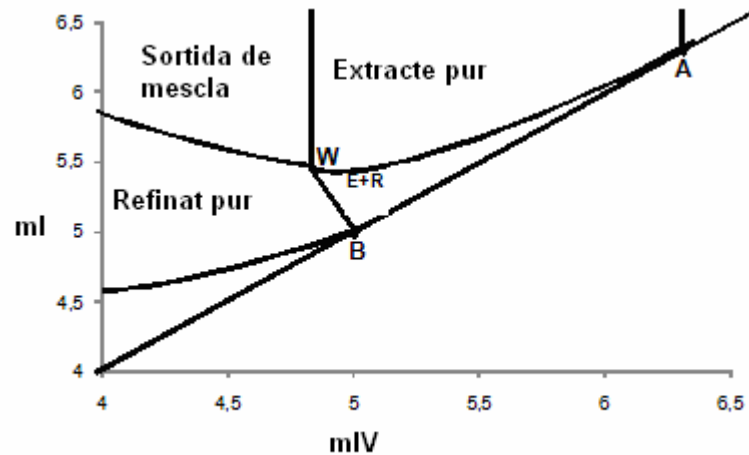


Figura 2.13: Regions del pla (m_{IV}, m_I) per a la mescla binària amb isoterma de Langmuir.

Les regions de frontera que s'observen a la figura 2.13 es poden calcular en termes dels paràmetres d'equilibri d'adsorció i la concentració inicial de cada component a partir de les següents equacions:

Línia WB

$$(H_A - H_B \cdot (1 + b_A \cdot C_A^F)) \cdot m_{IV} + b_A \cdot C_A^F \cdot H_B \cdot m_I = H_B \cdot (H_A - H_B) \quad [Eq.2.74]$$

Corba AW

$$m_I = m_{IV} + \frac{(\sqrt{H_A} - \sqrt{m_{IV}})^2}{b_A C_A^F} \quad [Eq.2.75]$$

El punt en el que es creuen aquestes línies representa el punt òptim d'operació (LSC) per al sistema de separació. Si es resol l'equació 2.62 es poden trobar les arrels d'espai ω , necessàries per a determinar el punt esmentat. El polinomi resultant és:

$$(1 + b_A \cdot c_A^F + b_B \cdot c_B^F) \cdot \omega^2 - [H_A \cdot (1 + b_B \cdot c_B^F) + H_B (b_A \cdot c_A^F)] \cdot \omega + H_A \cdot H_B = 0 \quad [Eq.2.76]$$

Si es resol aquest polinomi s'obtenen dues arrels que han de complir les següents desigualtats:

$$0 \leq \omega_1 \leq H_B \leq \omega_2 \leq H_A \quad [Eq.2.77]$$

Les condicions d'operació òptimes venen determinades per les següents equacions (Migliorini *et al.*, 2000):

$$m_{III} = H_A \quad [Eq.2.78]$$

$$m_{IV} = \frac{\omega_2 \cdot H_B}{H_A} \quad [Eq.2.79]$$

$$m_I = \frac{\omega_2 [\omega_1 (H_A - H_B) + H_B (H_B - \omega_1)]}{H_B (H_A - \omega_1)} \quad [Eq.2.80]$$

$$m_{II} = \frac{1}{2} \left[H_B + m_I + b_B \cdot c_B^F (m_I - m_{IV}) - \sqrt{[H_B + m_I + b_B \cdot c_B^F (m_I - m_{IV})]^2 - 4 \cdot H_B m_I} \right] \quad [Eq.2.81]$$

Punt òptim d'operació per a mescles formalment ternàries.

En el seu treball, Nicolaos (2001) reconeix que les condicions necessàries i suficients per a la separació completa d'una mescla ternària per al cas de refinat pur (cas 1) i el d'extracte pur (cas 2) es determinen a partir de les desigualtats indicades a les taules 2.5 i 2.6.

Primer SMB	Segon SMB
$m_{III} \leq H_A$	$H_A < m_{III} < \infty$
$\frac{H_C \omega_2 \omega_3}{H_A H_B} \leq m_{IV} \leq \frac{\omega_2 \omega_3}{H_B H_A}$	$H_B \leq m_{IV} \leq H_A$
$\omega_1 \leq m_I \leq \frac{\omega_1 \omega_2}{H_C}$	$H_B \leq m_I \leq H_A$

$m_{II} \leq \omega_1$	$\frac{-\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} < m_{II} < m_{II,cr}(m_{IV}, m_I, c_{fedd})$
------------------------	--

Taula 2.5: Condicions de desigualtat per a una mescla ternària no lineal (cas 1).

Primer SMB	Segon SMB
$m_{III} \leq H_A$	$H_B < m_{III} < \infty$
$\frac{H_C \omega_2 \omega_3}{H_A H_B} \leq m_{IV} \leq \frac{\omega_2 \omega_3}{H_B H_A}$	$H_C \leq m_{IV} \leq H_B$
$\frac{H_B \omega_2 \omega_1}{H_C H_B} \leq m_I \leq \frac{\omega_1 \omega_2 \omega_3}{H_B H_C}$	$H_C \leq m_I \leq H_B$
$m_{III} \leq \omega_1$	$\frac{-\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} < m_{II} < m_{II,cr}(m_{IV}, m_I, c_{fedd})$

Taula 2.6: Condicions de desigualtat per a una mescla ternària no lineal (cas 2).

En aquestes desigualtats s'observa que el valor mínim m_{III} no depèn d'altres proporcions de cabal, mentre que el valor màxim de m_{II} per al primer SMB depèn del valor de l'arrel menor de l'espai ω , i per al segon, de la mateixa manera que per a mescles binàries no lineals, és una funció de les proporcions de cabal m_I i m_{IV} i de la concentració d'alimentació. Totes aquestes desigualtats defineixen la projecció de separació completa de les quatre regions del pla (m_{IV} , m_I) tal i com es mostra a la figura 2.14.

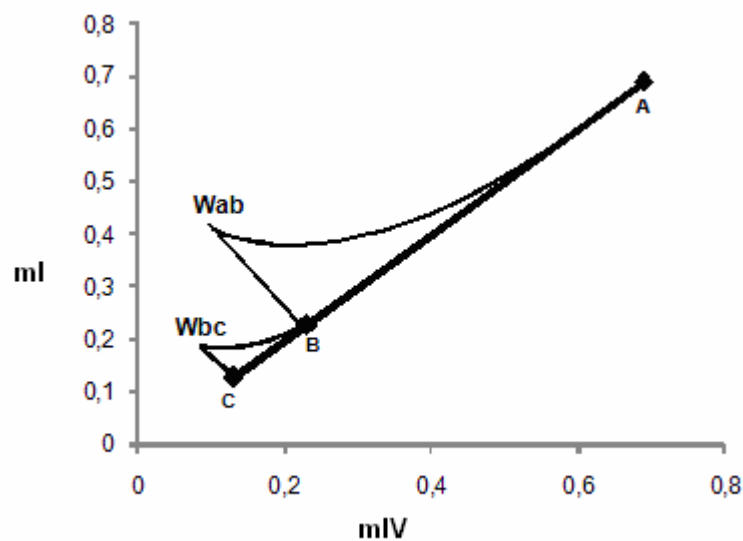


Figura 2.14: Regions del pla (m_{IV} , m_I) per a la mescla ternària amb isoterma de Langmuir.

El punt de tall entre W_{ab} i W_{bc} representen el punt òptim d'operació (LSC) per al sistema de separació. Resolent l'equació 2.63 es poden obtenir les arrels de l'espai ω necessàries per a determinar els esmentats punts. El polinomi resultant és:

$$\begin{aligned} & (1 + b_A c_A^F + b_B c_B^F + b_C c_C^F) \omega^3 - [H_A(1 + b_B c_B^F + b_C c_C^F) + H_B(1 + b_A c_A^F + b_C c_C^F) + \\ & H_C(1 + b_B c_B^F + b_A c_A^F)] \omega^2 + [H_B H_A(1 + b_C c_C^F) + H_C H_A(1 + b_B c_B^F) + H_B H_C(1 + b_A c_A^F)] \omega \\ & - H_A H_B H_C = 0 \quad [Eq.2.82] \end{aligned}$$

Si es resol el polinomi s'obtenen les arrels. Aquestes han de complir que:

$$0 \leq \omega_1 \leq H_C \leq \omega_2 \leq H_B \leq \omega_3 \leq H_A \quad [Eq.2.83]$$

Les condicions òptimes d'operació per als casos 1 i 2 al primer SMB són (Migliorini *et al.*, 2000):

$$m_{III} = H_A \quad [Eq.2.84]$$

$$m_{IV} = \frac{(a \cdot e) - (b \cdot d)}{(b \cdot f) - (c \cdot e)} \quad [Eq.2.85]$$

$$m_I = \frac{(a \cdot f) - (c \cdot d)}{(b \cdot f) - (c \cdot e)} \quad [Eq.2.86]$$

$$m_{II} = \omega_1 \quad [Eq.2.87]$$

A la següent taula es presenten els valors de les variables de a fins a f en cadascun dels casos. Per a determinar les condicions d'operació en el segon SMB s'utilitzen les condicions exposades per Migliorini (1998).

VARIABLE	CAS 1	CAS 2
a	H_C	H_B
b	$H_C \left[\left(\frac{b_B c_B^F}{H_B - H_C} \right) + \left(\frac{b_A c_A^F}{H_A - H_C} \right) \right]$	$\left(\frac{b_A c_A^F H_B}{H_A - H_B} \right)$
c	b - 1	b - 1
d	ω_2	ω_3
e	$\omega_2 \left[\left(\frac{b_B c_B^F}{H_B - \omega_2} \right) + \left(\frac{b_A c_A^F}{H_A - \omega_2} \right) \right]$	$\left(\frac{b_A c_A^F \omega_3}{H_A - \omega_3} \right)$
f	e - 1	e - 1

Taula 2.7: Punts òptims d'operació (LSC) per a la separació de mesclres ternàries (isoterma de Langmuir).

2.3. Simulació d'una unitat de separació SMB de quatre columnes:

Se simularà un SMB de quatre columnes només amb una sola columna. Aquest sistema ha d'estar format per una columna cromatogràfica connectada a un número de tancs equivalent al número de columnes que hi ha en un cicle d'un SMB. Aquests tancs serveixen per alimentar el fluid a les columnes del cicle. La figura 2.15 mostra un cicle complet d'un SMB amb una columna per zona. El rectangle engloba la columna de treball en cada pas (Abunasser i Wankat, 2004) i representa el cas que s'estudiarà.

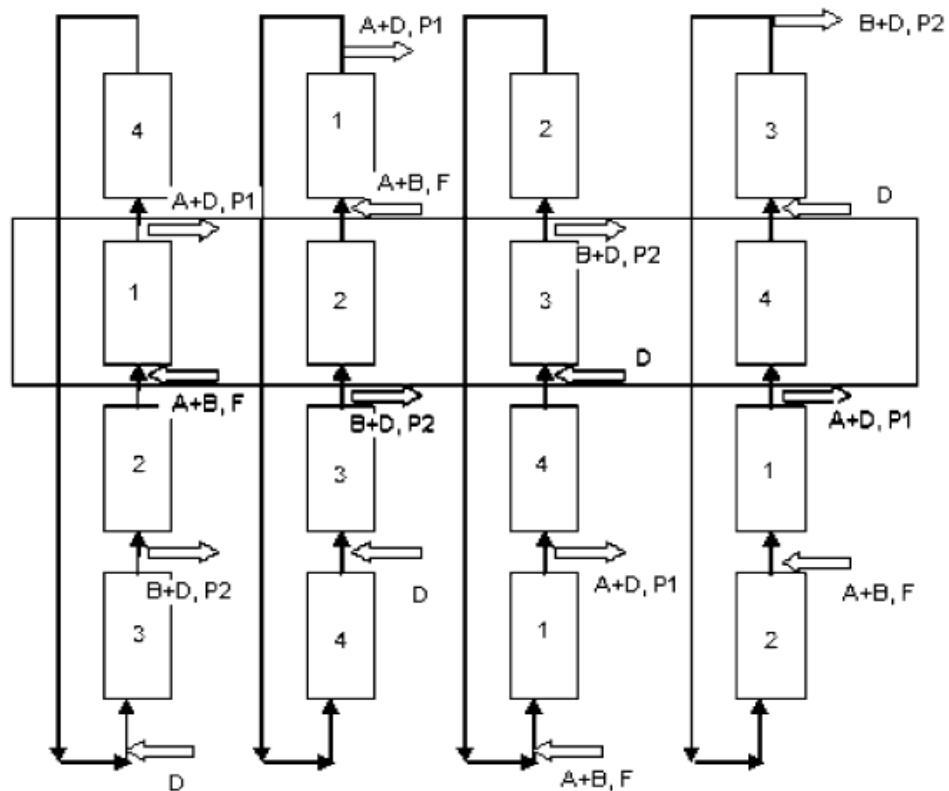


Figura 2.15: Representació de la posició de les columnes en un cicle complet d'un SMB i de quina està treballant en cada cas.

En aquesta configuració, el sistema anàleg està constituït per quatre tancs i una columna. En el primer pas, l'alimentació i el contingut del tanc 2 són introduïts a la columna. De la columna surt el producte P1 (refinat) i la resta

omple el tanc 1. En el segon pas el tanc 1 alimenta la columna i s'omple el tanc 4. En el tercer pas, desorbent net i el contingut del tanc 4 són alimentats a la columna, mentre el tanc 3 és omplert i s'extreu el producte P2 (extracte). En l'últim pas del cicle, el contingut del tanc 3 és alimentat a la columna i s'omple el tanc 2. (Abunasser i Wankat, 2004)

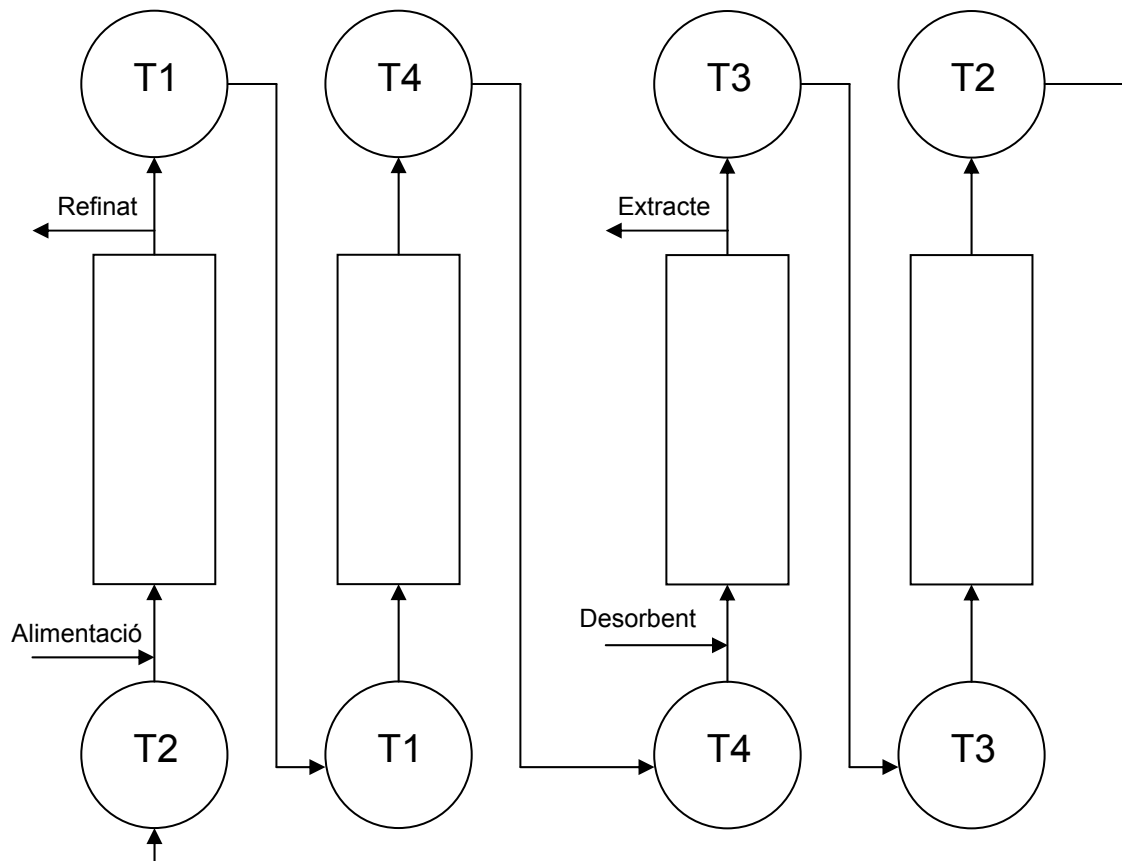


Figura 2.16: Sistema SMB d'una sola columna. La sortida de la columna es va emmagatzemant en diferents tancs per tal de tornar a alimentar la columna quan es troba en una zona diferent de l'SMB.

Per a simular un SMB a partir d'una sola columna cal conèixer les concentracions dels components a la sortida de la columna (García *et al.*, 2006). Aquests valor són els que s'introduiran a la simulació de la següent columna.

2.3.1. Càlcul de la concentració de les substàncies

Una part fonamental del programa que es desenvoluparà és el càlcul de les concentracions a la sortida de cada columna de l'SMB per tal de poder injectar aquesta concentració a la columna. Aquest càlcul es fa a partir de les dades experimentals obtingudes i es basa en un model multivariant (Sempere *et al.* 2002). L'objectiu d'aquest mètode és predir la propietat d'interès a partir de múltiples mesures experimentals. Els principals avantatges que té aquest mètode són:

- Permet quantificar a partir de mesures no selectives (amb presència d'interferències).
- És possible detectar mostres discrepants .

És un mètode ideal per a l'anàlisi quantitatiu mitjançant tècniques espectroscòpiques, com és en el cas que ens ocupa. Aquest model multivariant s'aplica a espectres i concentracions. L'objectiu d'aquest calibratge és predir la propietat d'interès emprant respostes instrumentals no selectives. En el cas d'espectres i concentracions, la concentració de l'analit es prediu multiplicant cada absorbància de l'espectre per un coeficient i sumant les diferents absorbàncies.

$$c = b_0 + b_1 r_{\lambda 1} + b_2 r_{\lambda 2} + \dots + b_j r_{\lambda j} \quad [Eq.2.88]$$

Els coeficients es calculen mitjançant els Mínims Quadrats Clàssics. Aquest mètode s'aplica estenent la llei de Lambert-Beer a totes les substàncies i absorbàncies de l'espectre. El resultat és l'equació:

$$r = Sc + e \quad [Eq.2.89]$$

On r és l'espectre de la mostra problema (vector columna d'absorbàncies), S és una matriu que conté en columna els espectres de cada substància pura, c és el vector d'incògnites i e és el terme d'ajust. La interpretació de l'equació és: a

partir dels espectres dels components purs (S) es busca la quantitat que hi ha d'haver d'ells (c) per a reproduir l'espectre de la mostra problema (r). El valor c que minimitza la diferencia entre l'espectre mesurat (r) i l'espectre calculat (Sc) s'obté per mínims quadrats:

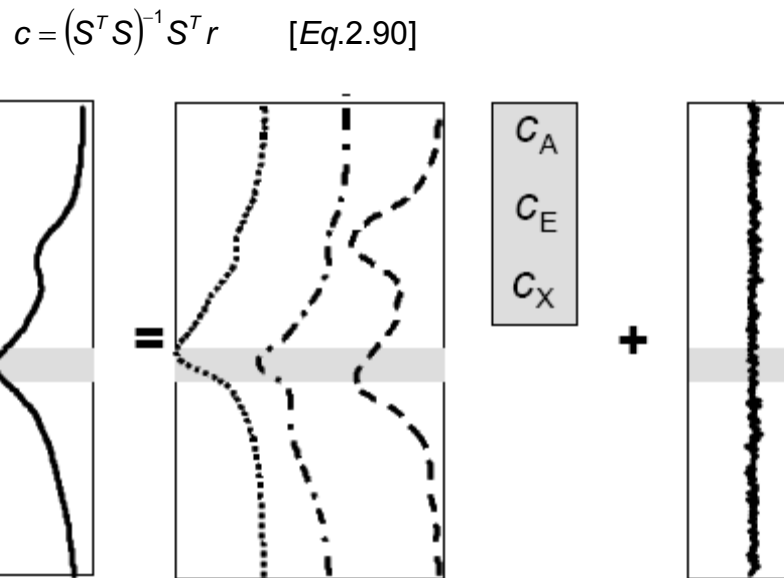


Figura 2.17: Representació gràfica del sistema a resoldre per mínims quadrats

Aquests valors (c) indiquen quantes vegades l'espectre de la mostra conté cada un dels espectres de S. Per a interpretar c en termes de concentració s'ha de considerar a quina concentració corresponen els espectres en S.

Perquè l'equació es compleixi cal que (Ferré, 2004):

- La resposta instrumental (absorbància) sigui lineal amb la concentració dels components de la mostra en el marge de concentracions de treball.
- No han d'existir interaccions entre els components de la mescla.
- Cal conèixer la composició qualitativa de la mostra.

2.4. Escalat del sistema SMB

Un cop s'ha realitzat la part experimental es procedeix a realitzar l'escalat del sistema, és a dir fer un canvi d'escala de laboratori a indústria.

Per tal de dur a terme l'escalat es necessita conèixer el valor de la longitud del llit no utilitzat de la columna (LUB) i com varia el coeficient de transferència de matèria en funció del cabal que entra a l'interior de la columna.

2.4.1. Coeficients de transferència de matèria.

Si es té en compte que la resistència a la transferència de matèria a l'interior d'una unitat d'adsorció es pot expressar com la combinació lineal de les resistències a la transferència interna i externa de les partícules de rebliment, el coeficient global de transferència de matèria es pot expressar com (McCabe, 2007):

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_{ext}} + \frac{1}{k_{int}} \quad [Eq. 2.91]$$

El cas més senzill d'adsorció és l'adsorció irreversible. En ell, el coeficient global de transferència de matèria és constant. Suposar adsorció irreversible porta pràcticament als mateixos resultats que considerar adsorcions favorables ja que en tots dos casos, la concentració d'equilibri al fluid és pràcticament zero fins que la concentració del sòlid arriba a la meitat del valor de saturació (McCabe, 2007). Si es considera que el terme d'acumulació al fluid és molt petit:

$$-u_o \frac{\partial c}{\partial L} = K_c a c \quad [Eq. 2.92]$$

Equació que en ser integrada permet obtenir el valor del producte entre el coeficient global de transferència (K_c) i el valor de l'àrea per unitat de volum (a):

$$\ln \frac{c}{c_o} = \frac{K_c a L}{u_o} \quad [Eq. 2.93]$$

Pel que fa al valor del coeficient extern de transferència de matèria (k_{ext}), aquest és una funció del número de Sherwood, la difusió massica de l'analit i el diàmetre de la partícula:

$$k_{ext} = \frac{Sh \cdot D_V}{d_p} \quad [Eq. 2.94]$$

El número de Sherwood es pot calcular com una combinació d'altres números adimensionals:

$$Sh = 1,17 \cdot Re^{0,585} \cdot Sc^{1/3} \quad [Eq. 2.95]$$

En el càlcul de la difusió massica s'ha utilitzat la simplificació que considera dissolució aquosa no electrolítica (McCabe, 2007).

$$D_V = \frac{13,26 \cdot 10^{-5}}{\mu^{1.14} \cdot V_{mA}^{0,589}} \quad [Eq. 2.96]$$

En la que s'ha hagut d'utilitzar el mètode de Rackett per a estimar el valor del volum molar de saturació de la substància que s'ha d'adsorbir (Çengel 2003).

$$V_m^{sat} = V_c \cdot z_c^{(1-Tr)^{0,2857}} \quad [Eq. 2.97]$$

Finalment, un cop coneguts el valor del coeficient global i del coeficient extern, el valor del coeficient intern es pot obtenir a partir de l'equació 2.91.

La representació de $K_c \cdot a$ en funció del número de Reynolds ha de donar una funcionalitat que tendeixi cap a una assíptota per a valors elevats de Re .

2.4.2. Longitud de llit no utilitzat.

Per sistemes amb una isoterma favorable, el perfil de concentració en la zona de transferència de massa pren una forma característica i una amplada que no varia al desplaçar-se a través del llit. Es realitzen diferents assaigs amb diferents longituds de llit obtenint diferents corbes de ruptura de la mateixa forma. En el punt de ruptura, el sòlid comprès entre l'entrada del llit i el principi de la zona de transferència de massa està completament saturat. En la zona de transferència de massa, el sòlid passa d'estar pràcticament saturat a quasi no contenir adsorbat i es pot suposar que està a mitja saturació.

El fonament de l'escalat es basa en que la quantitat de sòlid no utilitzat o longitud de llit sense utilitzar (LUB), no varia amb la longitud total de llit. Així:

$$LUB = L \left(1 - \frac{W_b}{W_{sat}} \right) \quad [Eq.2.98]$$

On L es la longitud del rebliment, W_b és la quantitat de carrega de l'adsorbat en un punt de la corba de ruptura i W_{sat} és la carrega d'adsorbat màxima (McCabe, 2007).

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Programa de simulació

El programa de simulació s'ha desenvolupat amb l'eina de programació Matlab

6.5. El programa desenvolupat té les característiques següents:

a. Permet la simulació del procés de separació SMB de quatre columnes amb comportament lineal o no lineal amb les següents conformacions:

- 4 columnes repartides en quatre zones, a raó d'una columna per zona.
- 6 columnes repartides en quatre zones, a raó d'una columna a les zones I i III i dues columnes a les zones II i IV.
- 8 columnes en quatre zones, a raó de dues columnes a cada zona.
- En el cas de mescles formalment ternàries sistemes de dos SMBs amb conformacions 4x4, 6x6, 6x4, 8x8, 8x6, 8x4.

b. Permet determinar els cabals òptims d'operació.

c. Determina la relació mínima de desorbent/alimentació necessària per a què la separació es dugui a terme.

Tal i com s'ha exposat a l'apartat 2.2.2 del present treball, el model matemàtic utilitzat per a la simulació és l'anomenat model de transport (eq. 2.41, 2.42, 2.43). Les isoterms emprades són la lineal (eq. 2.19) i la de Langmuir (eq. 2.18) per a comportament no lineal.

El sistema d'equacions diferencials (eq. 2.44, 2.45) es resol pel mètode de les diferències finites. Els paràmetres del sistema es determinen segons allò que s'ha exposat a l'apartat 2.2.3, i els cabals òptims d'operació es determinen segons la teoria del triangle d'equilibri (apartat 2.2.4).

Les dades necessàries es presenten a continuació:

Dades de la columna.

- Longitud de la columna (L_c).
- Diàmetre de la columna (D_c).
- Radi de partícula (r_p).
- Fracció buida (ϵ).
- Porositat del rebliment (ϵ_p).
- Volum mort (V_m).

Dades del procés.

- Temps de canvi (t_{sw}).
- Paràmetres de Langmuir o constants d'equilibri (H , b).
- Coeficient de transferència de massa o difusió molecular (k_{eff} , D_m).
- Concentració inicial de cada component (c_i^F).
- Cabals a cada zona (Q_j)

- Densitat de la fase mòbil (ρ).
- Viscositat de la fase mòbil (μ).

Dades addicionals per al mode d'operació.

- Número de components.
- Número de columnes (mescles formalment binàries).
- Conformació SMB (mescles formalment ternàries).
- Possibilitat d'escollir entre refinat pur o extracte pur (mescles formalment ternàries).

Un cop introduïdes totes aquestes dades el programa genera els següents resultats:

- Gràfic de concentració a la sortida de cada columna que intervé en el procés.
- Gràfic de quantitat de producte per a refinat i extracte.
- Gràfic d'Euclides que permet observar el temps que triga el programa en arribar a l'estat estacionari.
- Gràfic de la sortida de cada component a cada columna per avaluar-ne el temps de sortida.
- Valors de la puresa de cada producte tant en refinat com en extracte.
- Cabals òptims d'operació (mínim consum de desorbent).
- Relació desorbent/alimentació que porta al consum mínim de desorbent.

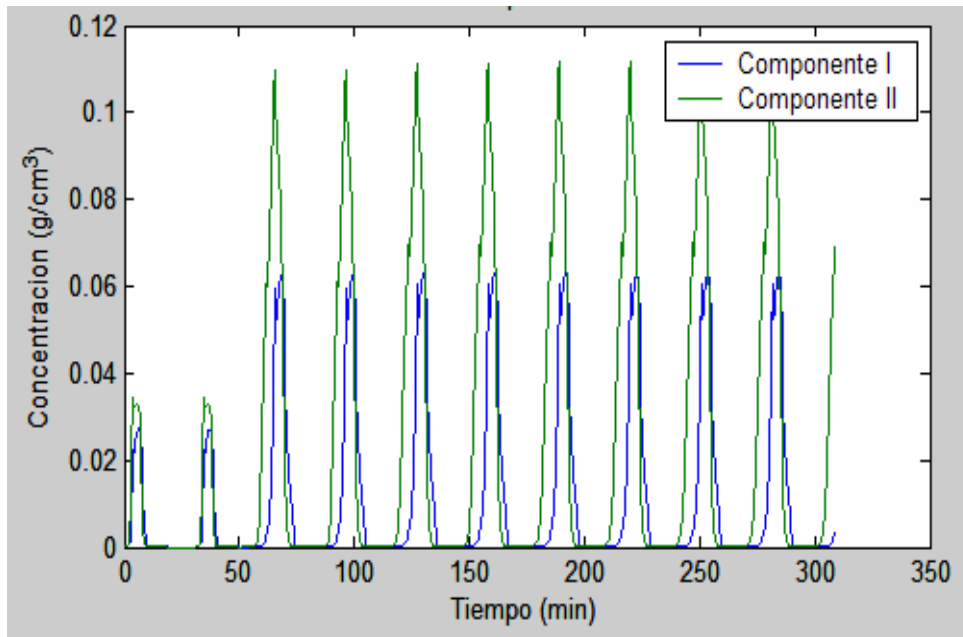
3.1.1.Simulació de mescles formalment binàries:

Una de les separacions que s'ha dut a terme per a comprovar el correcte funcionament de l'equip de simulació és la separació de rafinosa i dextrosa T6. Les dades d'aquesta separació provenen de fonts bibliogràfiques. (Zang i Wankat, 2002). L'SMB que se simula a la separació és un equip de vuit columnes agrupades en quatre zones (dues columnes per zona).

Dades de l'alimentació	
H dextrosa T6	0,23
H rafinosa	0,56
k_{eff} dextrosa T6 (cm/min)	0,001254
k_{eff} rafinosa (cm/min)	0,001032
ρ (g/cm ³)	1
μ (cm ² /min)	0,01
ε_T	0,45
d_p (cm)	0,0022
d_c (cm)	1,4
L_c (cm)	17,8125
V_m (cm)	8,7643
c_o dextrosa T6 (g/cm ³)	0,05
c_o rafinosa (g/cm ³)	0,05
Cabal zona I (cm ³ /min)	5,30
Cabal zona II (cm ³ /min)	4,09
Cabal zona III (cm ³ /min)	8,46
Cabal zona IV (cm ³ /min)	4,36
t_{sw} (min)	3,8625
Relació Desorbent/Alimentació	4,7

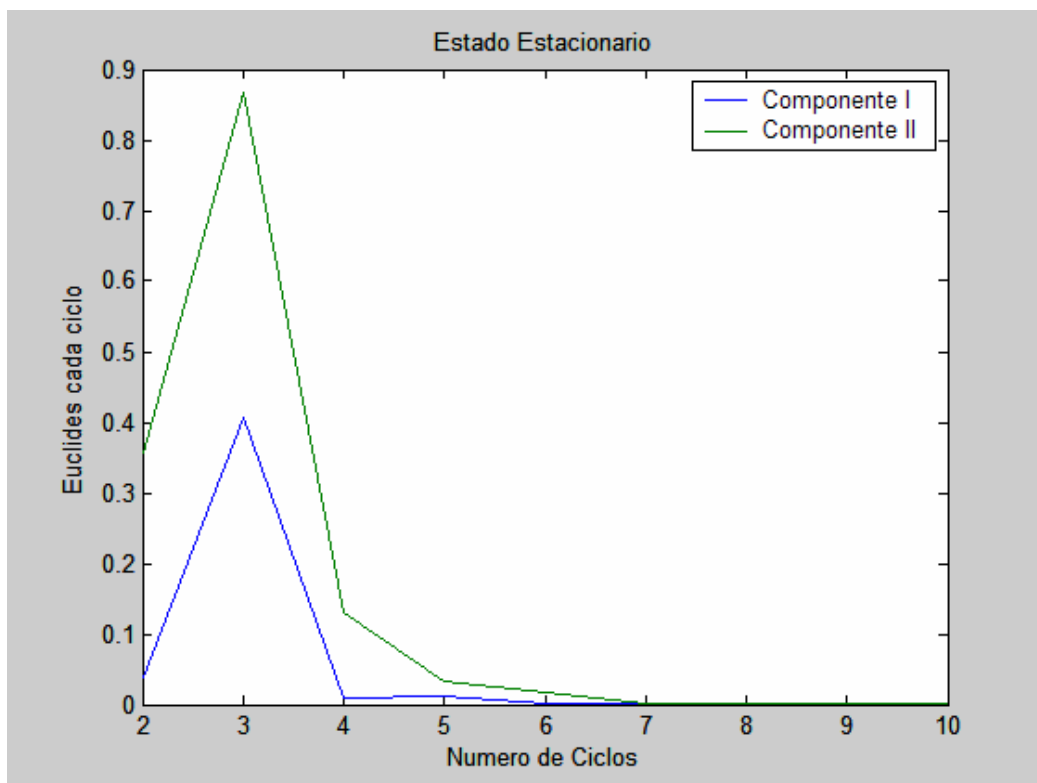
Taula 3.1: Paràmetres, i condicions d'operació, per a la separació d'una mescla rafinosa-dextrosa T6.

Al gràfic 3.1 s'hi pot apreciar el cromatograma simulat corresponent a la primera columna de la simulació realitzada per a 10 cicles d'operació essent el component I la rafinosa i el component II la dextrosa T6. Els primers pics són més petits degut a que inicialment el sistema encara no ha arribat a l'estat estacionari. A mesura que el procés avança, els pics augmenten fins a estabilitzar-se fent que el comportament de cada columna és igual.



Gràfic 3.1: Cromatograma de la separació de la mescla rafinosa-dextrosa T6.

Per tal de determinar el nombre de cicles que triga el sistema en arribar a l'estat estacionari, es presenta el gràfic d'Euclides. En aquest cas indica que el sistema arriba a l'estat estacionari a partir del cinquè cicle.



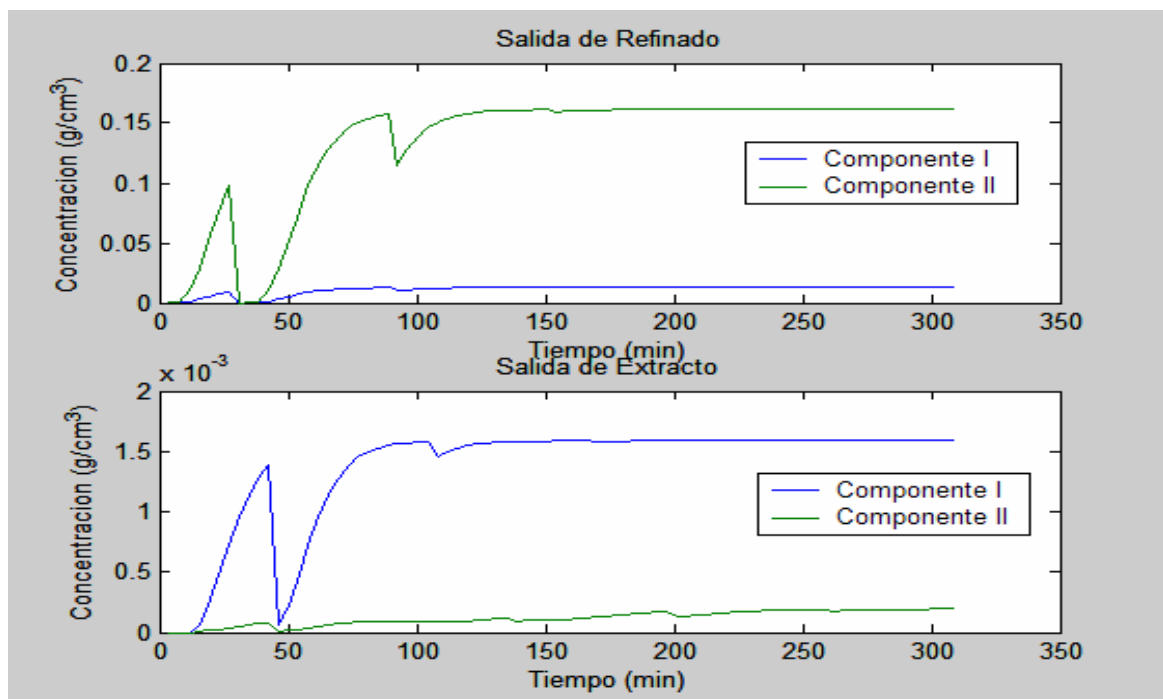
Gràfic 3.2: Gràfic d'Euclides per la mescla rafinosa-dextrosa T6.

A la taula 3.2 s'hi presenten els resultats de puresa a l'extracte i al refinat aconseguits en la simulació així com els bibliogràfics (Zang i Wankat, 2002). Com es pot observar la desviació de les pureses obtingudes respecte a la teòrica es troba entre un 1 i un 2%, de manera que es pot pensar que el càlcul numèric realitzat pel simulador s'aproxima suficientment a la realitat.

L'obtenció del producte pot apreciar-se al gràfic 3.3, on la rafinosa surt per l'extracte i la dextrosa T6 pel refinat.

	Teòrica	Calculada	Desviació
Puresa dextrosa T6 (%)	97,09	98,13	1,1%
Puresa rafinosa (%)	99,6	97,83	1,8%

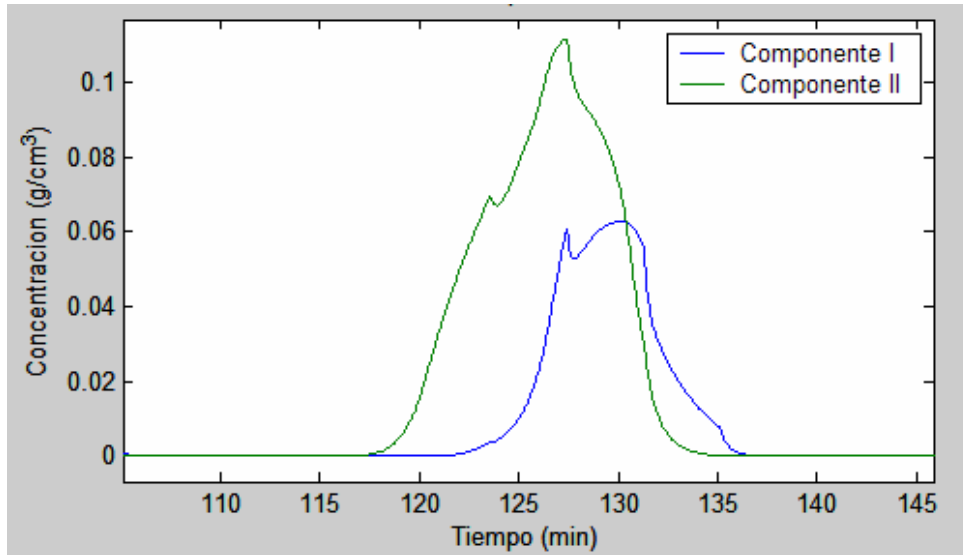
Taula 3.2: Puresa d'extracte i refinat a la separació de rafinosa-dextrosa T6.



Gràfic 3.3: Productes obtinguts per extracte i refinat. mescla rafinosa-dextrosa T6.

Els pics que s'observen al gràfic anterior reflexen que el sistema encara no ha arribat a l'estat estacionari.

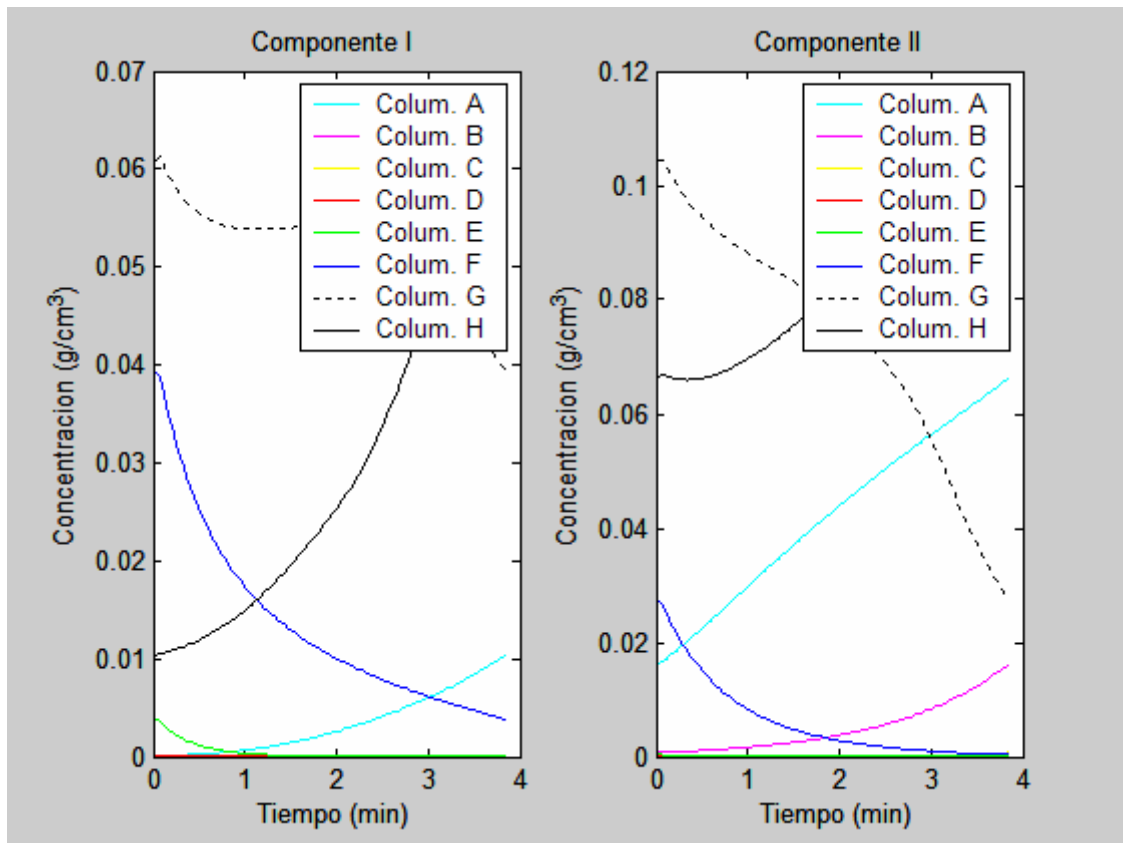
Si s'observa una ampliació del gràfic 3.1 (gràfic 3.4) ja en l'estat estacionari es pot comprovar que el component I és el més retingut i, per tant, l'últim a sortir mentre que el component II, el menys retingut surt per l'extracte.



Gràfic 3.4: Separació de rafinosa-dextrosa T6 en SMB.

Un altre dels avantatges que ofereix el simulador és que dóna l'oportunitat d'apreciar com és la sortida de cada component en cadascuna de les columnes quan es troben en estat estacionari i al final del cicle d'operació. Aquest gràfic permet determinar si el temps de canvi emprat en el procés és adient. Al final d'un cicle la sortida del refinat serà la de la columna A i la de l'extracte la de la columna E.

Al gràfic 3.5 es pot apreciar que en aquest cas el component II (dextrosa T6) és majoritari a la columna A, amb respecte al component I (rafinosa). Aquesta és majoritària a la sortida de la columna E. Això significa que el temps de canvi és l'adequat per a aconseguir la separació de forma completa.



Gràfic 3.5: Sortides de rafinosa i dextrosa T6 en cada columna per al final d'un cicle d'operació en estat estacionari.

3.1.2. Simulació de mescles formalment ternàries:

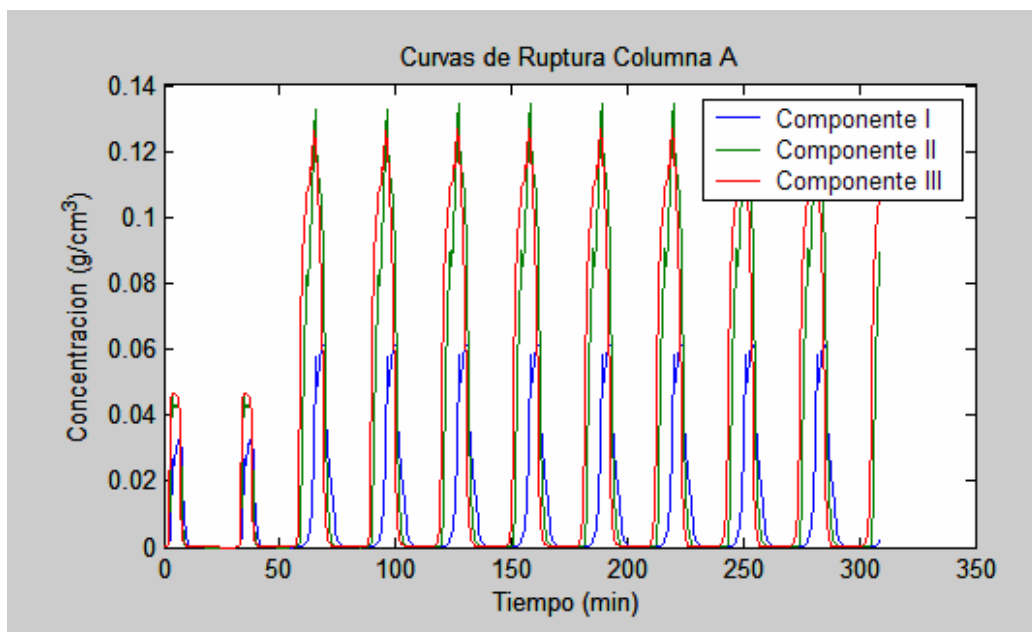
La separació de mescles ternàries en un sistema SMB ha de realitzar-se amb dos sistemes col·locats en sèrie. L'objectiu és obtenir un producte per una de les sortides i una mescla de dos components per l'altra. Les dades utilitzades per a la simulació provenen de fonts bibliogràfiques (Hur i Wankat, 2005), en les que es realitza la separació d'una mescla de tres components: dextrosa T9, dextrosa T6 i fructosa, mitjançant un sistema de dos SMB de vuit columnes en quatre zones cadascun (dues columnes per cada zona). En aquesta separació la sortida de l'extracte del primer SMB és fructosa pura i la de refinat una mescla de dextroses T6 i T9.

Dades de l'alimentació	
H dextrosa T9	0,13
H dextrosa T6	0,23
H fructosa	0,69
k_{eff} dextrosa T9 (cm/min)	0,000220
k_{eff} dextrosa T6 (cm/min)	0,001254
k_{eff} fructosa (cm/min)	0,001032
ρ (g/cm ³)	1
μ (cm ² /min)	0,01
ε_T	0,45
dp (cm)	0,0022
dc (cm)	1,4
Lc (cm)	17,8125
Vm (cm)	8,7643
c_o dextrosa T9 (g/cm ³)	0,05
c_o dextrosa T6 (g/cm ³)	0,05
c_o fructosa (g/cm ³)	0,05
t_{sw} (min)	3,8625
Primer SMB	
Cabal zona I (cm ³ /min)	5,53
Cabal zona II (cm ³ /min)	3,58
Cabal zona III (cm ³ /min)	6,31
Cabal zona IV (cm ³ /min)	4,20
Relació desorbent/alimentació	2,1
Segon SMB	
Cabal zona I (cm ³ /min)	3,89
Cabal zona II (cm ³ /min)	3,58
Cabal zona III (cm ³ /min)	4,75
Cabal zona IV (cm ³ /min)	3,77
Relació desorbent/alimentació	10

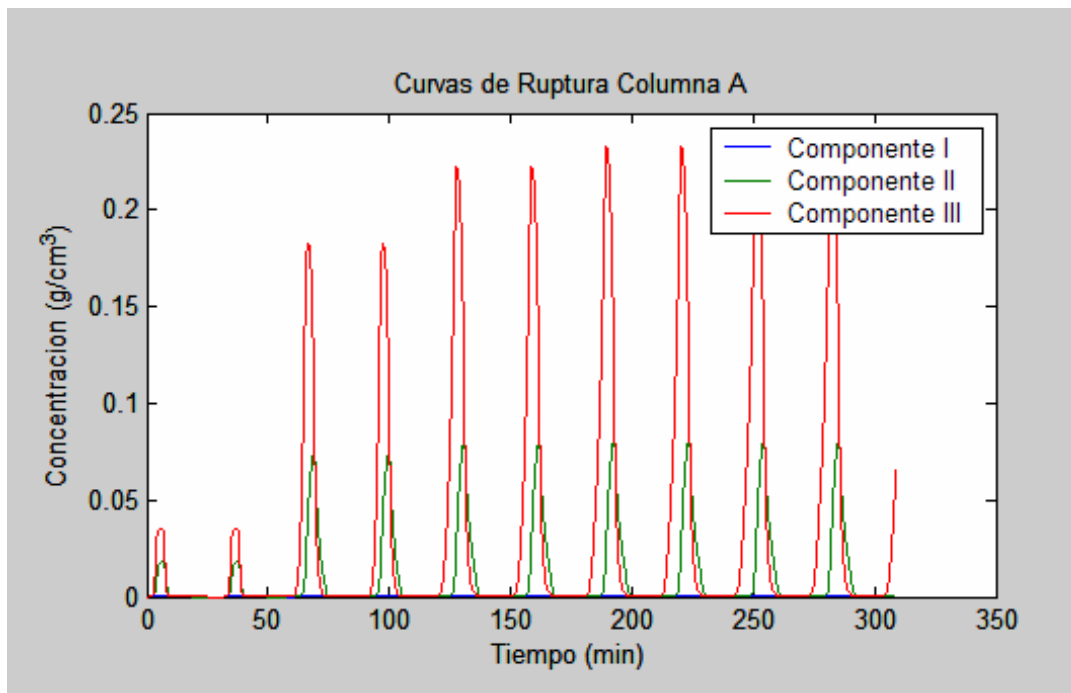
Taula 3.3: Paràmetres i condicions d'operació, per a la separació d'una mescla dextrosa T9-dextrosa T6-Fructosa.

Al gràfic 3.6 es pot apreciar el cromatograma corresponent a la primera columna de la simulació realitzada per a 10 cicles d'operació per al primer SMB, amb el component I la fructosa, el II la dextrosa T6 i el III la dextrosa T9. El cromatograma del segon SMB es mostra al gràfic 3.7, on els components s'identifiquen igual que al gràfic 3.6.

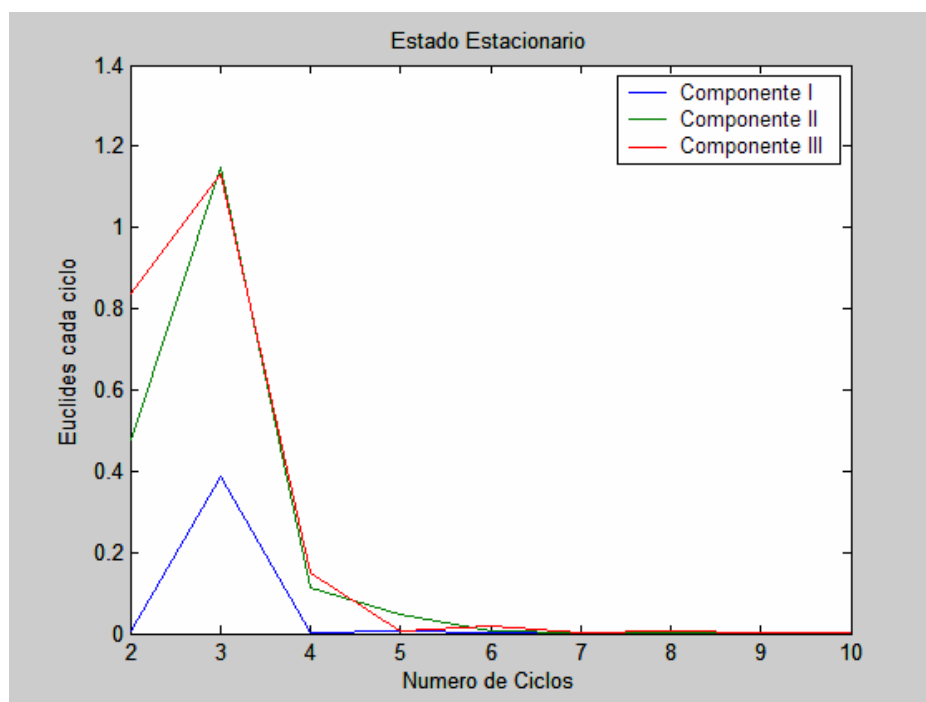
El número de cicles que necessita cada SMB per arribar a l'estat estacionari es presenta al gràfic d'Euclides (gràfics 3.8 i 3.9). El primer SMB hi arriba a partir del cinquè cicle i el segon SMB al vuitè.



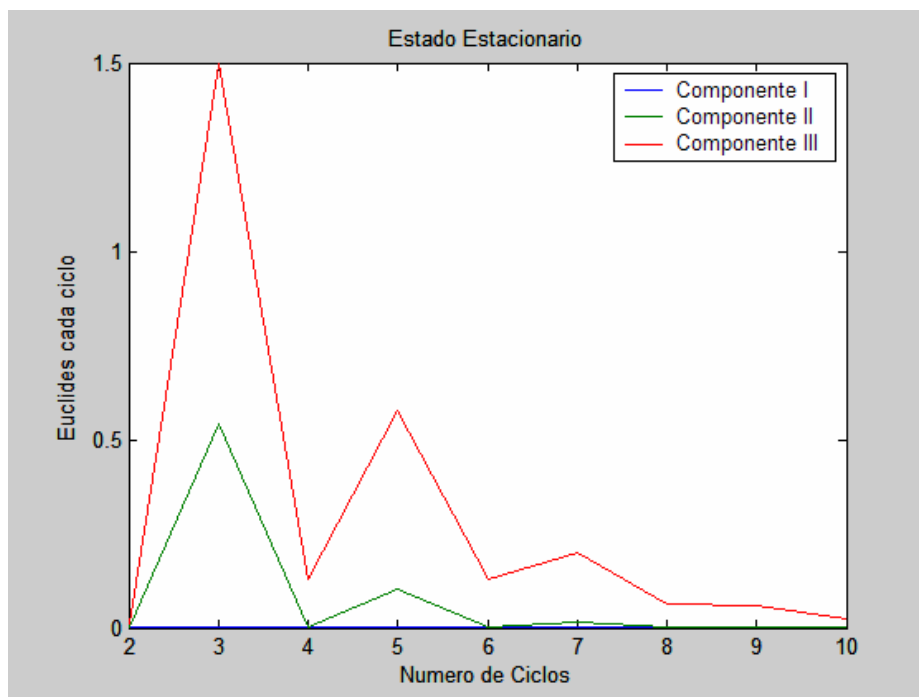
Gràfic 3.6: Cromatograma de separació en el primer SMB, mescla fructosa-dextrosa T6-dextrosa T9 (cas d'extracte pur).



Gràfic 3.7: Cromatograma de separació en el segon SMB, mescla resultant: dextrosa T6-dextrosa T9 (cas d'extracte pur).



Gràfic 3.8: Gràfic d'Euclides fructosa-dextrosa T6-dextrosa T9 al primer SMB (cas d'extracte pur).

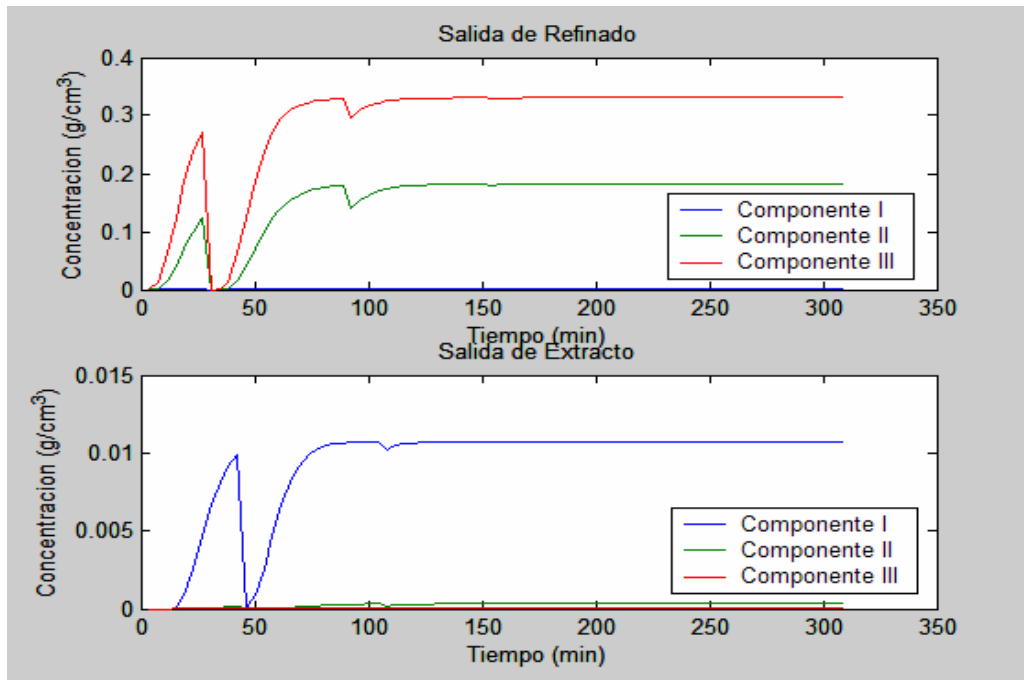


Gràfic 3.9: Gràfic d'Euclides mescla resultant dextrosa T6-dextrosa T9 al segon SMB (cas d'extracte pur).

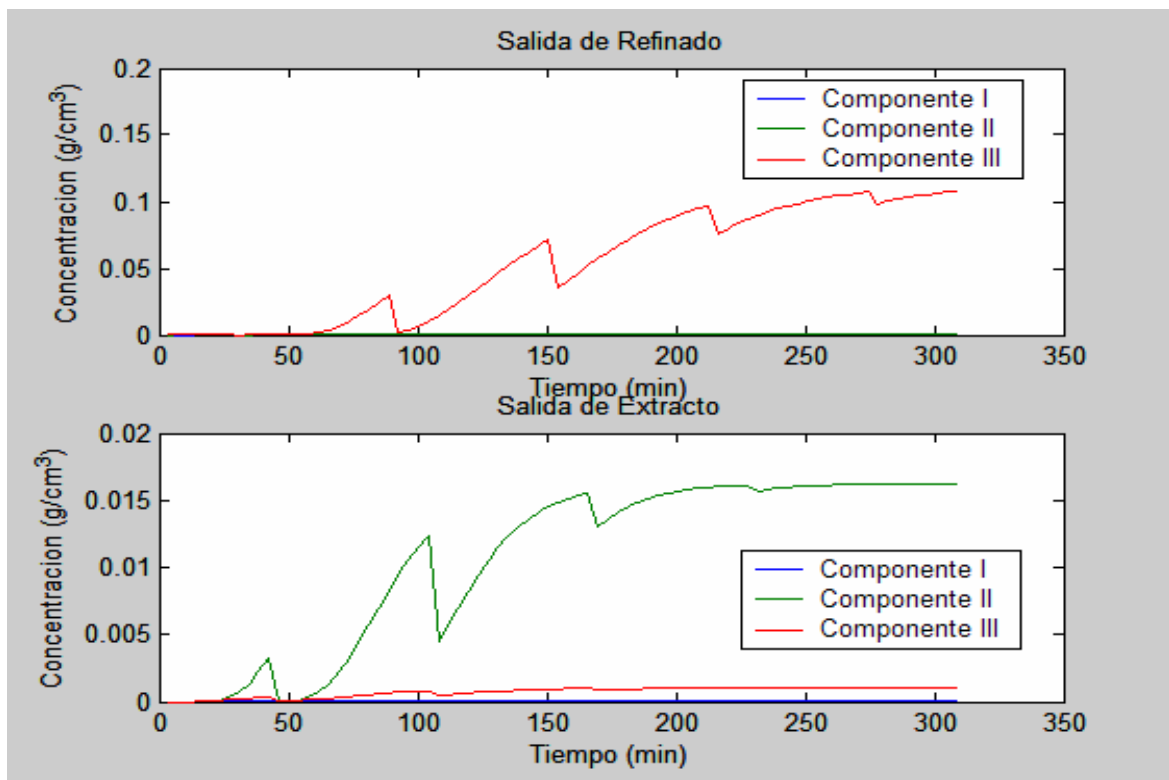
A la taula 3.4 s'hi presenten els resultats de puresa a extracte i refinat obtinguts de fonts bibliogràfiques (Hur i Wankat, 2005) i els aconseguits mitjançant la simulació. Com s'observa, la desviació de les pureses obtingudes en relació a la teòrica es troba entre 1 i 5%. L'obtenció de producte pot apreciar-se als gràfics 10 i 11, on el component I (fructosa) surt per l'extracte i els components II (dextrosa T6) i III (dextrosa T9) pel refinat al primer SMB, i la mescla resultant del primer se separa obtenint dextrosa T6 per l'extracte i dextrosa T9 pel refinat en el segon SMB.

	Teòrica	Calculada	Desviació
Puresa dextrosa T9 (%)	98,9	99,9	1%
Puresa dextrosa T6 (%)	97,6	93,2	4,7%
Puresa fructosa (%)	99,8	96,1	3,9%

Taula 3.4: Puresa dels productes obtinguts a la separació de fructosa, dextrosa T6 i dextrosa T9 en un sistema de dos SMB de 8 columnes cadascun.

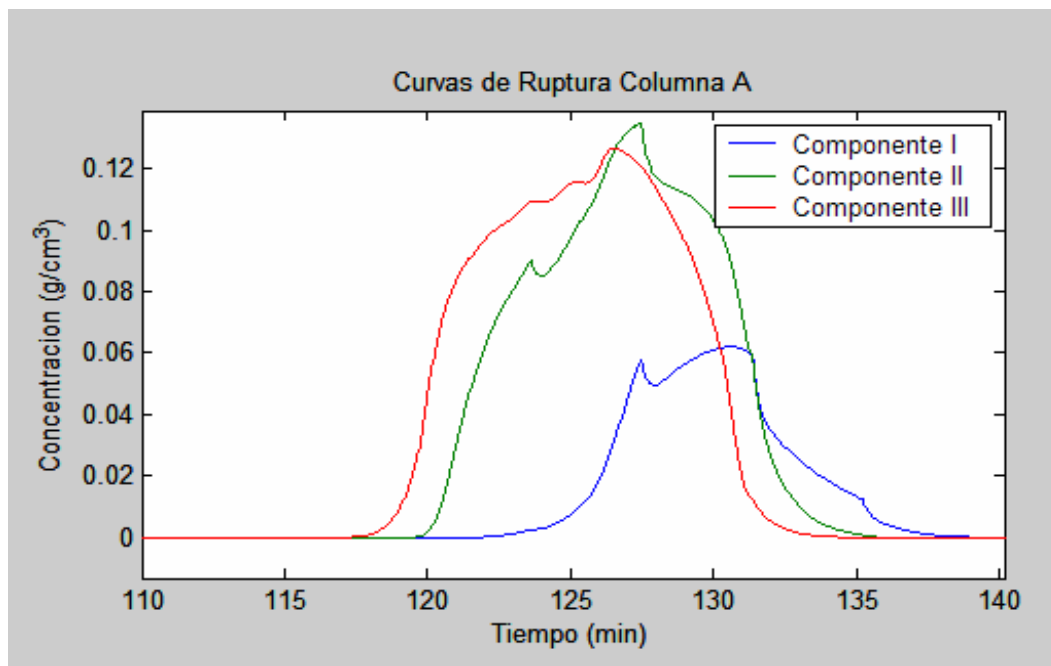


Gràfic 3.10: Productes obtinguts per extracte i refinat. Mescla fructosa, dextrosa T6, dextrosa T9 (primer SMB, cas d'extracte pur)

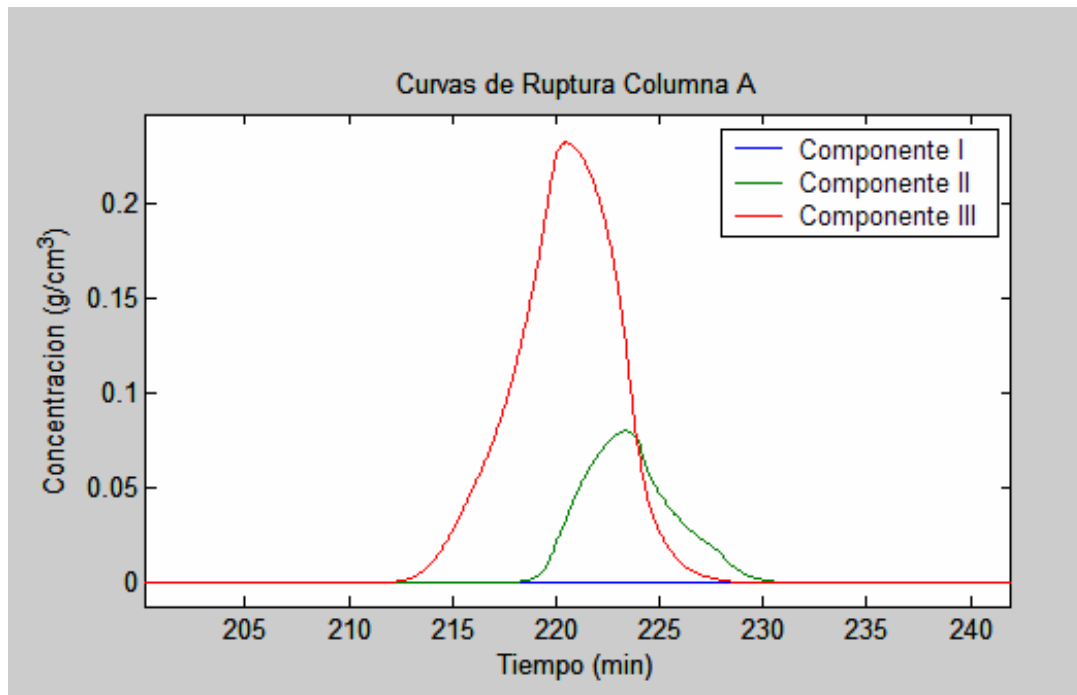


Gràfic 3.11: Productes obtinguts per extracte i refinat. Mescla dextrosa T6, dextrosa T9 (segon SMB, cas extracte pur)

Si s'observa una ampliació del gràfic 6 quan ja s'ha arribat a l'estat estacionari (gràfic 15), es pot comprovar que el component I és el més retingut, de manera que és l'últim en sortir i s'obté per l'extracte, mentre que els dos components restants s'aconsegueixen com una mescla pel refinat. De la mateixa manera en ampliar el cromatograma del segon SMB (gràfic 7), s'observa que el component que queda més retingut és la dextrosa T6 de manera que s'obtindria per la sortida de l'extracte i la dextrosa T9, pel refinat.



Gràfic 3.12: Separació de fructosa, dextrosa T6 i dextrosa T9 (primer SMB, cas d'extracte pur).



Gràfic 3.13: Separació de dextrosa T6 i dextrosa T9 (segon SMB, cas d'extracte pur).

3.2. Disseny de l'equip de separació

3.2.1. Diagrama de l'equip de separació.

A la següent figura es mostra el diagrama de l'equip de separació:

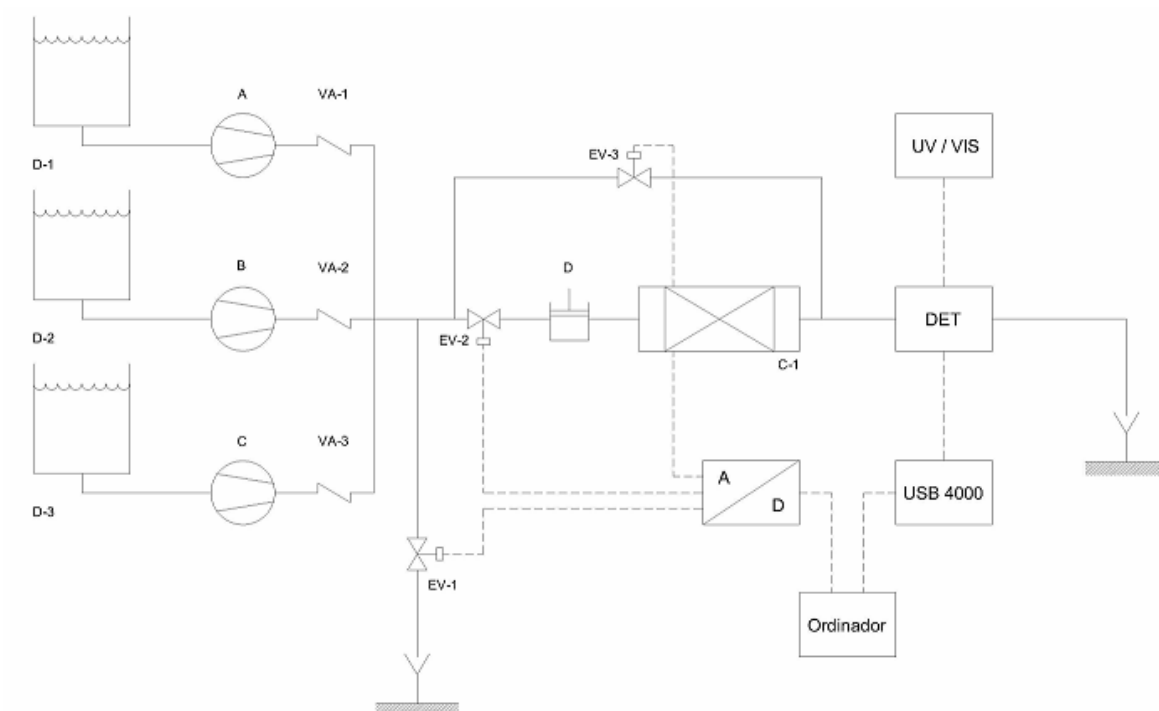


Figura 3.1: Esquema de l'equip de separació

El sistema de separació estudiat haurà de poder ser aplicat a una àmplia gama de processos, de manera que haurà de treballar amb una gran varietat de substàncies químiques. A fi de garantir que per l'interior del sistema hi podrà circular gairebé qualsevol substància, el material amb el que s'han construït els tubs i les connexions és PTFE.

Com que el PTFE és un material que té una certa rigidesa, els tubs de les bombes peristàltiques han de ser d'un altre material. D'entre tots els materials possibles s'ha triat el neoprè perquè és el que presenta una major resistència a dissolvents.

Material	Característiques	Temperatura màxima (°C)	Color
Butil	Útil quan el neoprè no és adequat.	100	Negre.
Farmed®	Llarga durada, grau mèdico-farmacèutic, altes pressions.	135	Beix.
Fluoran®	Adequat per àcids i dissolvents no acetònics, durada mitjana.	204	Negre.
Neoprè®	Resistent a dissolvents i gasolines.	100	Negre.
Noprè F®	Adequat per àcids i càustics, grau alimentari.	135	Beix.
Noprè G®	Adequat per àcids i càustics, grau alimentari, usos industrials.	135	Negre.
Silicona	Durada mitjana, grau alimentari i mèdic, versàtil.	140	Translúcid.
Tygon L®	Total resistència a inorgànics, llarga durada, grau alimentari.	74	Translúcid cristal·lí.
Tygon F-4040®	Adequat per gasolines, olis calents, querosè, olis i glicols.	74	Groc.
Vitó®	Adequat per àcids i dissolvents no acetònics.	300	Negre

Taula 3.5: Característiques dels materials de què poden estar fets els tubs de les bombes peristàltiques segons dades del fabricant.

L'equip està format pels següents elements

- A, B, C: 3 bombes peristàltiques de cabal variable.
- D: bomba de pistó per HPLC.
- EV-1, EV-2, EV-3: 3 electrovàlvules tipus solenoide de dues posicions.
- C-1: columna cromatogràfica per LPLC.
- DET: espectrofotòmetre amb connexió USB a l'ordinador.
- UV/VIS: font de llum ultraviolat i visible amb connexió de fibra òptica per transmissió del feix de llum a l'espectrofotòmetre.

La cel·la de mesura de l'espectrofotòmetre és de PTFE i té forma de "z". El camí òptic és de 10mm. El diàmetre del tub de la cel·la és de 1/16 de polzada.

La bomba C injecta la fase mòbil, mentre que les altres dues bombes (A i B) injecten les substàncies a separar. D'aquesta manera, és possible separar qualsevol mescla binària, alimentant una mescla de les bombes A i B.

La vàlvula 3 permet *by-passar* la columna podent així mesurar la concentració màxima injectada obtenint l'espectre de les substàncies pures, netejar el sistema o determinar l'espectre de l'eluent.

La vàlvula 4, de purga, s'obre al principi de la separació per afavorir l'eliminació de l'aire que hagin pogut quedar a l'interior del sistema. La vàlvula no es tanca fins que s'han eliminat totes les bombolles assegurant així la correcta mescla dels tres cabals.

L'eliminació de les bombolles, s'ha aconseguit en gran mesura, gràcies a la introducció al sistema d'una bomba de pistó que aporti més pressió al fluid aconseguint així eliminar l'aire més ràpidament i superar la pèrdua de càrrega que suposa el rebliment de la columna.

Per tal de minimitzar el temps i els volums morts, els tubs han de tenir el menor diàmetre possible. El diàmetre dels tubs utilitzats és 1/8 de polzada. Tot i això,

en el tram que va des dels dipòsits fins a la primera electrovàlvula s'han utilitzat tubs d'1/4 de polzada.

Les connexions entre els tubs s'han fet amb connectors de PTFE en forma de T d'1/8 de polzada de diàmetre intern. La connexió entre els tubs que surten de les bombes A,B i C, abans de la sortida de purga, s'ha fet amb una connexió en forma de creu amb un diàmetre intern d'1/4 de polzada.

3.2.2. Especificacions dels components de l'equip.

L'equip de separació d'una sola columna ha de ser perfectament operatiu en mode discontinu i ha de poder dur a terme separacions de components operant en mode continu, gestionat pel programa de Labview[®].

Els principals components del sistema són:

Sistema d'alimentació de substàncies: format per tantes bombes peristàltiques com components hi ha al sistema més una bomba extra per vehicular la fase mòbil.

- Marca: DINKO Instruments
- Model: D-25V 0-10V , capçal 45-3r, 230V/ 50-60Hz
- Accessoris: Tubos flexibles de Neoprè per assegurar-ne la compatibilitat amb la majoria de substàncies químiques.

Vàlvules antiretorn: una a la sortida de cadascuna de les bombes d'alimentació. El material és PFA per assegurar-ne la compatibilitat amb el major nombre de substàncies.

- Marca: EM-TECHNIK. GMBH
- Model: PFA DN 3 g1/4"4

Bomba de pistó: encarregada de subministrar més pressió al fluid. Situada a l'entrada de la columna per superar la pèrdua de càrrega deguda al rebliment.

- Marca: COLE-PARMER, SSI Laballiance

- Model: Series I amb capçal de PEEK.
- Marge de treball d'entre 0,01 ml i 10 ml amb una pressió màxima de 750 psia.

Columna d'operació: columna cromatogràfica que pot ser empaquetada amb diferents rebliments segons la separació que s'hagi de dur a terme. La columna és de la marca Kontes, de vidre amb els capçals en PTFE. Té una longitud de 15 cm i un diàmetre intern de 1 cm.

Electrovàlvules: existeixen tres electrovàlvules obert/tancat encarregades de permetre la purga del sistema o de fer passar el fluid a través de la columna.

- Marca: NReserach Corporated
- Model: HP648T01I 24 VDC 100 PSI

Detector: el sistema de detecció està format per un espectrofotòmetre que pot treballar en ultraviolat i visible.

- Marca: Ocean Optics inc.
- Model: USB4000-UV-VIS Spectrometer.
- Cel·la flux de 10 mm de longitud òptica en forma de z i de PTFE.
- Font de llum model Micropack DT-Mini-2-GS amb làmpada de deuteri i làmpada halògena donant un marge de treball de 210 nm a 800 nm.

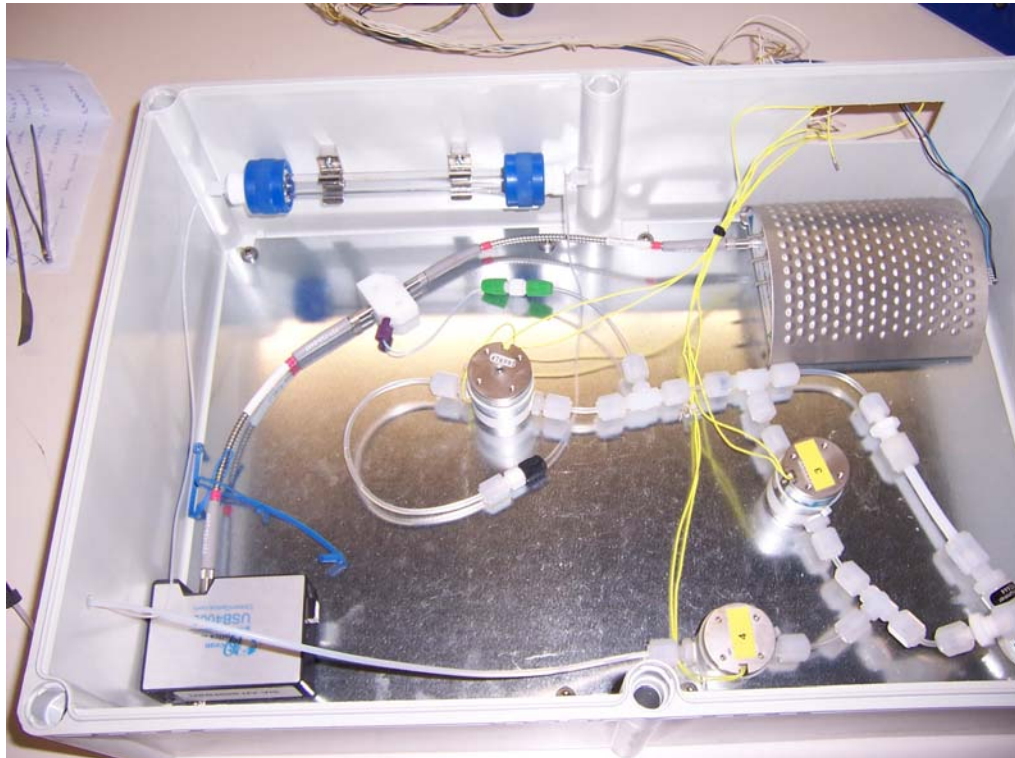


Figura 3.2: Columna, espectrofotòmetre, electrovàlvules i font de llum de l'equip de separació.

3.2.3. Interfície de control del sistema i d'adquisició de dades:

La interfície de control i d'adquisició de dades ha de ser fiable i fàcilment utilitzable. FieldPoint® de National Instruments és un instrument que permet la interacció entre l'ordinador i el sistema de manera ràpida, simple i eficaç. Aquesta interacció es realitza a través d'una sèrie de mòduls units entre ells i connectats a l'ordinador. El seu funcionament es basa en entrades analògiques per a la lectura de les dades i sortides analògiques i digitals per a les ordres que s'han d'enviar al sistema.

FP-1000: és la interfície dels mòduls pel sistema de FieldPoint I/O. És el mòdul que serveix per connectar tot el sistema del FieldPoint a l'ordinador mitjançant una connexió RS-232 o RS-485.

FP-DO-400: dona canals de sortida digitals I/O. Són els canals que s'utilitzaran per controlar les vàlvules i l'espectrofotòmetre.

FP-AI-110: consisteix en entrades analògiques pel sistema de FieldPoint I/O.

FP-AO-200: consisteix en sortides analògiques de voltatge o de corrent programable. En el cas estudiat s'utilitza per regular el cabal de les bombes peristàltiques.

L'espectrofotòmetre no es comunica amb l'ordinador a través de FieldPoint[®] sinó que ho fa directament amb l'ordinador a través d'un port USB.

Els mòduls, que ja existien al laboratori PQAT utilitzant-se per a la gestió d'un mini-calorímetre (Sales, 2002), estaven col·locats en sèrie sobre un suport a l'interior d'una caixa aïllant. Aquesta disposició ha estat conservada.

Cada mòdul de FieldPoint[®] disposa de 8 canals a través dels quals és possible d'establir una connexió amb l'ordinador que regeix el sistema. Cadascun d'aquests canals està constituït de quatre connectors destinats a una funció específica: lectura de voltatge, lectura o regulació de la intensitat, regulació del voltatge o connexió a terra.

A la caixa que conté els mòduls de FieldPoint[®] hi ha vuit connectors de 16 pins cadascun. Cada connector suporta quatre canals del mòdul.



Figura 3.3: Mòduls de FieldPoint® i caixa de suport.

En l'aparell estudiat, el mòdul FP-DO-400 envia el senyal digital a les electrovàlvules i a l'espectrofotòmetre, mentre les bombes són controlades pel comandament analògic del mòdul FP-AO-200, al mateix temps connectat al mòdul FP-AI-100 de qui rep el senyal.

Tots ells estan comunicats amb el mòdul FP-1000 que està connectat amb l'ordinador amb un cable RS-232.

Connexions elèctriques

El sistema està format per diferents aparells cadascun dels quals necessita la seva pròpia font d'alimentació elèctrica.

L'alimentació per al FieldPoint® necessita un marge variable de 0 a 15 Volts; el transformador pot subministrar un màxim de 13.8 Volts. Per tant, a la sortida del FieldPoint només hi ha disponibles 13.8 V.

El mòdul FP-AO-200 envia un senyal analògic que varia en un marge de 0 a 20mA, que són utilitzats per variar la velocitat de gir de les bombes.

La dificultat es presenta a les vàlvules i a les làmpades de l'espectrofotòmetre. Totes elles estan alimentades per fonts pròpies que canvien el seu estat (obertancat, encès-apagat) gràcies al senyal enviat des del mòdul FP-DO-400. Aquest mòdul però envia 13,8 Volts, excessius respecte els 5 Volts màxims que poden suportar els aparells.

Ha estat necessari idear un sistema que redueixi el voltatge i que en absència de senyal de FieldPoint envii 0 Volts, per evitar que els aparells es cremin per culpa de voltatges residuals. Per això s'han utilitzats relés ceràmics que actuen com interruptors sobre dos circuits un a 5 Volts i un altre a 0 Volts. Els relés s'han muntat sobre una placa i a cadascun d'ells li correspon un diode "led" per verificar el pas de corrent pel canal considerat (Donatti, 2007).

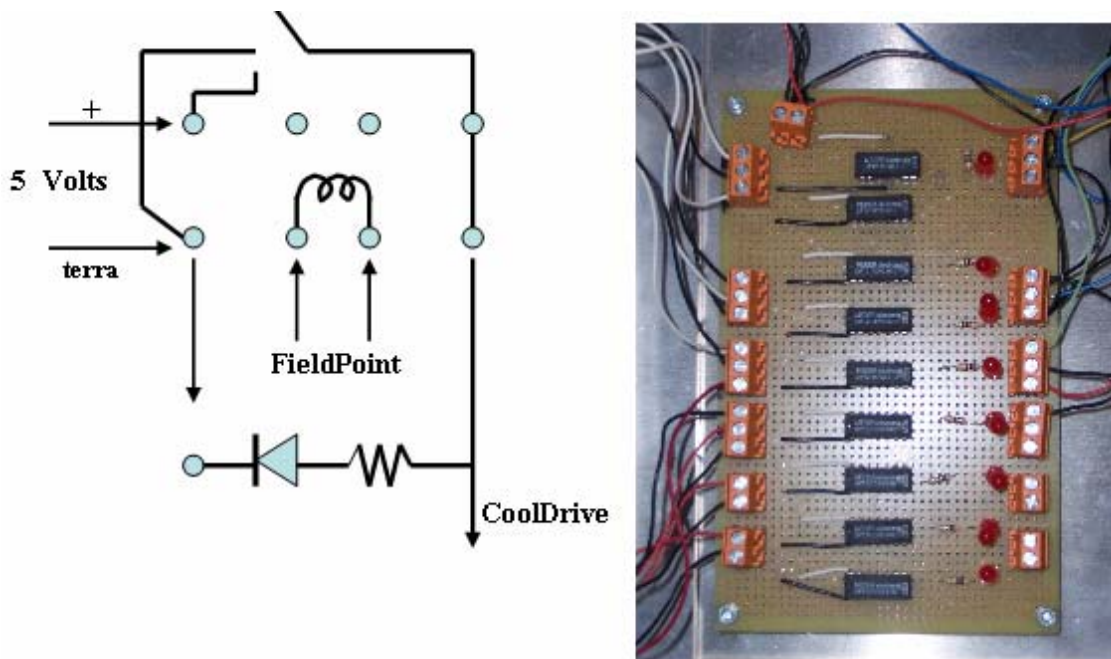


Figura 3.4: Placa de relés. Esquema i fotografia

A més, les vàlvules funcionen amb una alimentació de 24 Volts però aquest voltatge és massa elevat per un període de treball superior al minut ja que es corre el risc de que la vàlvula se sobrecarregui arribant-la a cremar.

S'ha incorporat un circuit que permet accionar les vàlvules a 24 Volts però un cop accionades el voltatge al que treballen es redueix a un terç del necessari; les vàlvules es mantenen obertes amb un voltatge de 8 Volts evitant així el risc de que es cremin. Aquest circuit, anomenat CoolDrive, de NResearch, consisteix en 5 canals que permeten que les vàlvules funcionin independentment consumint només 8V. Per tal de funcionar, aquest circuit es comanda des de FieldPoint® amb senyals digitals de 5V.

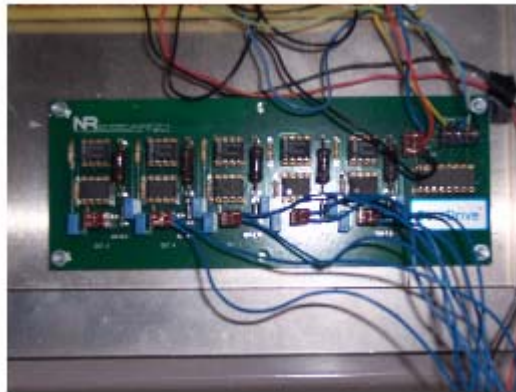


Figura 3.5: Circuit comercial CoolDrive de NResearch.

Així, es disposa d'una altra caixa de material aïllant del mateix tipus que la utilitzada pels mòduls de FieldPoint® que conté els dos circuits: el dels relés i el CoolDrive.

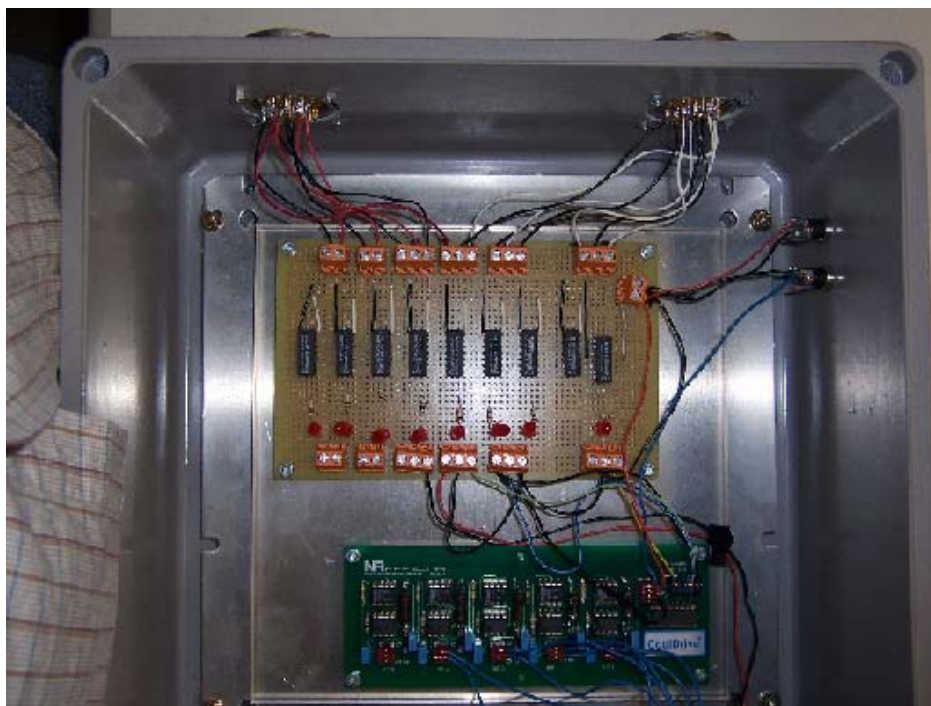


Figura 3.6: Circuit de relés i CoolDrive en caixa de suport.

A l'entrada de la caixa del FieldPoint hi arriben els 8 canals de FP-DO-400 que envien 13.8 Volts per alimentar les bombes i dues alimentacions de 5 i 24 Volts respectivament. La línia dels 24 Volts va directament al CoolDrive i serveix per accionar inicialment les vàlvules. La línia de 5 Volts fa funcionar el CoolDrive, passant primer pel circuit dels relés.

A la sortida de la caixa hi ha 8 canals disponibles, quatre directes a les vàlvules, un que acciona les làmpades i tres de lliures per a futures aplicacions (Donatti, 2007).

3.3. Programa de control.

L'eina de treball que s'usa per a realitzar tot el programa és el programa Labview® (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) versió 8.0 de la companyia National Instruments. Labview® és un programa de desenvolupament d'entorns (*program development enviroment*) basat en la programació gràfica per tal de crear programes en forma de diagrames de bloc. Labview és un sistema de programació general, modular i jeràrquic (*general-purpose programing system*) amb una extensa llibreria de funcions per qualsevol feina de programació. A més inclou llibreries específiques per l'adquisició de dades i el control d'instruments en sèrie (*serial instrument control*), anàlisi, representació i emmagatzematge de dades experimentals. Labview® també inclou tota una sèrie d'eines convencionals a l'hora de programar.

És un programa que dona flexibilitat, un funcionament i un rendiment d'un llenguatge de programació potent sense tenir associats la dificultat i la complexitat.

El programa desenvolupat està dividit en tres mòduls principals: neteja del sistema, primer cicle del SMB i posteriors cicles de SMB. A més, cada mòdul té altres subprogrames incorporats.

En el moment de ser inicialitzat, el programa necessita obrir l'arxiu on es troba la configuració del Field Point. A continuació, ja s'entra en la seqüència "flat sequence" que conté tot el programa.

3.3.1. Mòdul de Neteja

Està formada per un subprograma que té com a finalitat fer passar fase mòbil per tot el sistema per tal de netejar-lo. Aquesta part del programa està formada pels següents tres subprogrames:

Inicialització de vectors i paràmetres

En aquesta part s'inicialitzen els vectors i les constants del detector. Les dades s'emmagatzemen en una sèrie de vectors que s'inicialitzen a zero.

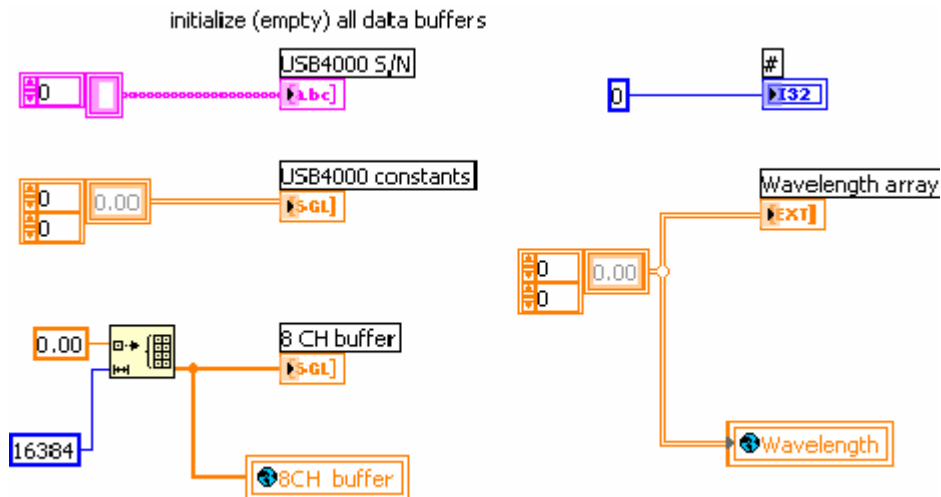
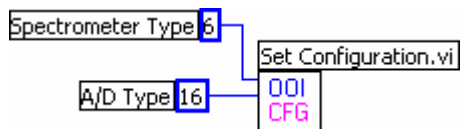


Figura 3.7: Inicialització dels vectors.

Detecció i configuració de l'espectrofotòmetre

A continuació s'executa el programa d'iniciació del detector que ha subministrat el fabricant. Primer es reconeix l'espectrofotòmetre.



Després es crea el vector de longituds d'ona:

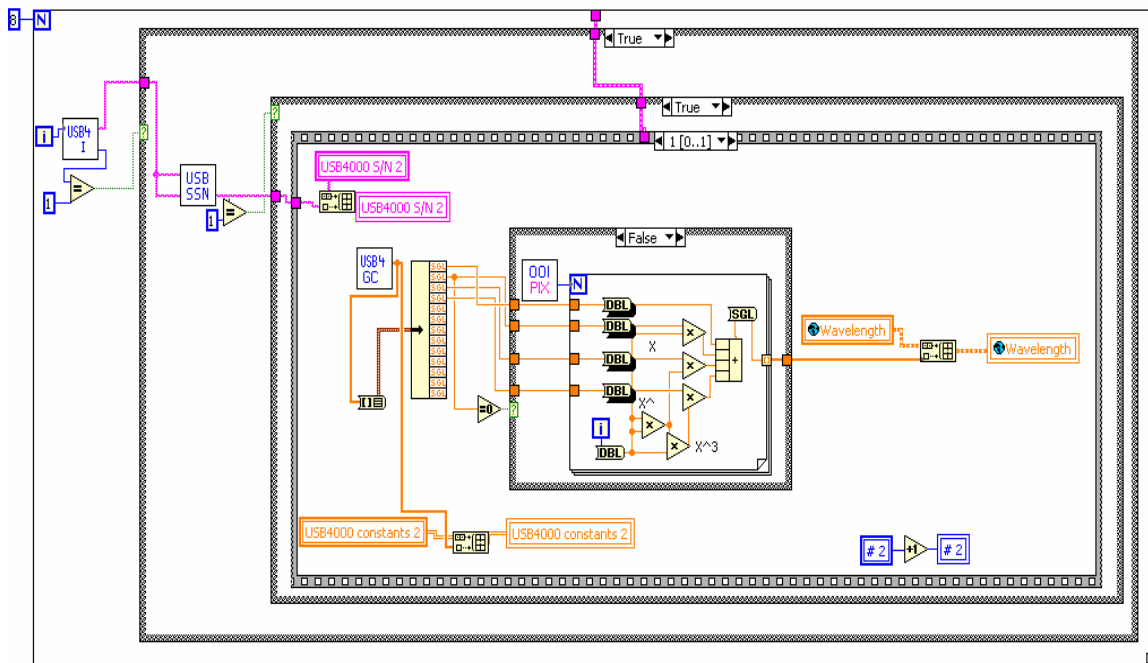


Figura 3.8: Codi dels paràmetres de l'espectrofotòmetre

El cable de connexió rosa que surt del USB4, inicia diverses constants que caracteritzen la presa de mostres que realitzarà l'espectrofotòmetre. Les més importants són:

- “*Sample frequency*” : és la freqüència d’adquisició de dades en $m \cdot s^{-1}$.
- “*Boxcar smothing width*”: un atenuador del soroll del senyal.
- “*Samples to average*”: nombre de mostres que promitjarà abans de presentar un resultat.

A continuació el programa busca el port on l'espectrofotòmetre esta connectat. Es fa a partir de la següent estructura:

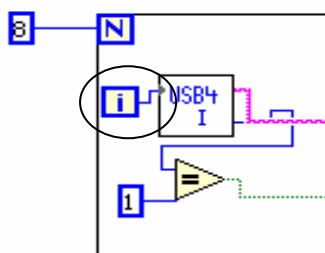
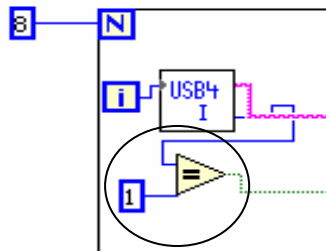


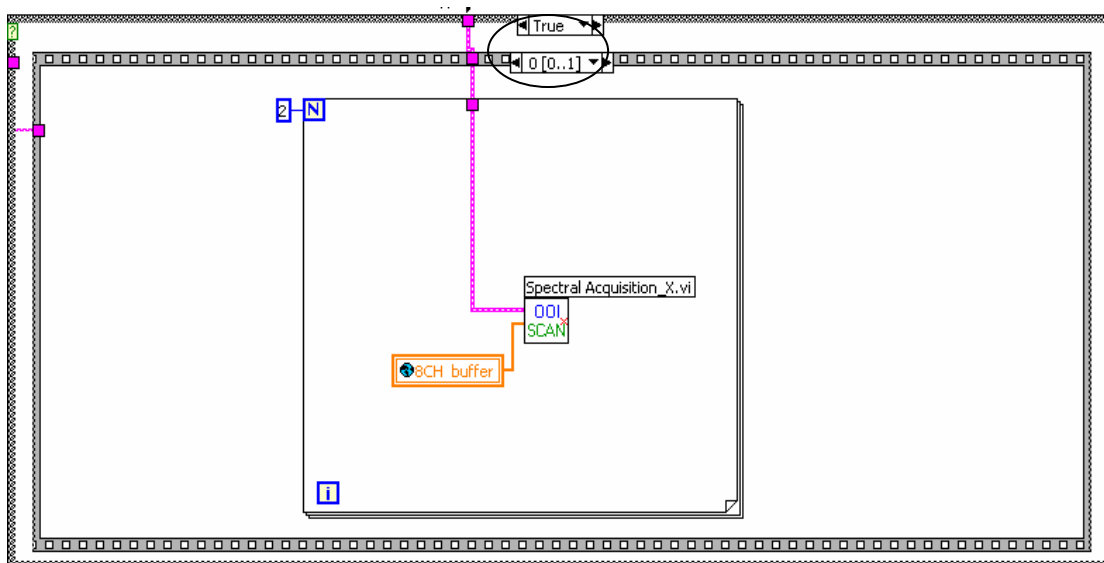
Figura 3.9: Estructura que troba el port de l'espectrofotòmetre

Es tracta d'un bucle "for" que es realitza vuit vegades (tantes com ports pot arribar a tenir l'ordinador). Torna dos valors: el primer (cable rosa) és el número de sèrie de l'espectrofotòmetre i el segon (cable blau) serà 1 si el reconeix en aquell port i 0 si no ho fa.

El següent pas es comprovar si el número de sèrie de l'espectrofotòmetre correspon amb el que el programa té emmagatzemat pel procés.



Si és així, el bucle s'executarà. Dins d'aquest hi ha una "stacked sequence": En la primera part (la marcada amb un 0) es dona una primera senyal per definir en quin "buffer" s'emmagatzemaran les dades. A la segona part (marcada amb un 1), hi entren el número de sèrie i les constants de l'espectrofotòmetre que defineixen el vector longituds d'ona. Aquest vector, serà utilitzat en els vectors de zeros (*dark*) i de referència (*reference*) i el senyal de mostra.



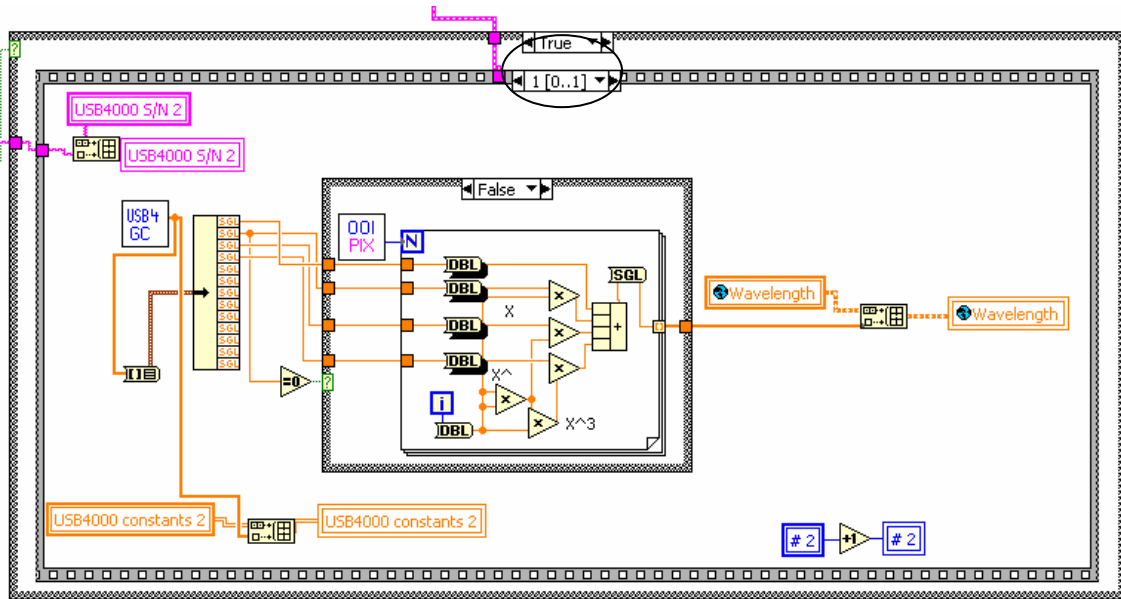


Figura 3.10: Stacked sequence d'inicialització de l'espectrofotòmetre

Per crear el vector de longituds d'ona s'han d'afegir termes sobre els ja existents. Per això, cal distingir entre els mòduls que proporcionen dades (amb un marge fosc) i els que emmagatzemen dades (sense marge).

Creació dels vectors "dark" i "reference"

En aquesta part del programa s'inicialitzen a zero els vectors de zeros (*Dark*) que correspon al soroll de fons de l'espectrofotòmetre i de referència (*Reference*) el senyal de la fase mòbil pura. Els vectors tenen la mateixa longitud que el vector de longituds d'ona.

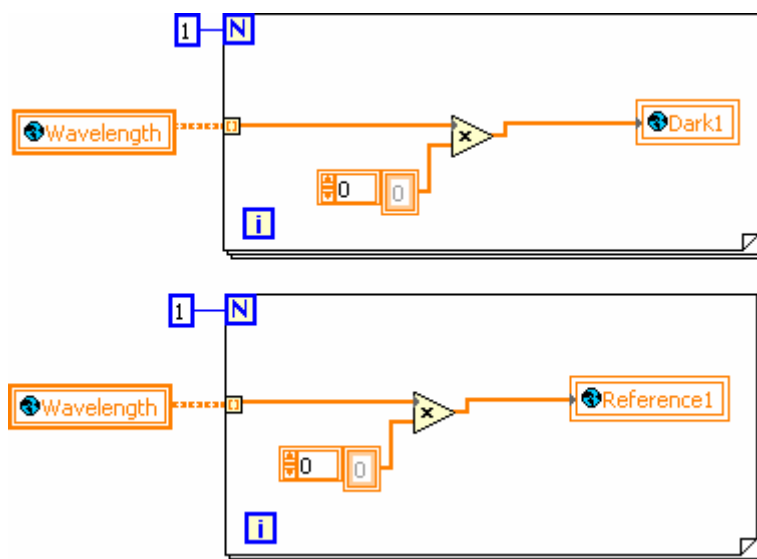


Figura 3.11: Estructura per inicialitzar els vectors *Dark* i *Reference*

El següent conjunt d'instruccions tenen com objectiu definir el “dark” i el “reference”. Aquests vectors defineixen senyals que no són pròpiament de la substància que s'estudia i per tant s'hauran de restar al senyal d'adsorbència que es llegeix.

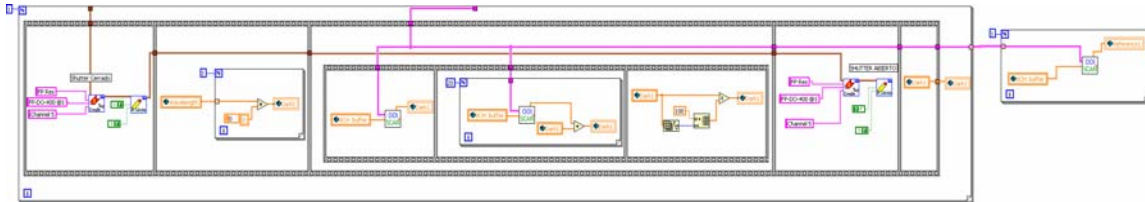


Figura 3.12: Estructura per a llegir la senyal d'absorbència

El “dark” es llegeix mantenint l'espectrofotòmetre apagat per això, existeix una “flat sequence” que s'encarrega d'apagar les làmpades ultravioleta i visible, captura el senyal i torna a encendre-les.

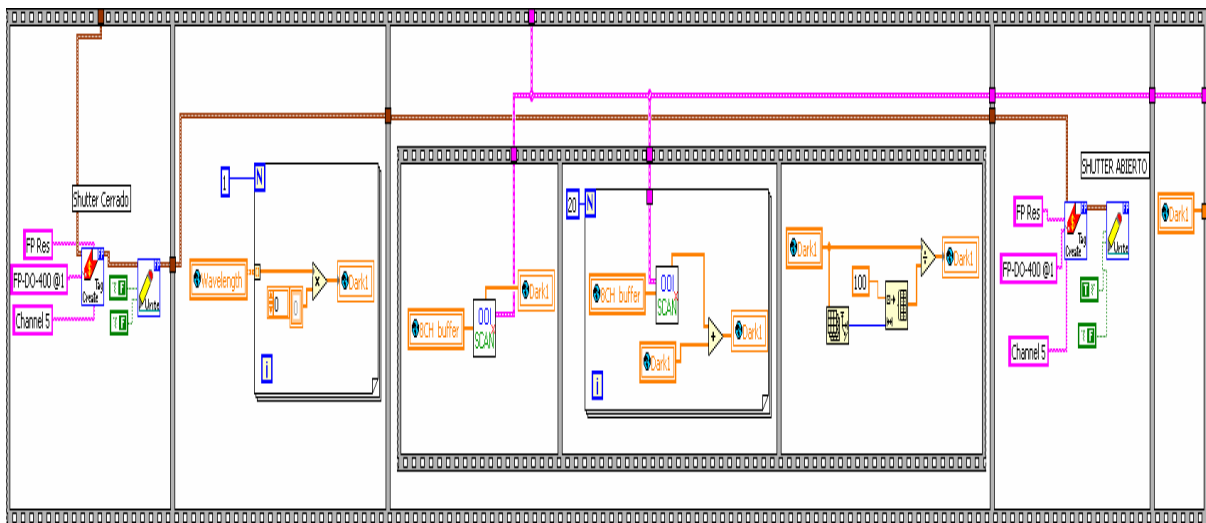


Figura 3.13: Estructura per a captar i emmagatzemar la senyal “dark”

El control que serveix per apagar i obrir les làmpades és el “shutter” del detector. Aquest s'encén i s'apaga a través del subprograma:

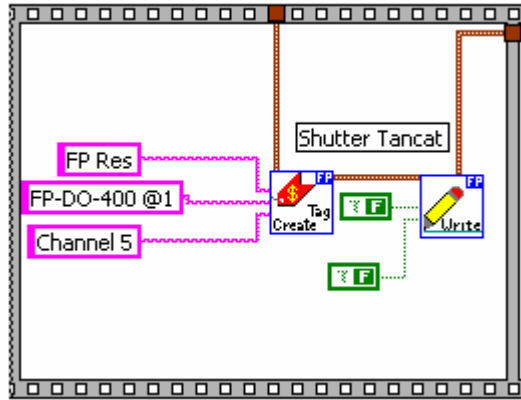


Figura 3.14: Control del "shutter"

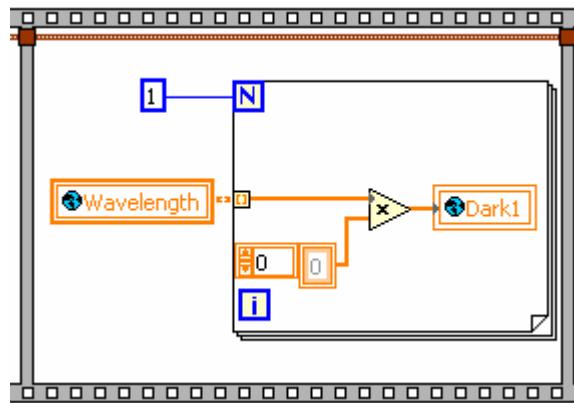


Figura 3.15: Inicialització del "dark"

Acte següent, s'executa una "sub-flat sequence", dins d'aquest procediment, que agafa diferents senyals de "dark" i en fa una mitjana per reduir el soroll.

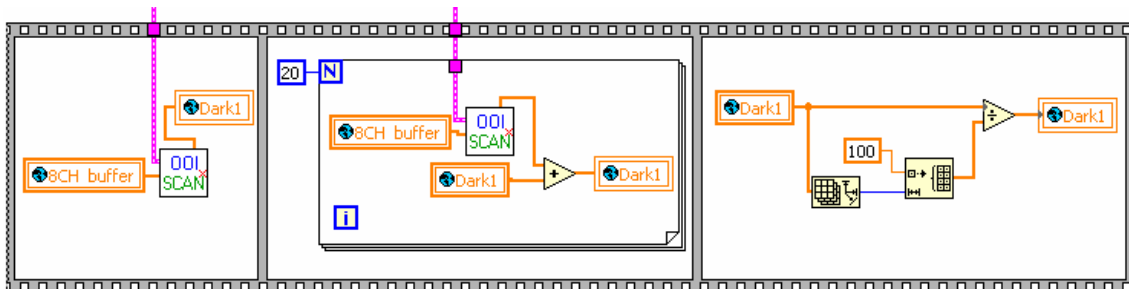


Figura 3.16: Estructura per disminuir soroll en la presa de dades de "dark"

Tal i com es pot veure en la figura, la parcel·la esquerra porta a terme la primera mesura del "dark". Es necessita agafar una primera mostra per poder

establir un valor inicial sobre el que es vagin sumant les següents adquisicions de dades. És per això que en la segona parcel·la s'anirà sumant el número de mesura de mostres que es creguin oportunes per fer la mesura. Aquest número es determina com el número d'iteracions que el "cicle for" ha de realitzar. D'aquesta manera s'obtenen 100 vectors "dark" sumats que s'han d'escalar.

Un cop s'obté el senyal "dark", es torna a encendre el "shutter". El senyal que s'ha obtingut s'emmagatzema com a variable "Dark1" de manera que podrà ser utilitzat en qualsevol punt del programa.

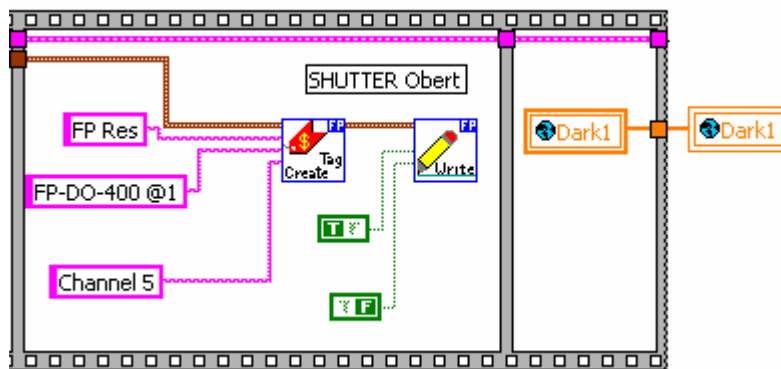


Figura 3.17: Codi per encendre el shutter i emmagatzemar la variable "Dark1"

Per tal de crear el vector "reference" cal únicament emmagatzemar el senyal que proporciona el detector quan pel sistema només hi passa fase mòbil.

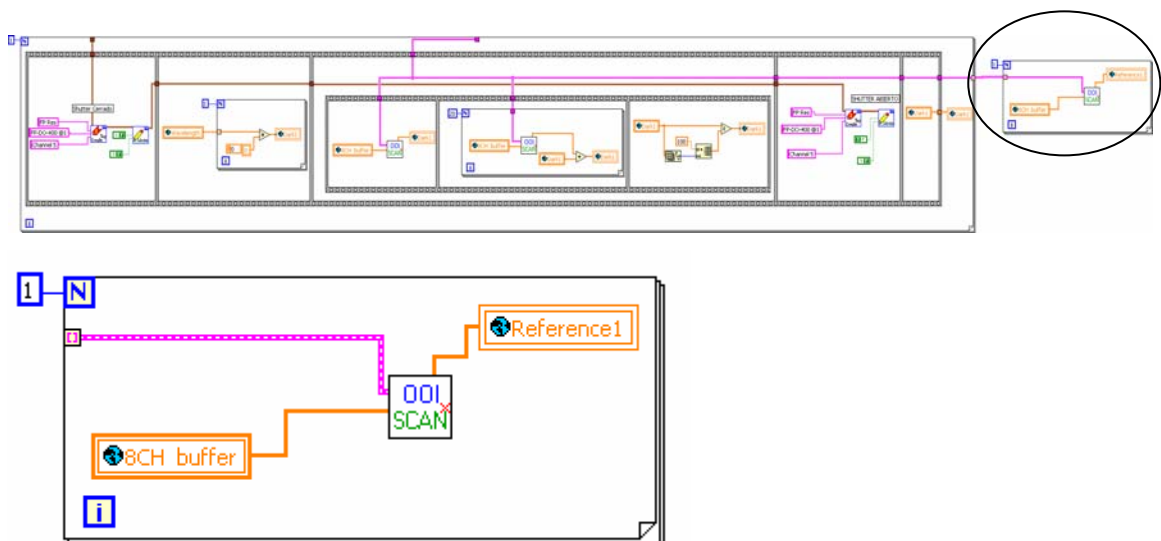


Figura 3.18: Codi per obtenir i emmagatzemar la variable "reference"

Creació de gràfics

Durant tot el programa els resultats es presenten, la majoria de les vegades, en forma de gràfic. La construcció dels gràfics consta d'un "cicle while do" en el que es duen a terme dos processos: la representació de les variables "dark", "reference" i absorbància en funció de la longitud d'ona i el gràfic absorbància vs. temps a una longitud d'ona fixada per l'usuari. La seqüència per construir aquests gràfics es presenta a la Figura 3.16.

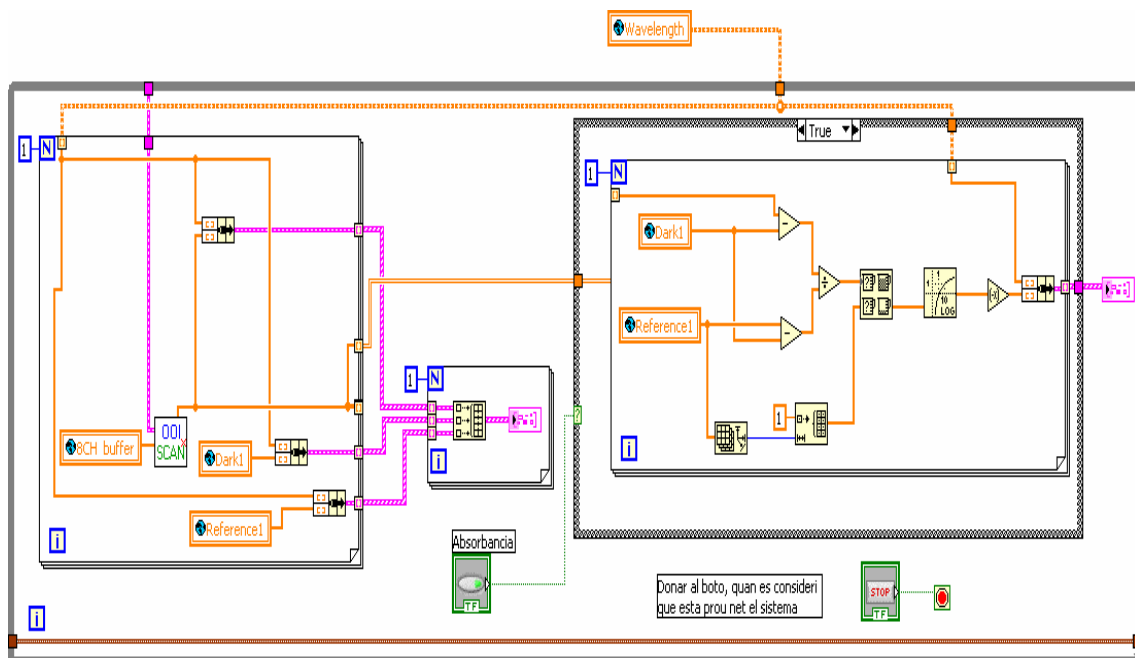


Figura 3.19: Estructura per a la construcció dels gràfics absorbància vs temps i el gràfic múltiple d'absorbància de la mostra, "dark", "reference" vs longitud d'ona.

Dins d'un bucle "for" s'agrupen primer les dades d'absorbància del senyal de l'aparell, que es va actualitzant amb cada bucle (les dades d'absorbància, surten de la icona d'adquisició de mostra), mentre que el "dark" i el "reference" són vectors construïts anteriorment. El resultat es veu en un gràfic múltiple, en el que l'absorbància es llegeix a l'eix y i l'eix x està definit per les longituds d'ona. Aquest vector, creat anteriorment s'anomena "wavelength array".

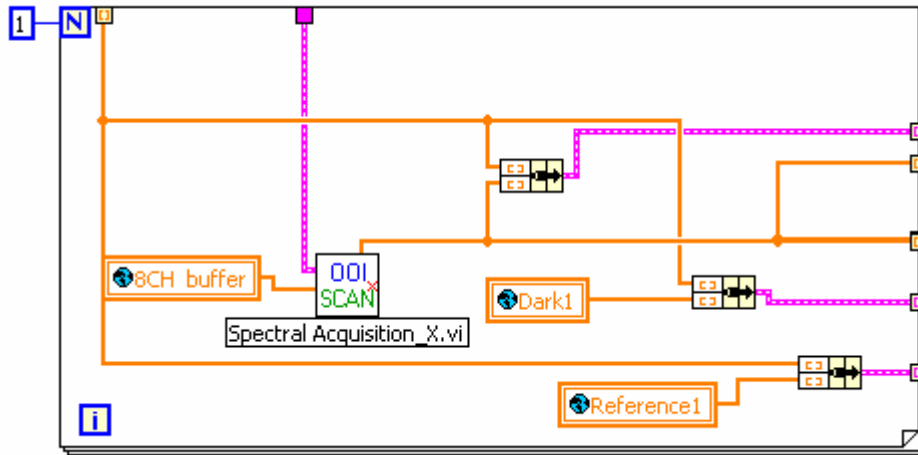


Figura 3.20: Estructura que agrupa les dades que es representaran gràficament.

Un cop es tenen aquestes dades es representen mitjançant la següent estructura:

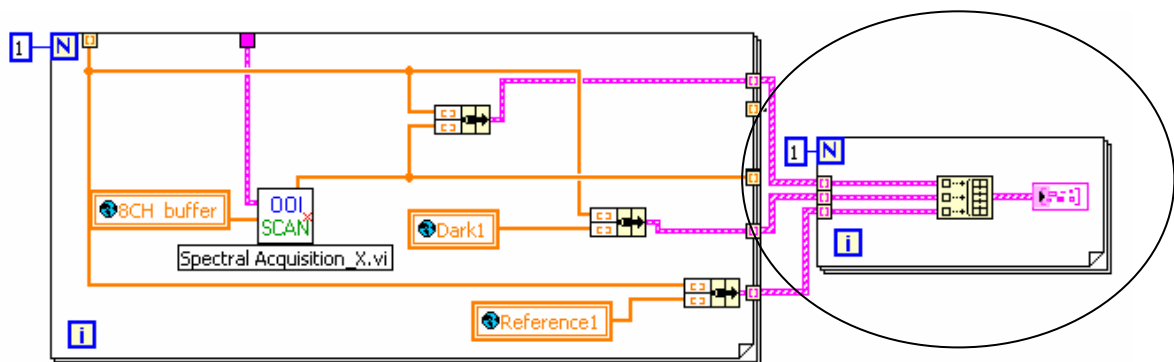


Figura 3.21: Construcció del gràfic "dark" i "reference" en funció de la longitud d'ona.

L'altre gràfic que es representa en aquest moment és el gràfic absorbància vs longituds d'ona en cada moment del temps. Aquí les dades són les absorbàncies obtingudes a partir de la mesura de l'espectrofotòmetre i el vector de longituds d'ona.

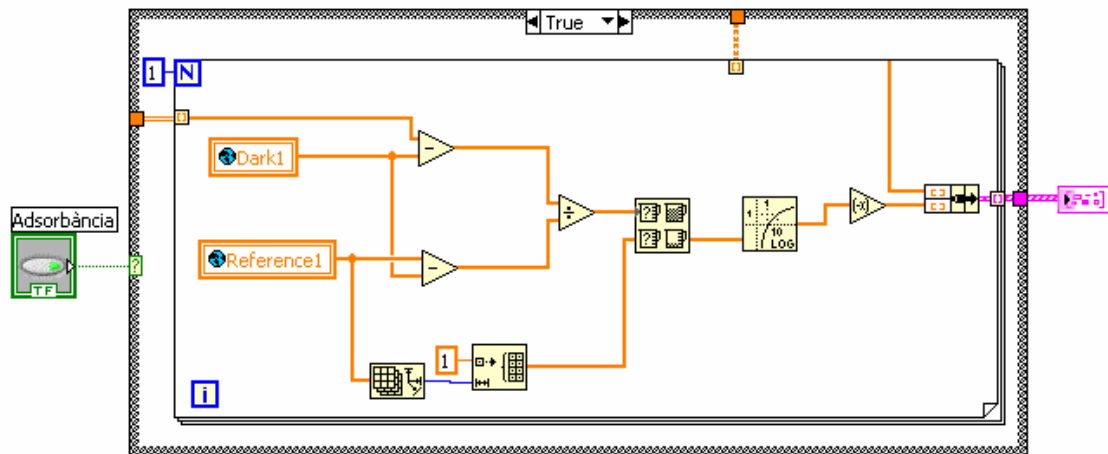


Figura 3.22: Construcció del gràfic absorbància vs longitud d'ona.

Fins aquest moment pel sistema només hi circula fase mòbil per tal de netejar el sistema. Un cop passat el temps fixat, si es considera que el sistema ja està prou net (la línia “reference” i la lectura del detector estan sobreposats), l'usuari pot prémer el botó stop i el programa passa a realitzar el primer cicle de l'SMB.

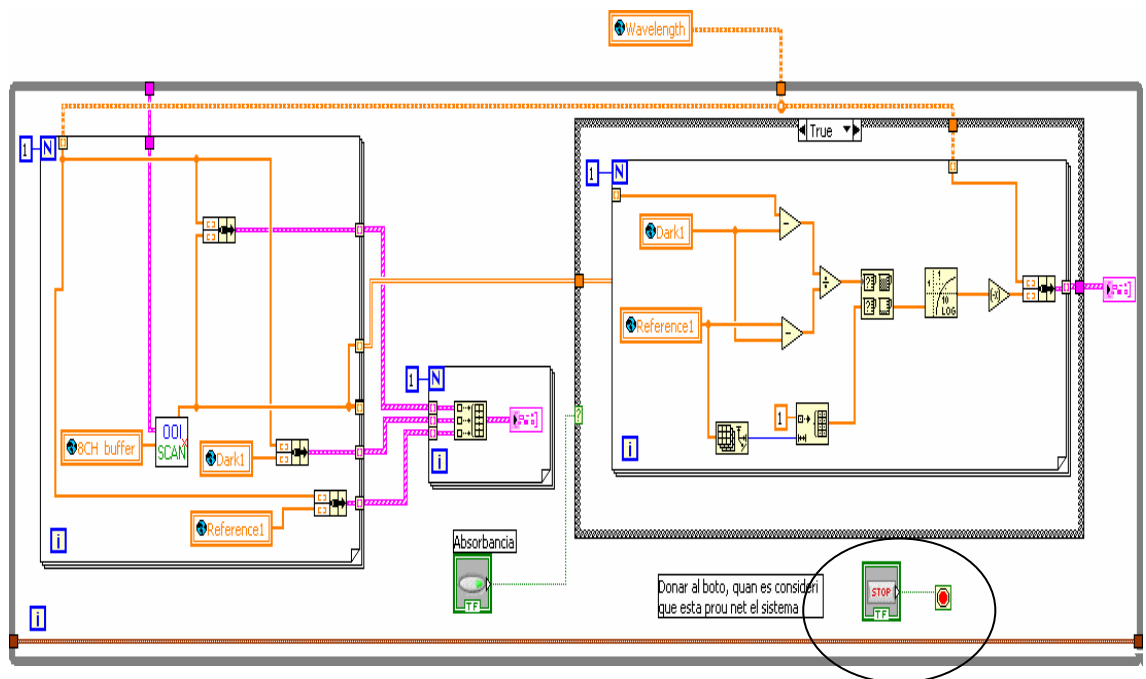


Figura 3.23: Seqüència completa de neteja i representació gràfica.

3.3.2. Primer cycle de l'SMB

Aquesta part del programa està formada per quatre estructures principals que representen cadascuna de les quatre zones que formen l'SMB.

A continuació s'explica el programa que regeix una de les quatre columnes. Posteriorment s'expliquen els passos de les altres columnes que difereixen de la columna inicial.

En primer lloc l'usuari ha d'introduir, a la pantalla principal ("front panel"), els valors inicials de les variables específiques del sistema: el temps de canvi entre columnes, la velocitat de les bombes que impulsen les substàncies a separar i la de la fase mòbil i els cabals en les diferents zones del sistema. Aquestes dades es mantindran fixes durant tots els cicles de l'SMB.

La següent estructura es repeteix per a totes les columnes del primer cycle de l'SMB i representa el codi del funcionament d'una columna.

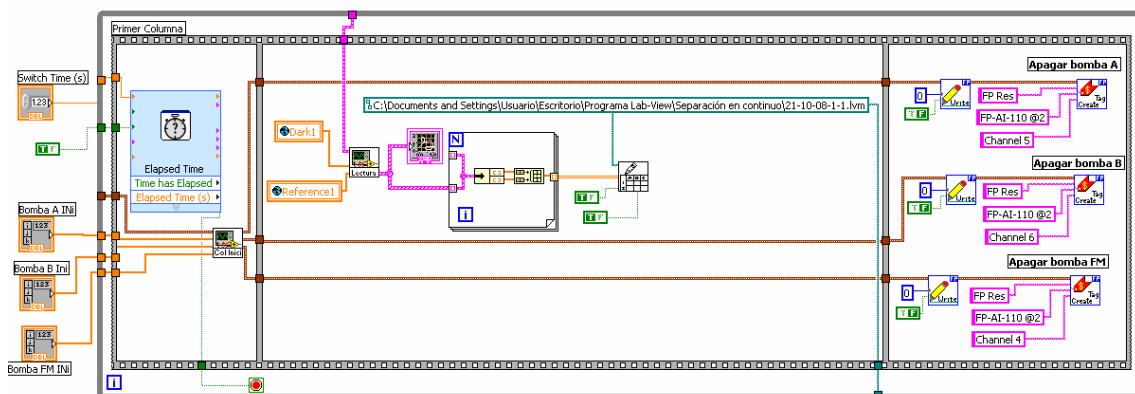


Figura 3.24: Estructura del funcionament d'una columna en el seu primer cycle

Totes les estructures que s'expliquen a continuació estan dins d'un "loop" que permet que s'executi la mateixa operació durant un cert temps.

En primer lloc, hi ha una estructura anomenada "elapsed time" que fa funcionar les bombes durant el temps de canvi que l'usuari ha introduït. Dins d'aquest

segment hi ha un subprograma anomenat *Col Inici* que s'encarrega d'engegar les bombes.

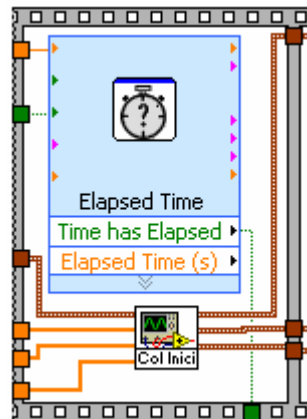


Figura 3.25: Inici del funcionament de les bombes

Un cop ha passat el temps de canvi, les dades arriben al subprograma *Lectura* que s'encarrega de llegir les dades d'absorbància i de dibuixar-les en un gràfic. Mentre es van llegint les dades d'absorbància, aquestes es van gravant en un arxiu.

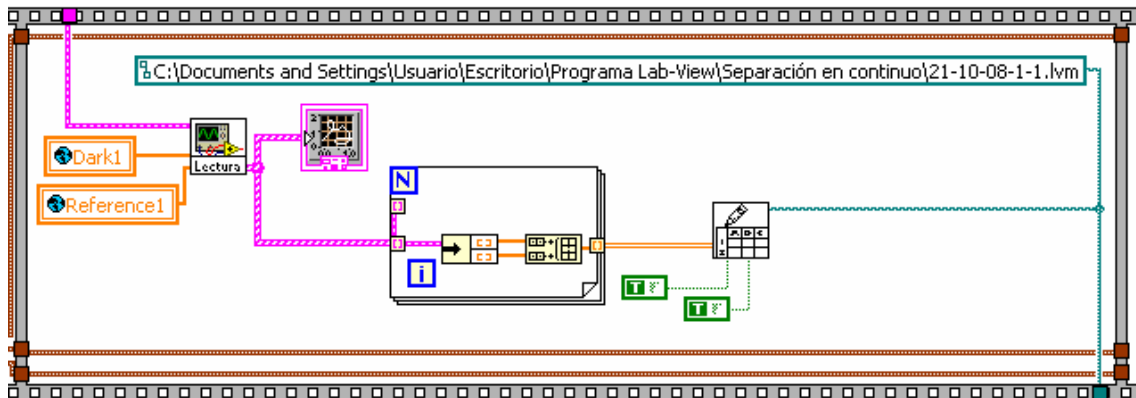


Figura 3.26: Emmatzemat de les dades d'absorbància

En l'últim pas s'apaguen les bombes i es passa a calcular la concentració a la sortida de la columna per poder trobar la velocitat de les bombes al següent cicle i introduir aquests valors en l'alimentació de la següent columna.

Les concentracions es calculen seguint una sèrie de passos que es repeteixen per a cadascuna de les columnes.

El primer pas és calcular les concentracions. De les sortides d'aquest subprograma es comprova si alguna concentració de les diferents substàncies és zero. Si alguna d'elles compleix aquesta condició, la relació del segon component de la mescla és el 0.99.

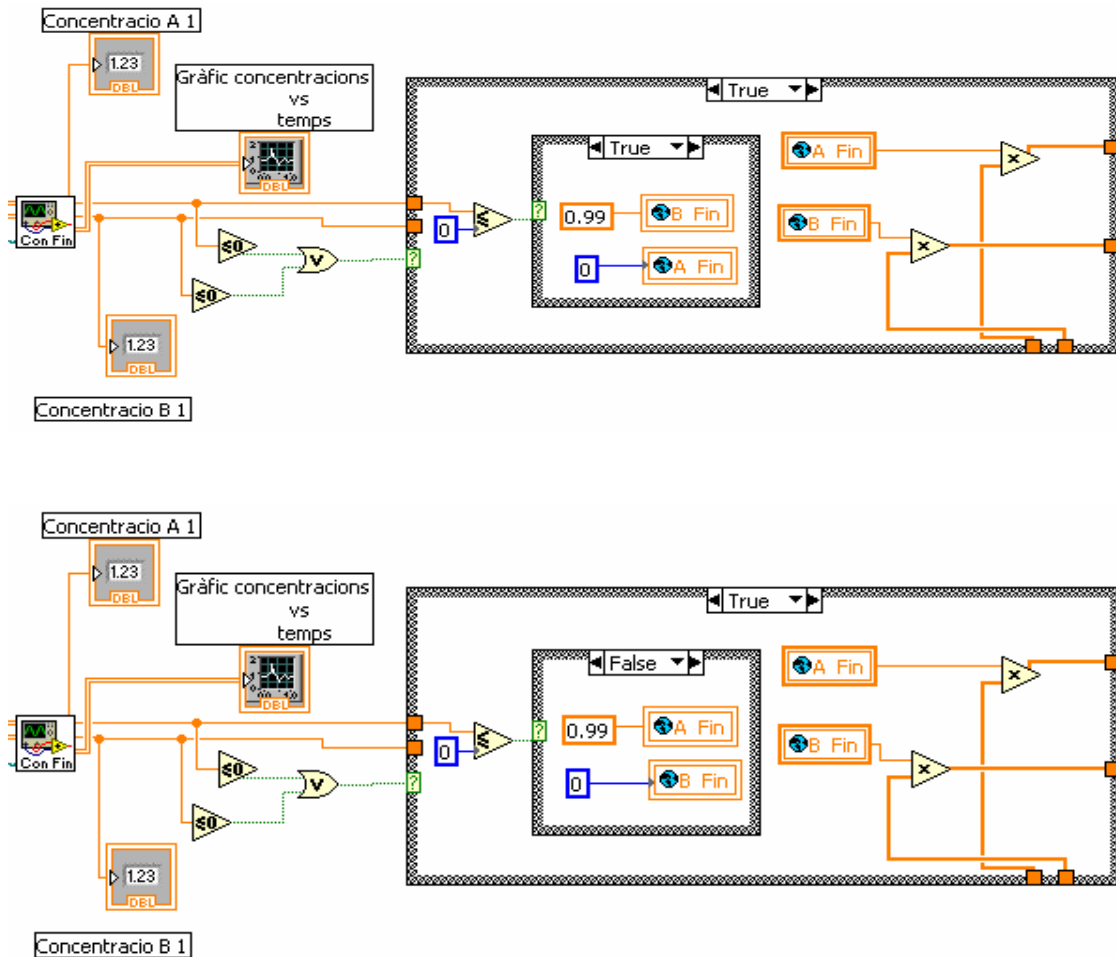


Figura 3.27: Estructura per trobar les relacions inicials entre les dues substàncies de la mescla

Si per contra, cap valor de concentració és zero, es comprova quin dels dos components està en major proporció. El valor més petit es divideix pel més gran obtenint així una relació.

Per trobar l'altre valor, simplement es resta d'1 el valor de la relació obtinguda.

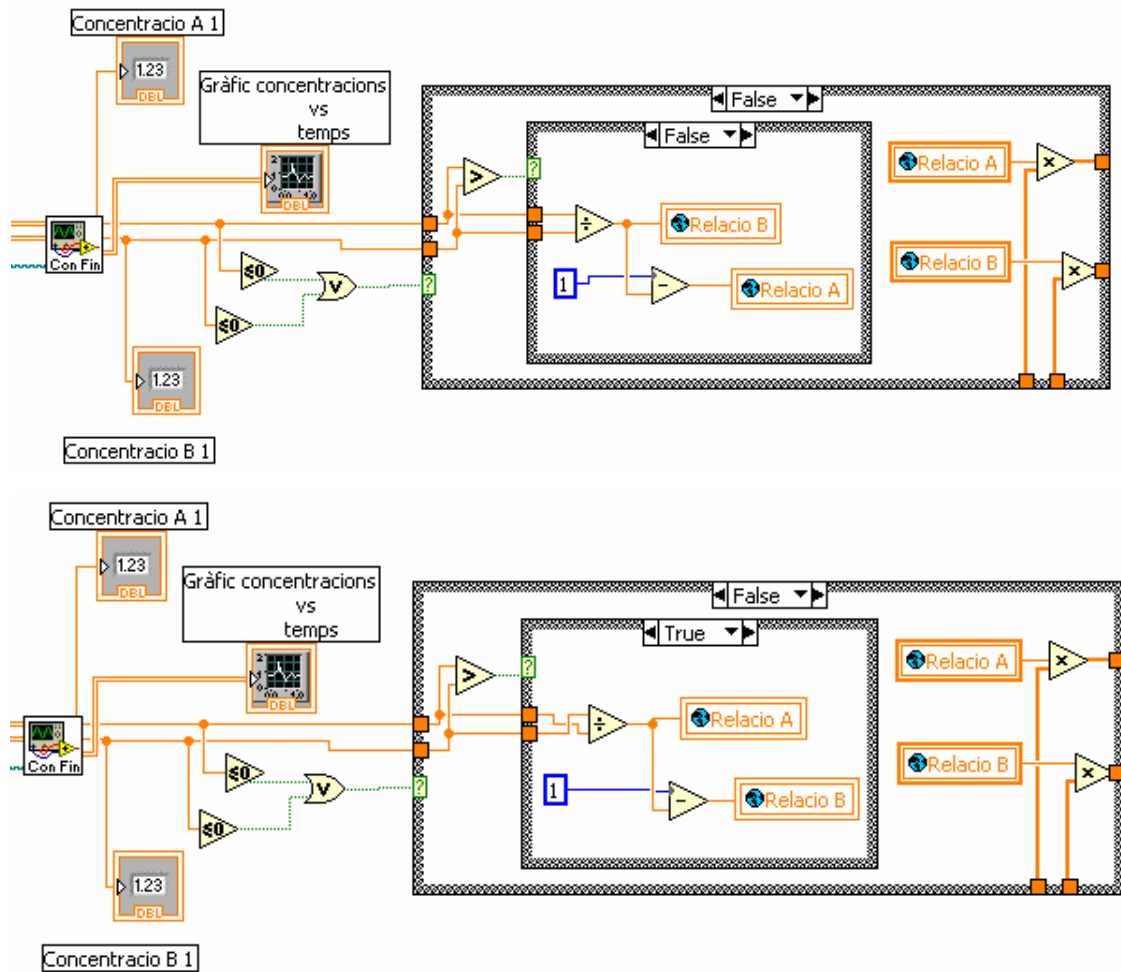


Figura 3.28: Codi per trobar les relacions finals entre els dos components de la mescla

A més del càlcul de les concentracions i de les relacions cal convertir el cabal de cada zona de l'SMB en un valor de velocitat. Per aconseguir-ho, s'utilitzen les rectes de calibratge de les bombes i s'obté la següent estructura: pel cabal de la zona 2-4 (figura) i cabal zona 1-3 (figura).

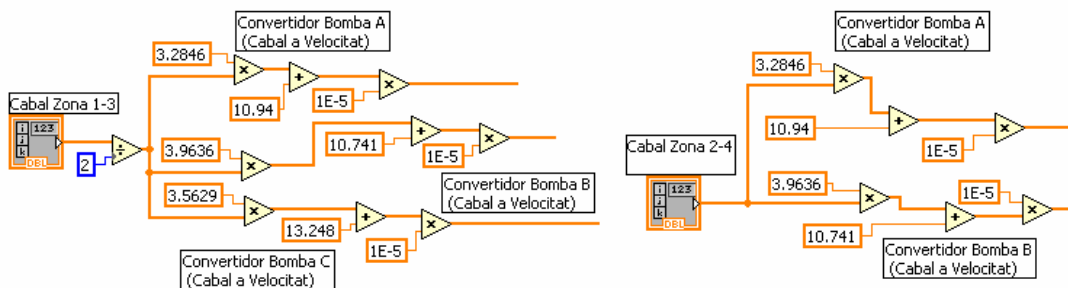


Figura 3.29: Codi per transformar cabals en % de velocitat de bomba.

La segona columna només difereix respecte la primera en el càlcul de la velocitat de les bombes. Aquest valor es troba multiplicant directament el cabal de la zona 2-4 (transformat en velocitat) per la relació dels components.

La tercera columna de l'SMB és idèntica a la primera. Només difereix en que per trobar la velocitat dels components s'ha de multiplicar pel cabal de la zona 1-3 (transformat en velocitat) . A més cal introduir fase mòbil en aquesta columna com una entrada més.

Finalment, per l'última columna, la velocitat de les bombes es calcula igual que la resta però el cabal és el de la zona 2-4 i no entra fase mòbil.

Les concentracions de la quarta columna de l'SMB es guarden en unes variables globals perquè seran utilitzades en la primera columna del següent cicle.

3.3.3. Resta de cicles de l'SMB

En aquest subapartat s'explica el codi de la resta de cicles de l'SMB. La base és igual a l'SMB del primer cicle. Es parteix d'aquest i es fan unes modificacions per ajustar-ho a les necessitats de la resta de cicles.

La primera part que cal modificar és la velocitat de les bombes a l'inici de l'SMB. Aquesta vindrà donada per la suma de la velocitat a l'inici més la velocitat calculada de la sortida de la quarta columna del anterior cicle. A més en aquest moment, no hi ha entrada de fase mòbil.

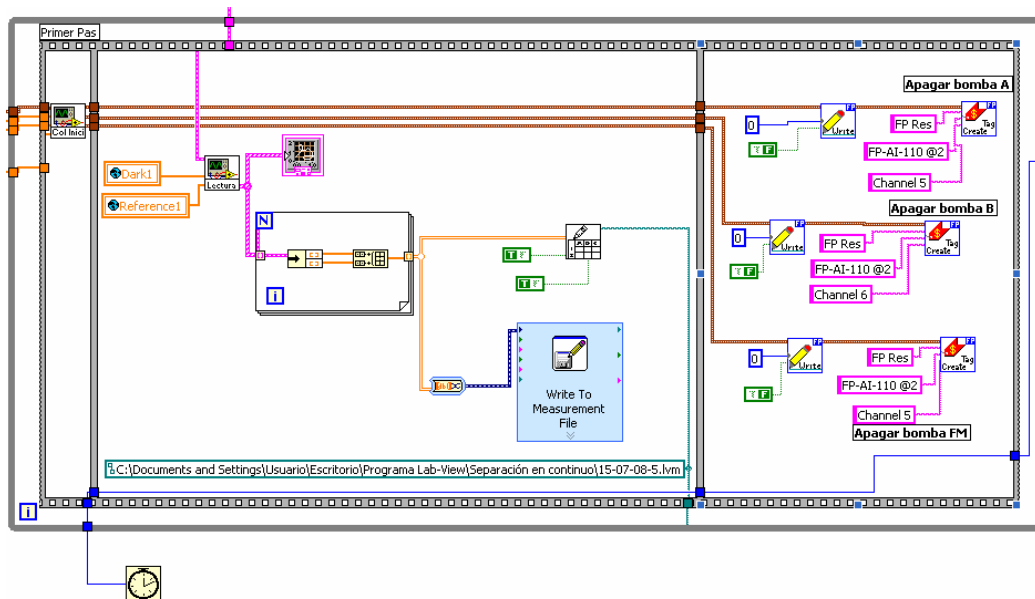


Figura 3.30: Estructura inicial pel funcionament de les columnes del SMB en la resta de cicles

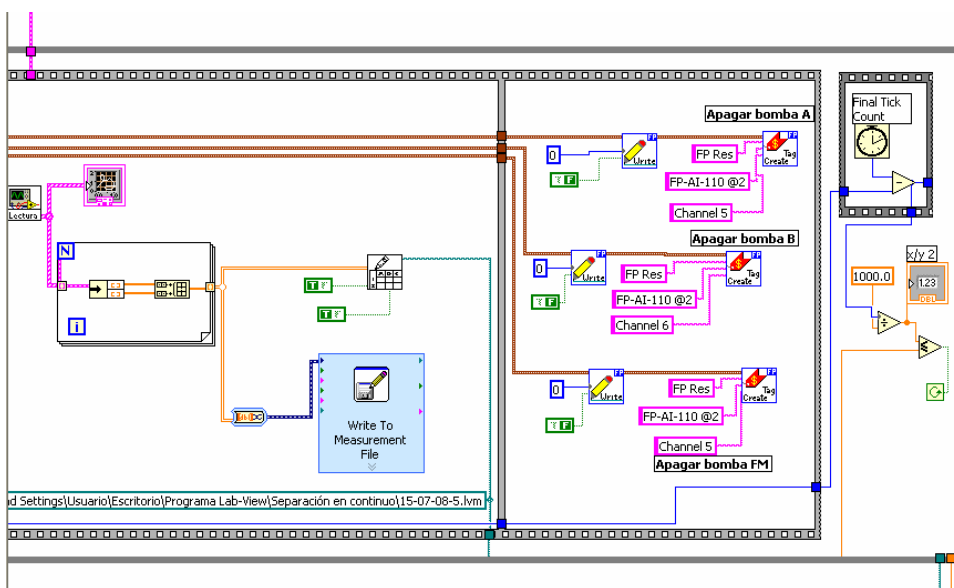


Figura 3.31: Estructura final pel funcionament de les columnes del SMB en la resta de cicles

L'estructura està dividida en tres parts dins d'una "flat sequence". El primer segment és el que conté el subprograma "Col Inicial". En aquest programa s'activen les bombes amb la velocitat que se li indica. Seguidament es passa al subprograma *Lectura*, que llegeix les dades a cada temps i les guarda en un arxiu. A més mostra un gràfic absorbància enfront de la longitud d'ona a cada temps. Un cop ha passat el temps de canvi, a l'última part de l'estructura, es paren les bombes. El temps d'actuació de les bombes està regit per l'estructura

“*Tick Count*”. N’hi ha dues, la primera a l’inici de tota l’estructura i la segona al final. Aquesta estructura permet actuar tot el codi que engloba durant un temps determinat que s’introdueix des de la interfície del programa.

El següent pas s’encarrega de calcular les concentracions un cop transcorregut el temps de canvi mitjançant el subprograma Con Fin. Acte seguit, es passen les concentracions a velocitat, de la mateixa manera que en el primer SMB. Finalment, l’arxiu on s’han guardat les dades s’esborra així cada cop que calcula les concentracions ho fa amb les dades de l’últim canvi i no amb les de tot el programa.

Al final de tot el programa hi ha les instruccions necessàries per tancar les vàlvules.

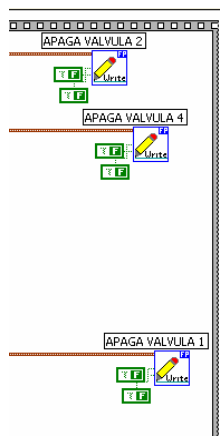


Figura 3.32: Final del programa, tancament de vàlvules.

Totes les parts del programa estan incloses en una “*flat sequence*” perquè es vagin executant de manera ordenada.

3.3.4. Altres subprogrames

Al llarg de la presentació del codi principal del programa de simulació de l’SMB s’han anat esmentant un sèrie de subprogrames que es comenten a continuació:

Neteja

La finalitat d'aquest subprograma és netejar el sistema i preparar-lo per l'operació.

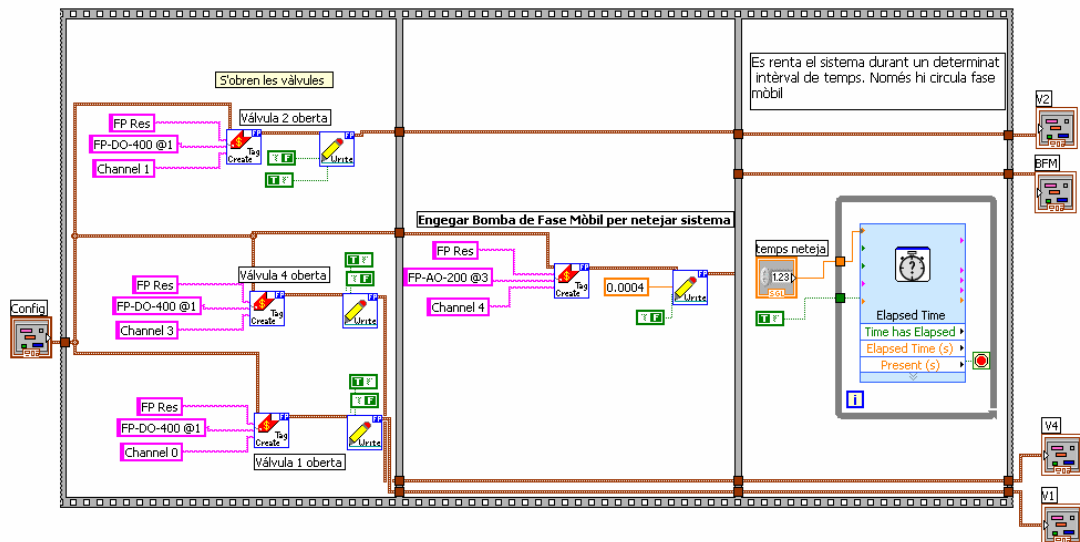


Figura 3.33: Codi per la neteja del sistema

Per executar-lo cal realitzar els següents passos:

- Rebre la configuració del Fieldpoint®, de manera que l'ordinador pugui comunicar-se amb el sistema. Això s'aconsegueix a la icona anomenada "config".
- Acte seguit, i dins d'una "flat sequence", s'obren les vàlvules del sistema i s'engega la bomba que impulsa la fase mòbil a la velocitat escollida per l'usuari.
- Finalment hi ha un Temporitzador ("elapsed time"), encarregat de rentar el sistema durant un cert temps que l'usuari haurà definit al programa principal. Un cop passat aquest temps i quan es consideri que el sistema està prou net, si es prem el botó stop de la interfície del programa general es passa a la següent instrucció del programa principal.

Les variables d'entrada al programa són la configuració del Field Point (*config*) i el temps de canvi (*switch time*) de columna. Les variables de sortida són les ordres d'obertura de les vàlvules.

Col Inici

S'utilitza per introduir els valors de les velocitats de les bombes i engegar-les.

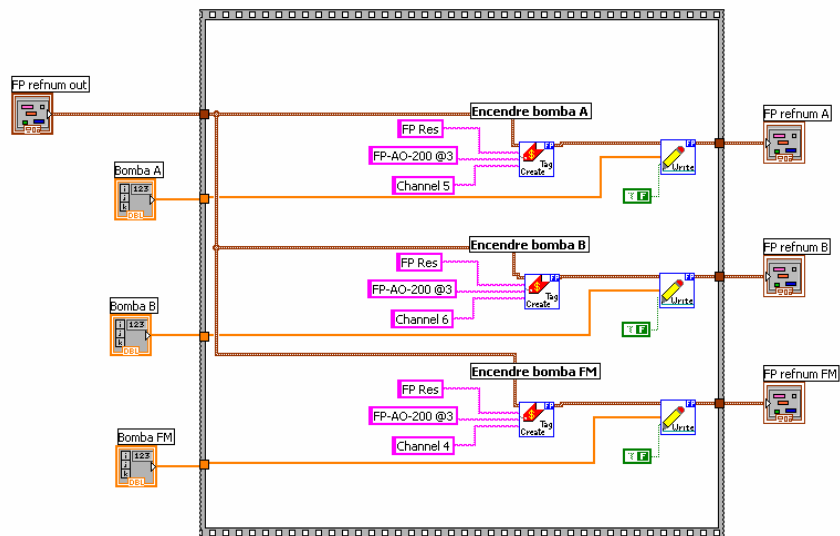


Figura 3.34: Codi d'entrada de valors inicials de les bombes

L'estructura està constituïda per un "create tag" que permet la comunicació entre l'equip i l'ordinador i un "write" que envia un valor a Field Point®.

Lectura

S'utilitza per obtenir la lectura d'absorbància.

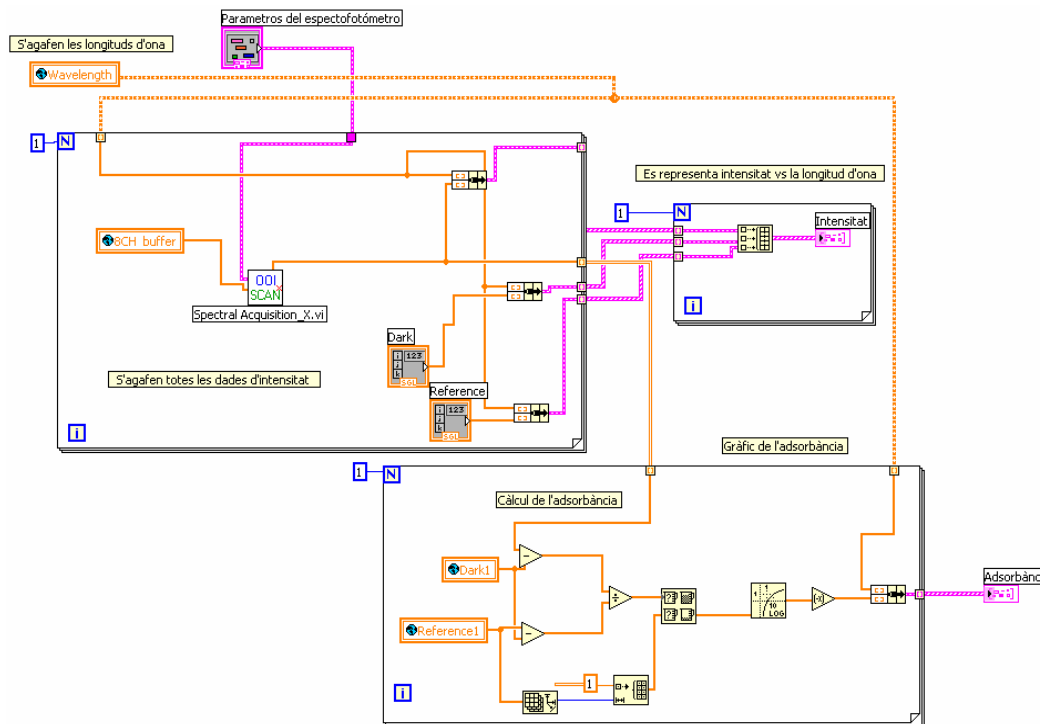


Figura 3.35: Codi per l'adquisició de dades d'absorbància.

En primer lloc, es llegeixen les longituds d'ona, els paràmetres de l'espectrofotòmetre i els senyals "dark" i "reference" del programa principal. Aquestes dades entren al mòdul d'adquisició de dades (icona "scan") i es construeix el gràfic absorbància "dark" i "reference" en front de la longitud d'ona.

Les variables d'entrada al subprograma són els paràmetres que defineixen les característiques de l'espectrofotòmetre, les longituds d'ona i les matrius de dades dels senyals "dark" i "reference".

Les variables de sortida són dos gràfics: el d'adsorbància vs. longitud d'ona i el gràfic on hi ha representats les senyals "dark" i "reference" a la vegada.

Con Fin

Aquest subprograma s'empra per calcular les concentracions a la sortida de la columna per totes les longituds d'ona un cop ha passat el temps de canvi.

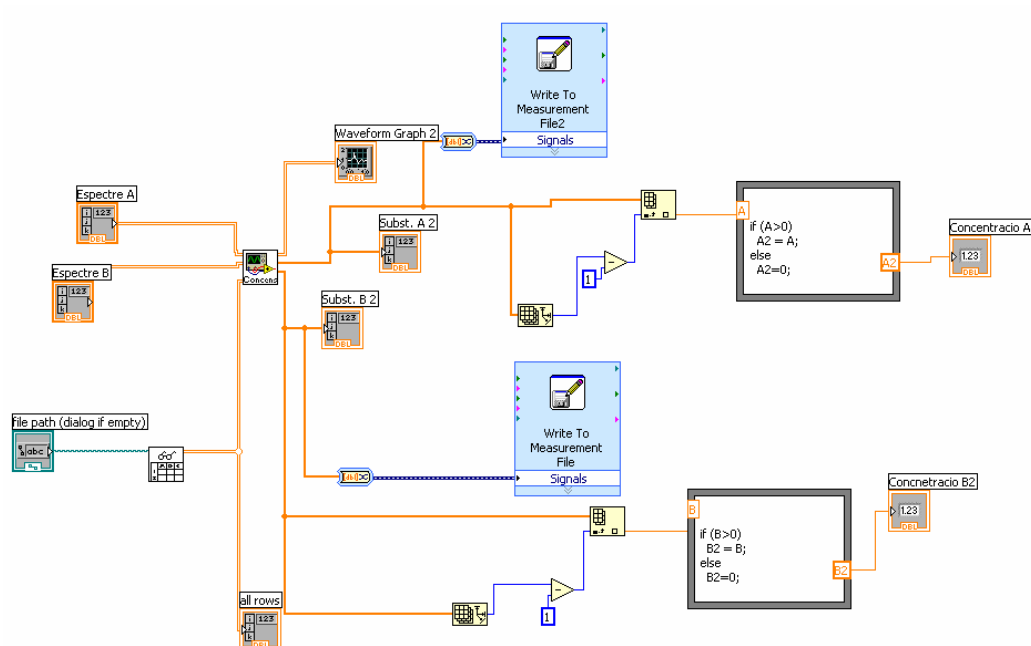


Figura 3.36: Estructura pel càlcul de les concentracions a la sortida de la columna

Les variables d'entrada al programa són els espectres de les dues substàncies pures a separar i l'arxiu que conté les dades d'absorbància de la mescla.

Les variables de sortida del programa són les concentracions de cada substància, els arxius que contenen les concentracions de cada substància a la sortida de cada columna i per cada cicle (aquesta variable es va construir al llarg de tota la operació) i el gràfic de concentracions vs el temps.

Per tal de calcular aquestes concentracions es necessita un altre subprograma, dins d'aquest, anomenat *Concens*.

3.3.5. Càlcul de les concentracions a la sortida de la columna

El codi del subprograma *Concens* està dividit en tres zones clarament diferenciades: la primera on s'entren les dades dels espectres de les substàncies pures i de la mescla, la segona on s'adeqüen les dades de manera que puguin ser utilitzades per resoldre el sistema i finalment, l'ultima

part, on es resol el sistema, per trobar les concentracions segons el mètode dels mínims quadrats. Tal i com s'ha explicat l'apartat 2.3.1 del present treball.

L'adequació de dades és una subestructura formada per dos blocs idèntics un per cada substància que forma la mescla.

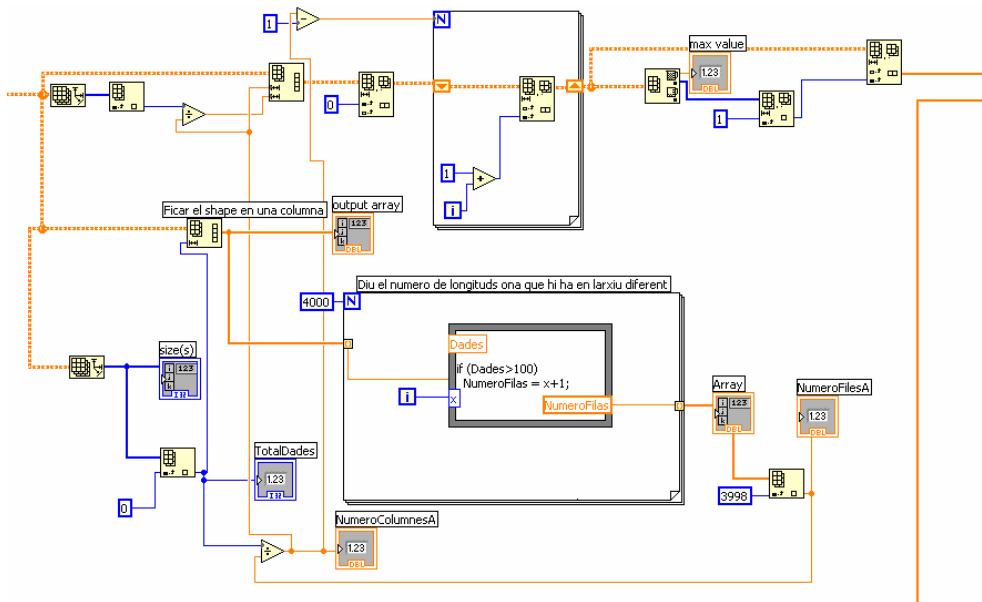


Figura 3.37: Codi per obtenir el numero de files que té la matriu absorbàncies i trobar el valor màxim d'absorbàncies.

En primer lloc cal trobar les dimensions de la matriu i el número de registres en què s'ha dividit l'arxiu que conté les longituds d'ona. A continuació, s'ha de crear una matriu que contingui totes les dades. La primera columna d'aquesta matriu conté totes les longituds d'ona. La resta de columnes són les absorbàncies llegides per cada unitat de temps. Així, cada columna representa la lectura a un temps.

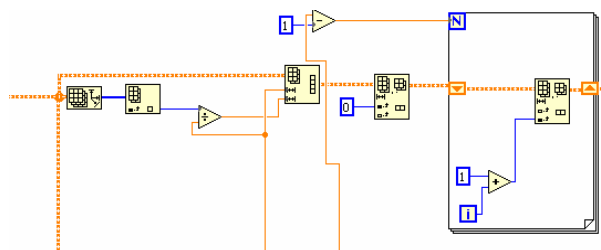


Figura 3.38: Codi per la construcció de la matriu d'absorbàncies

Un cop obtinguda la matriu d'absorbàncies es busca el valor màxim d'aquest paràmetre i es mira en quina posició està. S'agafa tot el vector de les diferents longituds on es troba aquest valor. Així s'obté l'espectre del component pur a la seva màxima concentració. Tot aquest procediment es repeteix pel segon component.

Pel que fa a la matriu de la mescla, s'actua exactament de la mateixa manera que amb els components purs. Aquest cop, però, no es busca només el vector màxim de la matriu sinó que es vol tota la matriu d'absorbàncies en el temps.

L'últim pas d'aquest subprograma és el càlcul de les concentracions. Per realitzar-ho s'aplica el mètode dels mínims quadrats (apartat 2.3.1) com queda plasmat a la següent estructura:

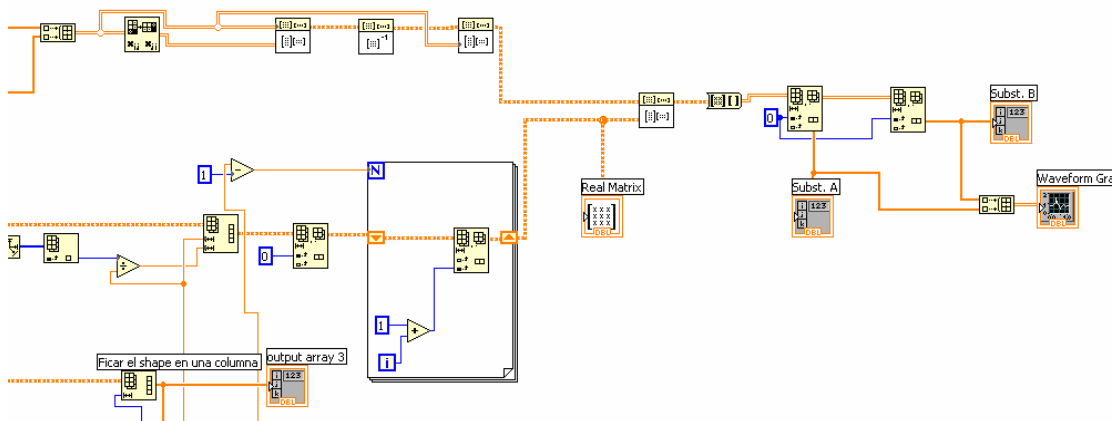


Figura 3.39: Resolució del sistema per trobar les concentracions

Com a resultats s'obtenen un vector de concentracions per cada substància i un gràfic de concentració enfront del temps per a cada substància.

3.3.6. Interfície sistema-usuari

L'usuari pot interactuar amb el programa a través de la interfície. Aquesta està dividida en tres zones clarament diferenciades. La primera zona mostra els gràfics de neteja de l'equip i els paràmetres de l'espectrofotòmetre.

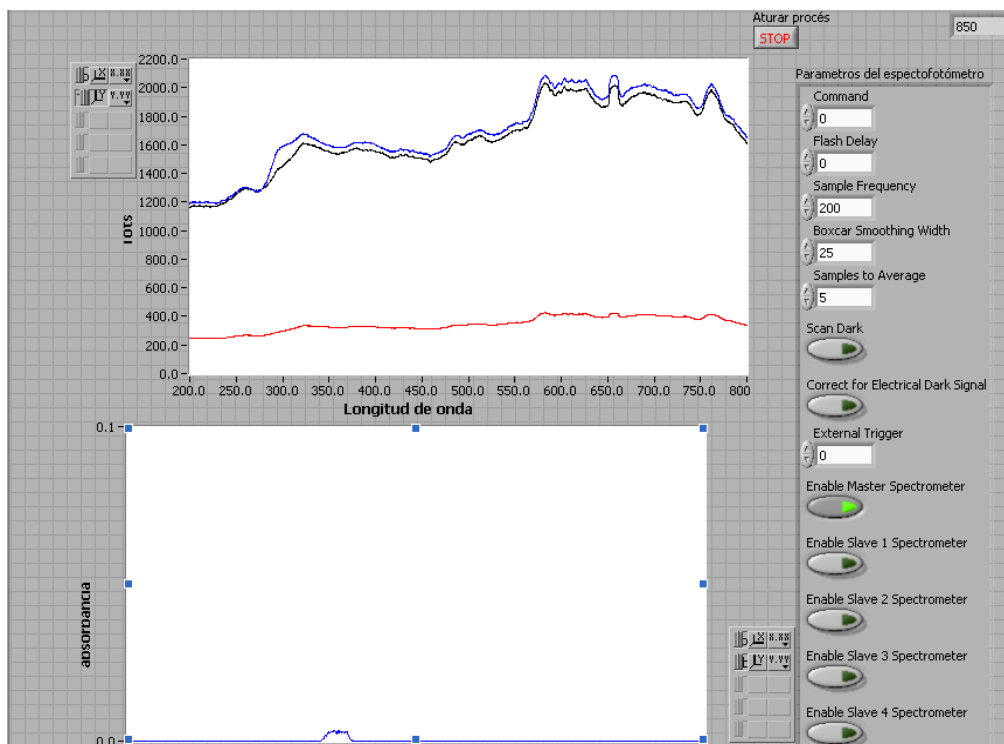


Figura 3.40: Visualització dels gràfics absorbància vs. longitud d'ona en el moment de la neteja

S'hi poden observar dos gràfics: en el primer s'hi representa longitud d'ona en front de l'absorbància i s'hi poden veure tres senyals: la lectura del detector "en directe", la senyal "dark" i la "reference". El segon representa l'absorbància de la mostra problema respecte la longitud d'ona a cada temps.

Per últim, en aquesta part del programa hi ha tots els paràmetres de l'espectrofotòmetre i els valors de neteja i de temps de canvi de la columna que han de ser introduïts per l'usuari.

La segona i la tercera parts del programa són idèntiques, només es diferencien en la seva finalitat. La segona part del programa és la que fa referència al primer cicle de l'SMB i la tercera zona a la resta de cicles. Totes dues estan formades per dos gràfics que es van repetint quatre vegades en cada part un és absorbància en front de longitud d'ona i l'altre, absorbància en front del temps. Aquesta operació es repeteixen tants cops com zones té l'SMB.

L'usuari també ha d'introduir un valor inicial de cabal per cada zona de l'SMB.

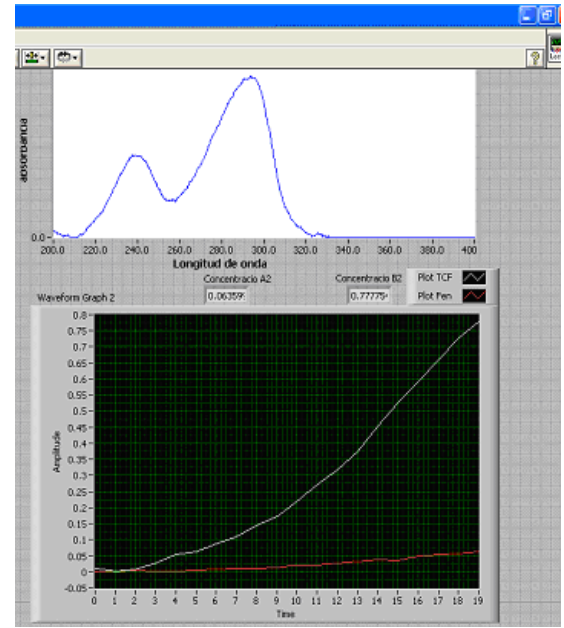
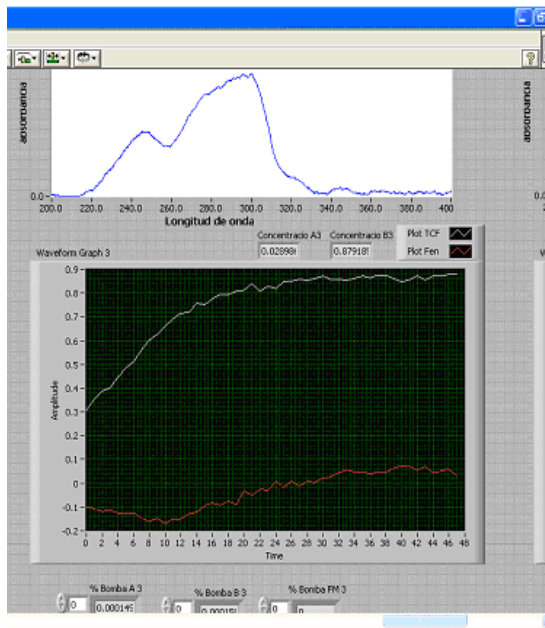


Figura 3.41: Gràfics representatius de cada columna del SMB

3.4. Verificació del comportament de l'instrument.

Un cop fets els programes de simulació i de control de la unitat SMB s'ha de comprovar el seu correcte funcionament. Aquesta tasca s'ha dut a terme separant dues mescles de dos components cadascuna. En cada cas, els passos que s'han seguit son:

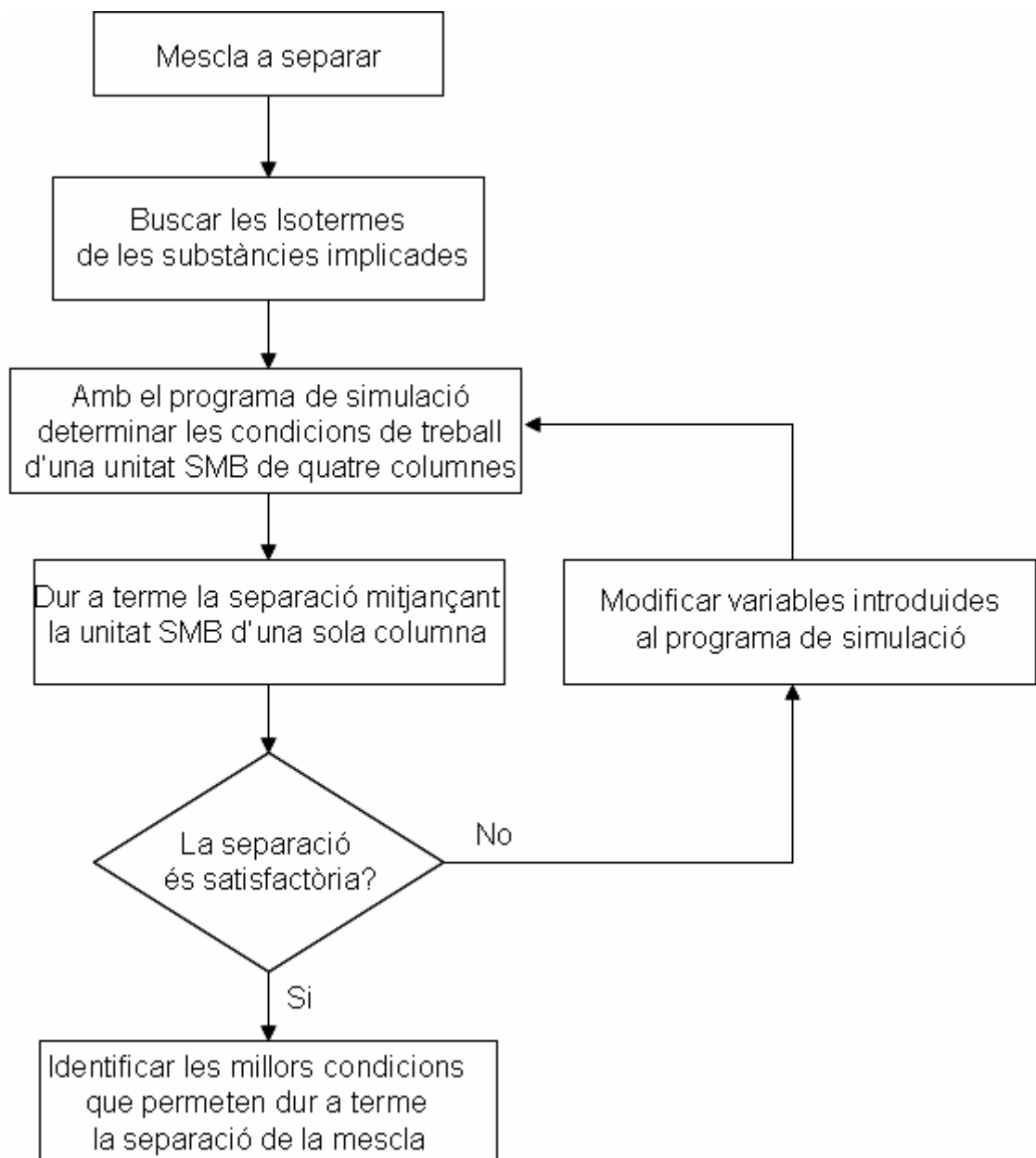


Figura 3.42: Diagrama de flux d'una operació de separació SMB

Les separacions que s'han dut a terme són: mescla de fenol i triclorofenol i mescla de *p*-aminofenol i *o*-aminofenol. S'ha decidit estudiar aquestes separacions perquè el grup de treball té una dilatada experiència amb aquestes substàncies (Martínez, 2009 i Pou, 2006).

3.4.1. Separació d'una mescla de fenol i triclorofenol.

Condicions de treball per a la separació de la mescla.

Com que la unitat SMB està formada per una columna a la que se li pot canviar el rebliment, per fer una prova sobre rebliment polar es va decidir que aquesta separació es duria a terme sobre sílice (70-230 mesh). La fase mòbil, per tant, havia de ser de naturalesa apolar. Diferents proves van permetre concloure que una mescla 95% heptà i 5% isopropanol donaven una bona relació entre la separació obtinguda i el temps de residència a l'interior del sistema.

Després de fer un escombratge de longituds d'ona es va decidir treballar a un valor de 270 nm ja que les dues substàncies hi eren clarament visibles i el detector no quedava saturat a la concentració màxima de treball.

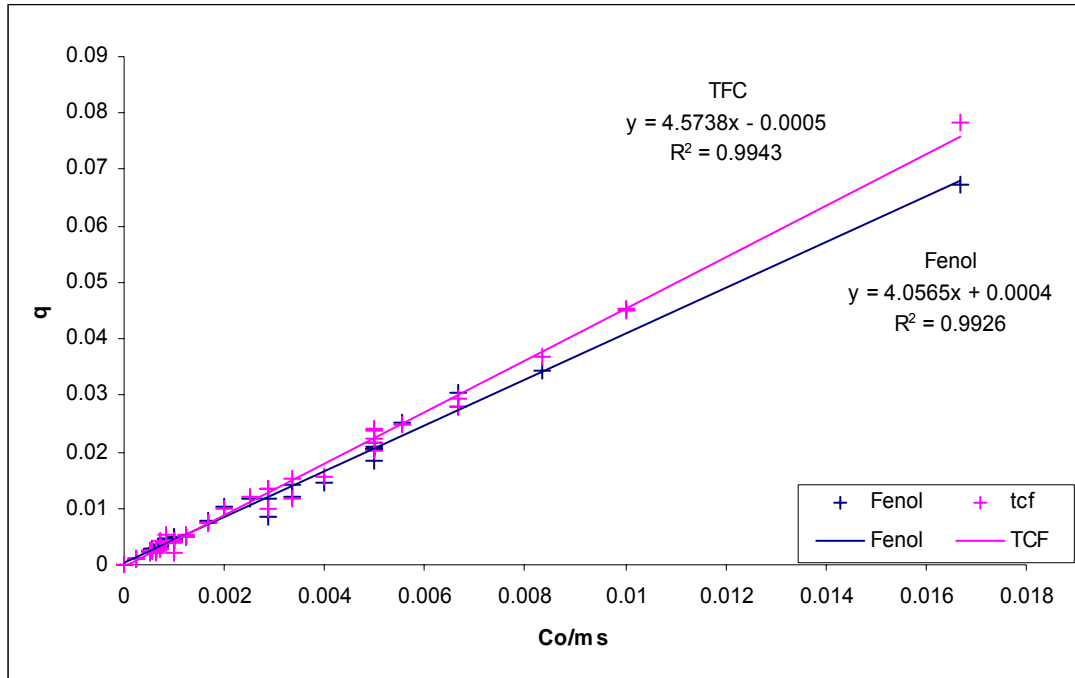
Per garantir la solubilitat de les substàncies es va decidir que una concentració de 0,1 g/l per cada substància era un valor correcte de treball. Així, es va treballar amb una mescla de 0,05 g/l de cada substància en la fase mòbil esmentada.

Isotermes d'adsorció de les substàncies implicades.

La determinació de les isotermes es va fer seguint el mètode *batch* degut a la naturalesa de la fase mòbil utilitzada. Treballant a concentracions tant baixes és natural que les isotermes ajustades siguin de tipus lineal.

Les equacions ajustades per les isotermes, haurien de tenir una ordenada en l'origen igual a zero. Les dades experimentals no ho reflexen però si que

presenten unes ordenades molt properes a aquest valor. En tots dos casos s'ha considerat que les isoterms s'ajustaven perfectament al comportament lineal sense considerar el valor de les ordenades en l'origen.



Gràfic 3.14: Isoterms lineals ajustades pel fenol i el triclorofenol

Es pot observar com el comportament de les substàncies a la fase mòbil, es molt semblant. Totes dues presenten uns valors de la constant de Henry molt propers indicant que l'adsorció segueix el mateix mecanisme i les forces d'interacció que actuen són del mateix ordre.

Com més gran és el valor de la constant de Henry, més afinitat presenta l'adsorbat per l'adsorbent. Així, el triclorofenol queda més retingut sobre la sílice que el fenol.

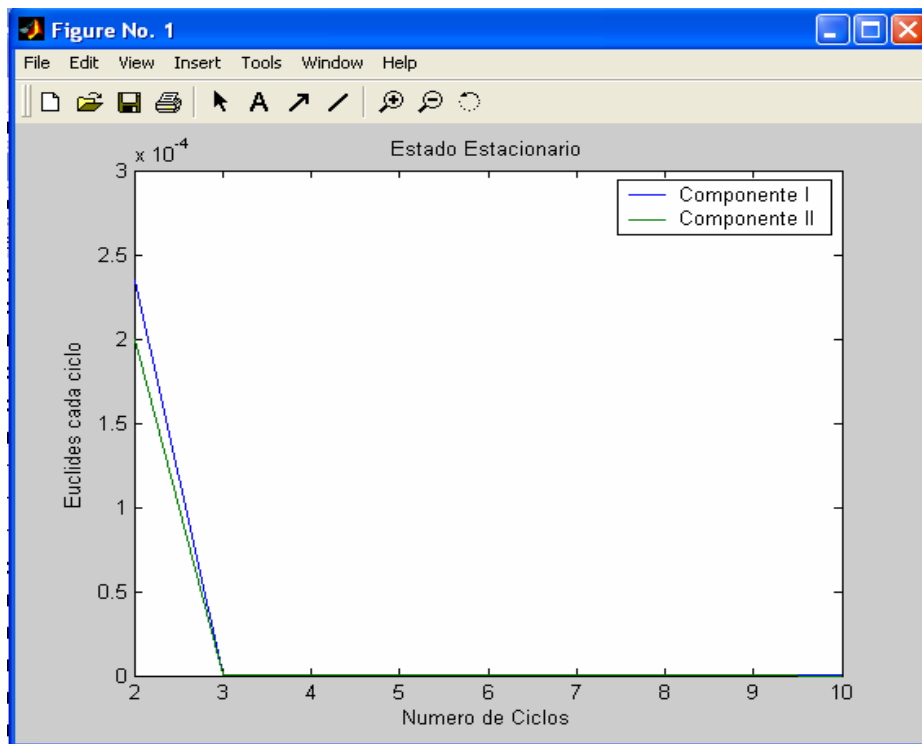
Condicions de treball d'una unitat SMB de quatre columnes.

Un cop es disposa dels valors de les constants de Henry (havent eliminat les ordenades en l'origen), aquestes es van introduir al programa de simulació de SMB per tal de trobar les condicions òptimes de treball.

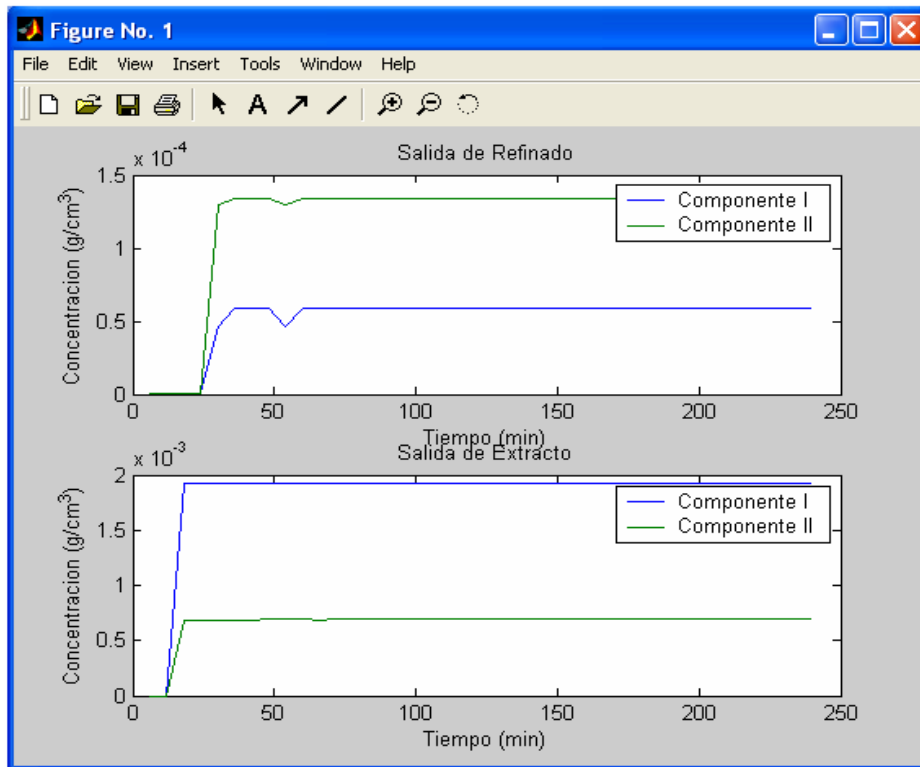
Així, les millors condicions que s'han obtingut són:

- Temps de canvi del primer cicle: 1 minut
- Temps de canvi de la resta de cicles: 1 minut
- Cabal zones 1-3: 6ml
- Cabal zones 2-4: 5.5 ml

El programa també indica, a través del gràfic d'Euclides, que el sistema s'hauria d'estabilitzar a partir del 3r cicle i indica com seran les sortides de producte tant per extracte com per refinat.



Gràfic 3.15. Representació del nombre de cicles vs. número d'Euclides de cada cicle d'un SMB teòric.

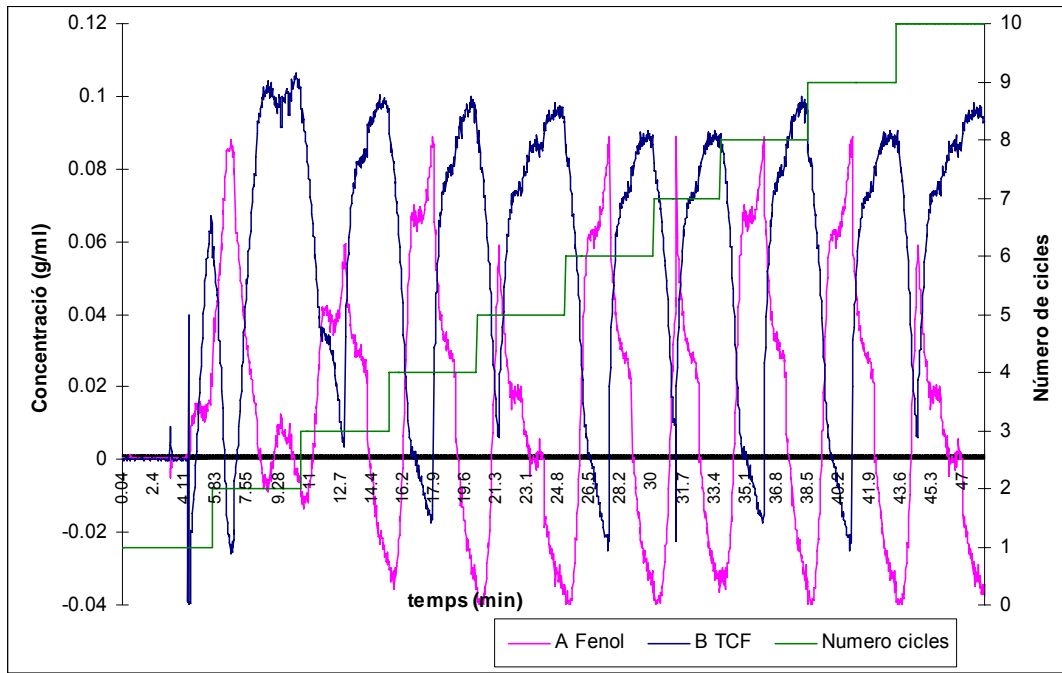


Gràfic 3.16. Representació de la sortida del refinat i de l'extracte a la sortida del sistema.

Cal comentar que emprant aquestes condicions de treball, la puresa que s'obtindrà no és molt alta. Tots dos productes s'obtenen a un 80% màxim. Però és un valor acceptable abans de dur a terme la optimització.

Separació de la mescla en la unitat de disseny ràpid SMB d'una columna.

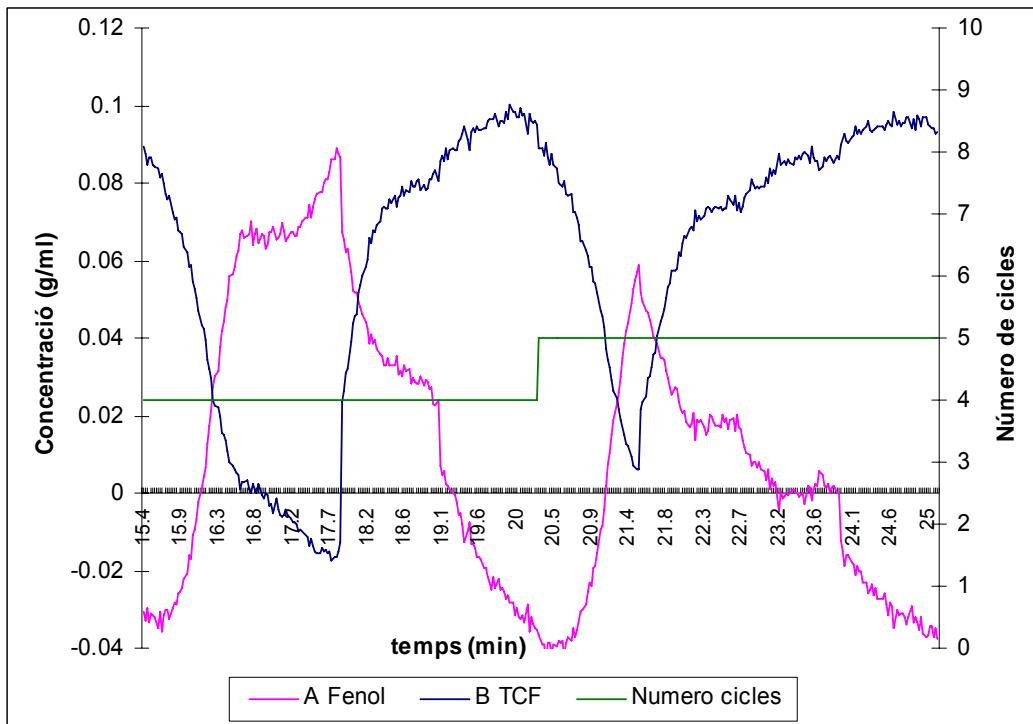
Un cop obtingudes les dades de la simulació, aquestes es van introduir al programa de control del sistema SMB per tal de dur a terme la separació en continu obtenint els resultats que es mostren al Gràfic 3.17 i en la seva ampliació (Gràfic 3.18).



Gràfic 3.17. Separació d'una mescla de fenol i triclorofenol en un SMB al llarg del temps.

Els valors de les concentracions negatives es deuen a què en alguns moments el valor de l'absorbància és inferior al valor que s'ha emmagatzemat com a representant de la fase mòbil pura (vector "reference"). En aquest cas, caldria una correcció de la línia de base per tal de què el valor mínim correspongués a una concentració zero.

Cada corba del gràfic representa la composició de sortida de cadascuna de les columnes de la unitat SMB. Es pot veure com el sistema s'estabilitza a partir del 3r cicle (en esglaons verds al gràfic), moment a partir del qual les corbes es van repetint al llarg del temps.



Gràfic 3.18. Representació de dos cicles d'un SMB.

3.4.2. Separació d'una mescla de *p*-aminofenol i *o*-aminofenol.

El paracetamol pot ser sintetitzat (Vogel, 1987) a partir del fenol en tres passos de síntesi. L'últim pas de la síntesi és la reacció entre el *p*-aminofenol i l'anhidrid acètic per formar el paracetamol. Per tal de poder fer reaccionar el paracetamol, aquest ha d'estar lliure d'impureses, entre elles *o*-aminofenol, que també puguin reaccionar amb l'anhidrid acètic fent baixar així el rendiment de la reacció.

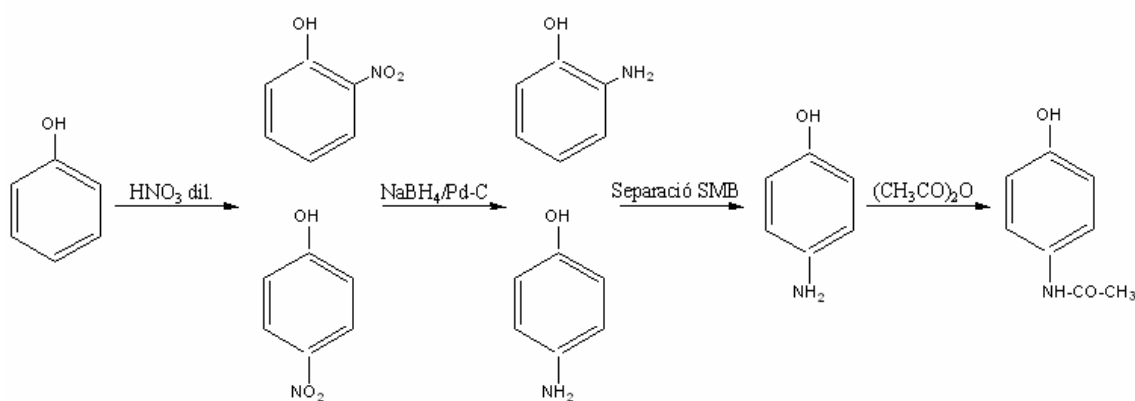


Figura 3.43: Síntesi del paracetamol a partir de fenol

Normalment els compostos que se separen són els nitrofenols en un procés de destil·lació.

En aquest treball s'estudia la separació dels aminofenols a través d'un procés SMB en continu estalviant així la despesa energètica que suposa una destil·lació. A més, la separació de dos isòmers és un dels casos en els que es justifica l'ús de tècniques de separació en continu com ara l'SMB. Com que es treballa en continu la separació pot ser intercalada entre dos passos de síntesi de manera que la sortida de refinat que contindrà *p*-aminofenol gairebé pur es pot fer arribar a un reactor PFR que el farà reaccionar amb l'anhidrid acètic.

Condicions de treball per a la separació de la mescla.

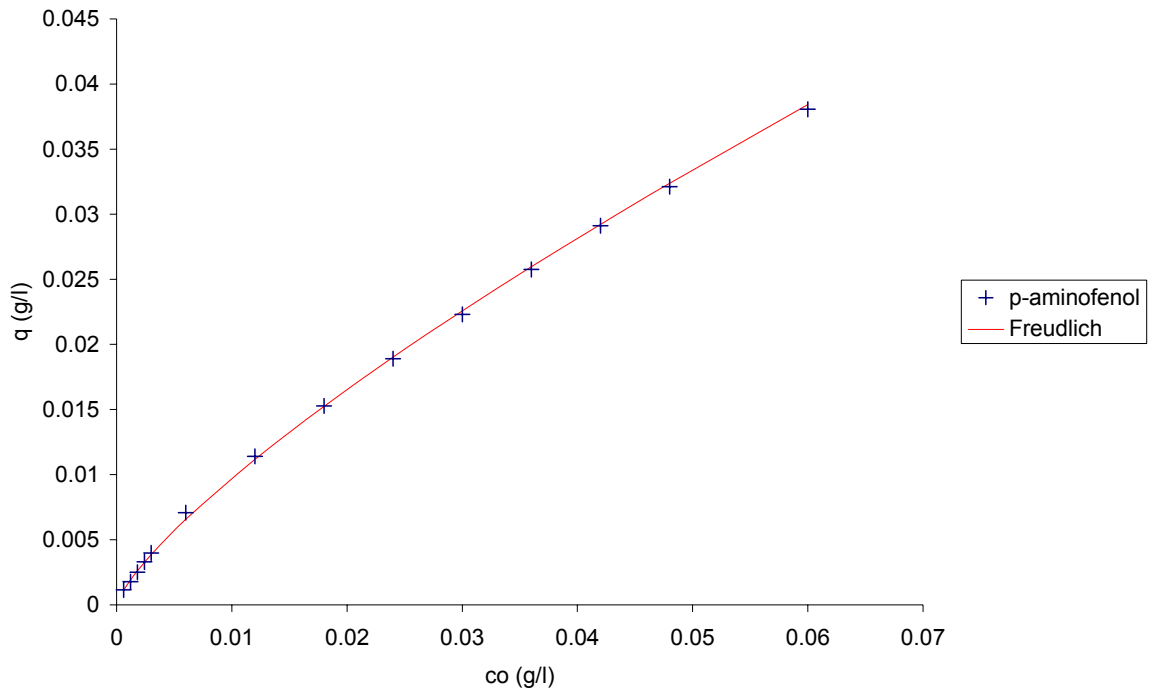
La fase mòbil escollida per dur a terme la separació va ser sílice RP18 (grau 633, 200-425 mesh). Per tant, la fase mòbil utilitzada va ser de naturalesa polar. Diferents proves van permetre concloure que una mescla 85% aigua i 15% acetonitril donaven una bona relació entre la separació obtinguda i el temps de residència a l'interior del sistema.

Després de fer un escombratge de longituds d'ona es va decidir treballar a 305 nm ja que les dues substàncies hi eren clarament visibles i el detector no quedava saturat a la concentració màxima de treball.

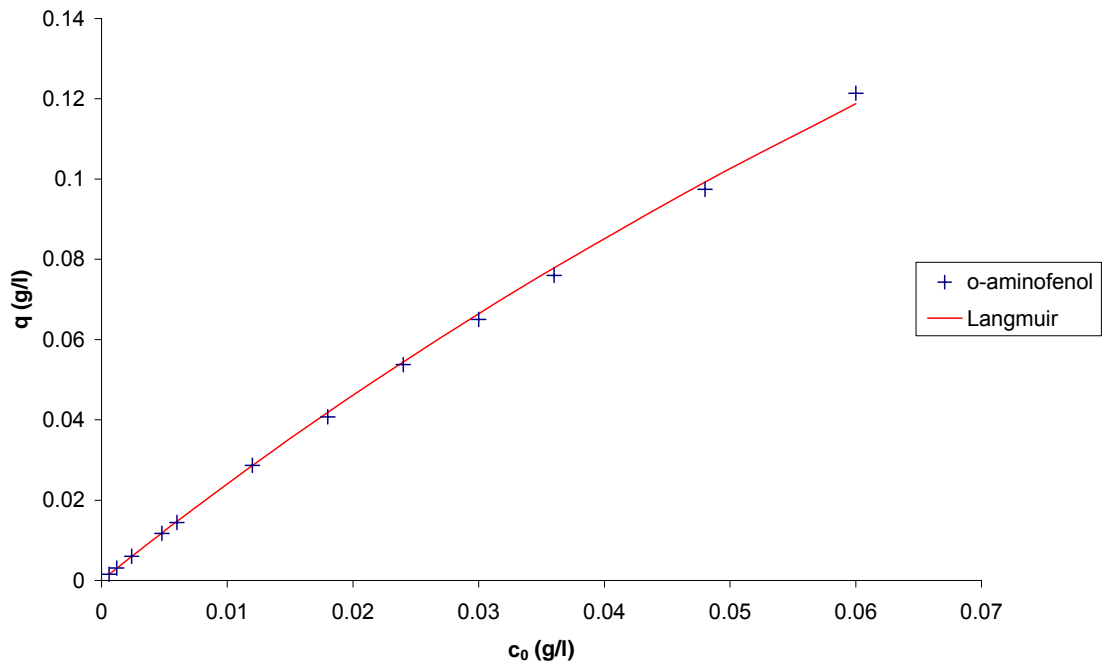
Un estudi preliminar de solubilitat de les substàncies va permetre concloure que una concentració de 0,06 g/l per cada substància era un valor correcte de treball. A la mescla, però, es va buscar que el *p*-aminofenol fos el component majoritari de manera que es va treballar amb una mescla de 0,04 g/l de *p*-aminofenol i 0,02 g/l d'*o*-aminofenol.

Isotermes d'adsorció de les substàncies implicades.

Les isotermes de les substàncies s'han determinat per anàlisi frontal. En cada cas la isoterma ajustada és diferent de manera que tot i que les dues substàncies tenen una estructura molt semblant, el seu comportament a l'interior de la columna no és el mateix. Les dades del *p*-aminofenol s'ajusten a un model Freundlich mentre que el millor ajust que s'ha aconseguit per l'*o*-aminofenol és el model de Langmuir:

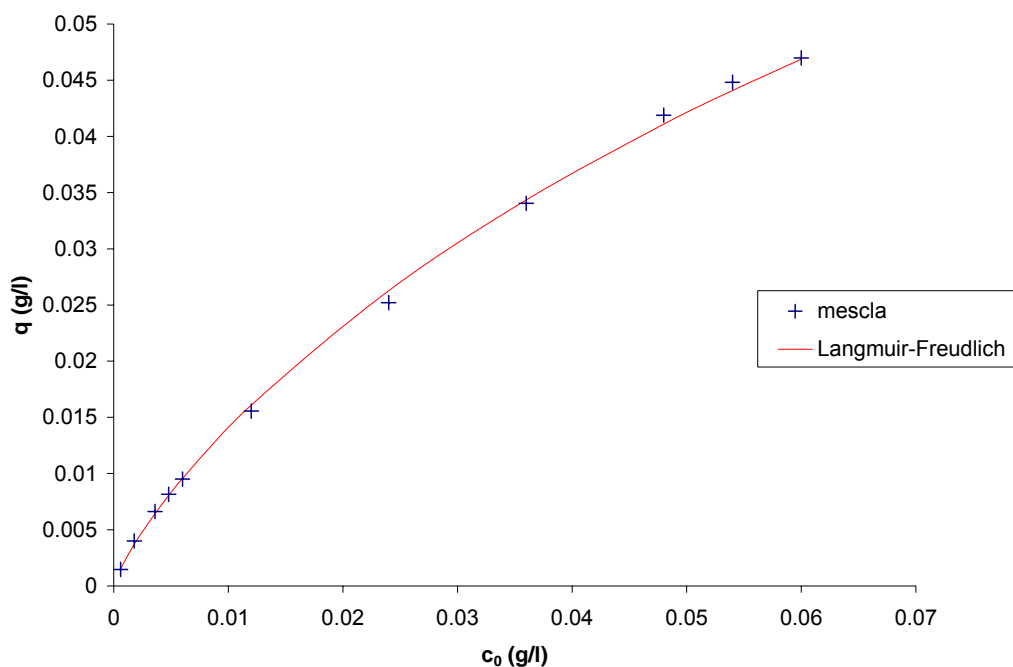


Gràfic 3.19. Isoterma d'adsorció del *p*-aminofenol i ajust d'aquesta a un model Freudlich. Dades experimentals en blau i ajust aconseguit en vermell.



Gràfic 3.20. Isoterma d'adsorció de l'*o*-aminofenol i ajust d'aquesta a un model Langmuir. Dades experimentals en blau i ajust aconseguit en vermell.

S'ha determinat també una aproximació d'isoterma per als dos components considerant-los com un de sol. El millor ajust aconseguït és el d'una isoterma combinació de les dues anteriors confirmant així el diferent comportament que presenta cada isòmer en front del rebliment.



Gràfic 3.21. Isoterma d'adsorció de la mescla d'isòmers i ajust a una combinació de models Langmuir i Freudlich. Dades experimentals en blau i ajust aconseguït en vermell.

Els valors de les constants de les isoterms obtingudes són:

	<i>o</i>-aminofenol Langmuir	<i>p</i>-aminofenol Freudlich	mescla Langmuir-Freudlich
q_s (g/l)	0,56	0,33	0,16
b (l/g)	4,5	--	5,8
n	--	1,30	0,82

Taula 3.1. Valors de les constants de les isoterms ajustades.

Si s'observa el valor de la càrrega màxima, es pot observar que la columna presenta una major capacitat per l'*o*-aminofenol que no pas pel *p*-aminofenol. Això es deu a què el *p*-aminofenol és més polar i per tant presenta una menor afinitat per rebliments de naturalesa apolar.

Condicions de treball d'una unitat SMB de quatre columnes.

Un cop es disposa de les dades de les isoterms, aquestes s'introdueixen al programa de simulació de SMB per tal de trobar les condicions òptimes de treball.

Cal tenir en compte que la substància menys retinguda és el *p*-aminofenol. Aquest és el component d'interès en la síntesi del paracetamol i és el que interessa obtenir pur. La simulació s'ha ajustat a obtenir la major puresa de *p*-aminofenol a la sortida de refinat.

Així, les millors condicions que s'han obtingut són:

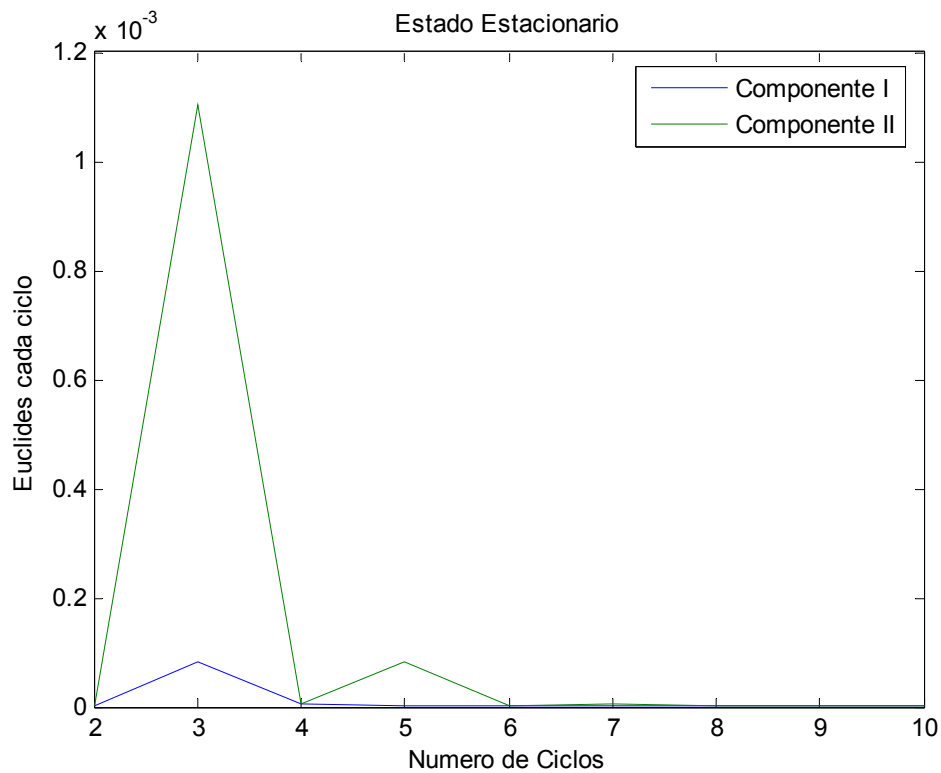
- Temps de canvi primer cicle: 4 minuts
- Temps de canvi de la resta de cicles: 4 minuts
- Cabal zones 1-3: 8ml
- Cabal zones 2-4: 7 ml

El programa també indica, a través del gràfic d'Euclides, que el sistema s'hauria d'estabilitzar a partir del 4rt cicle (64 minuts) i com seran les sortides de producte tant per extracte com per refinat.

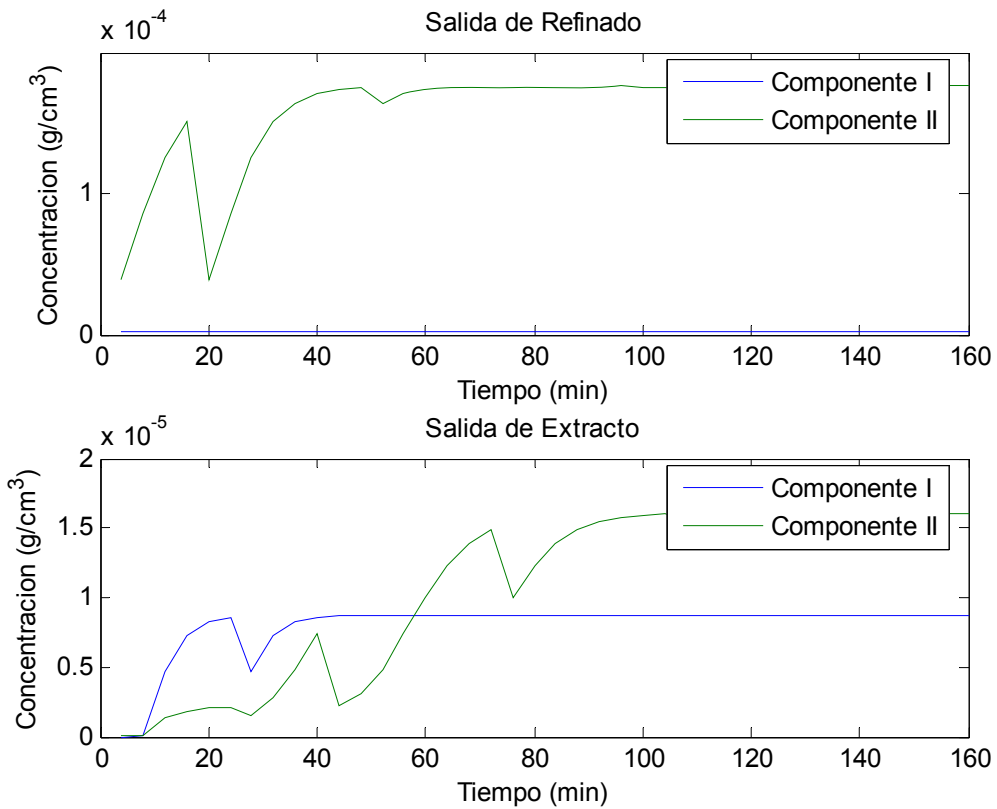
En la simulació, el "*componente I*" és l'*o*-aminofenol mentre que el "*componente II*", el menys retingut, és el *p*-aminofenol.

Es pot observar com la proporció de *p*-aminofenol en la sortida de refinat és molt més alta que la de l'altre component.

El sistema arriba a l'estat estacionari al cap d'una hora de funcionament.

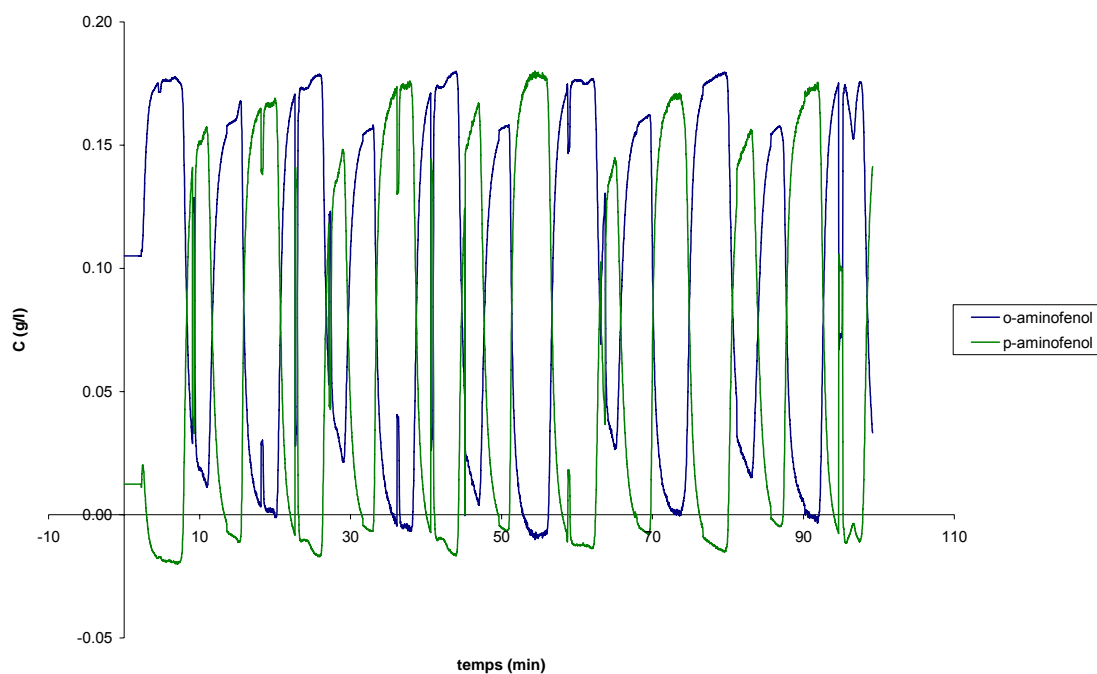


Gràfic 3.22. Gràfic d'Euclides per a la separació de para i orto aminofenol



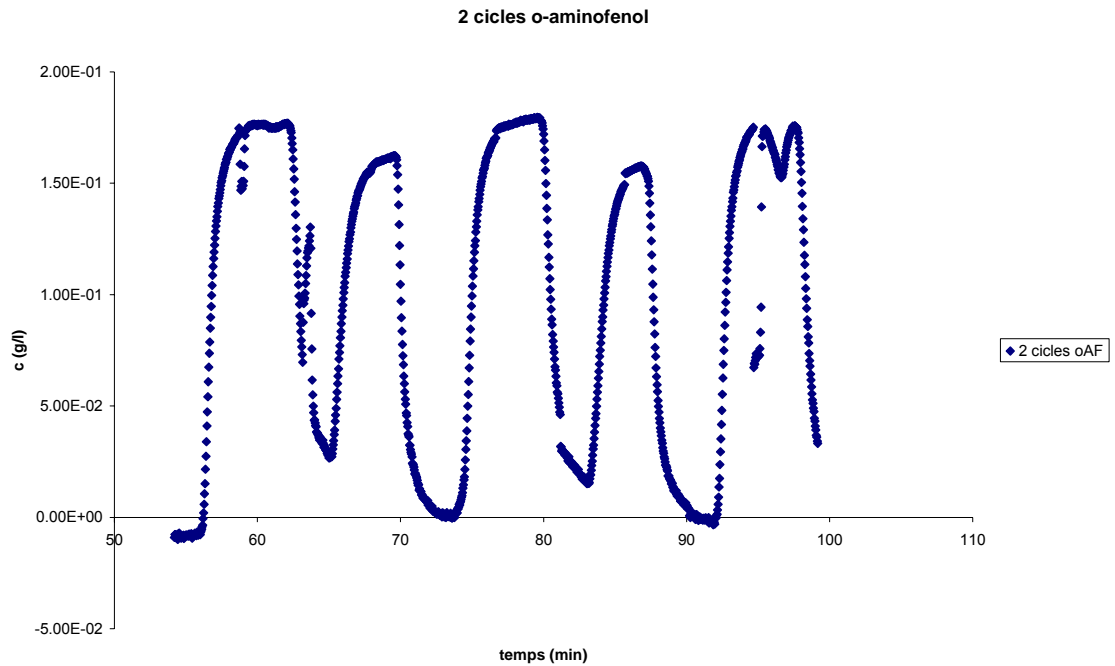
Gràfic 3.23. Simulació que representa la sortida del refinat i de l'extracte a la sortida de l'SMB.

Els resultats als que s'ha arribat amb el prototipus de SMB es presenten a continuació:

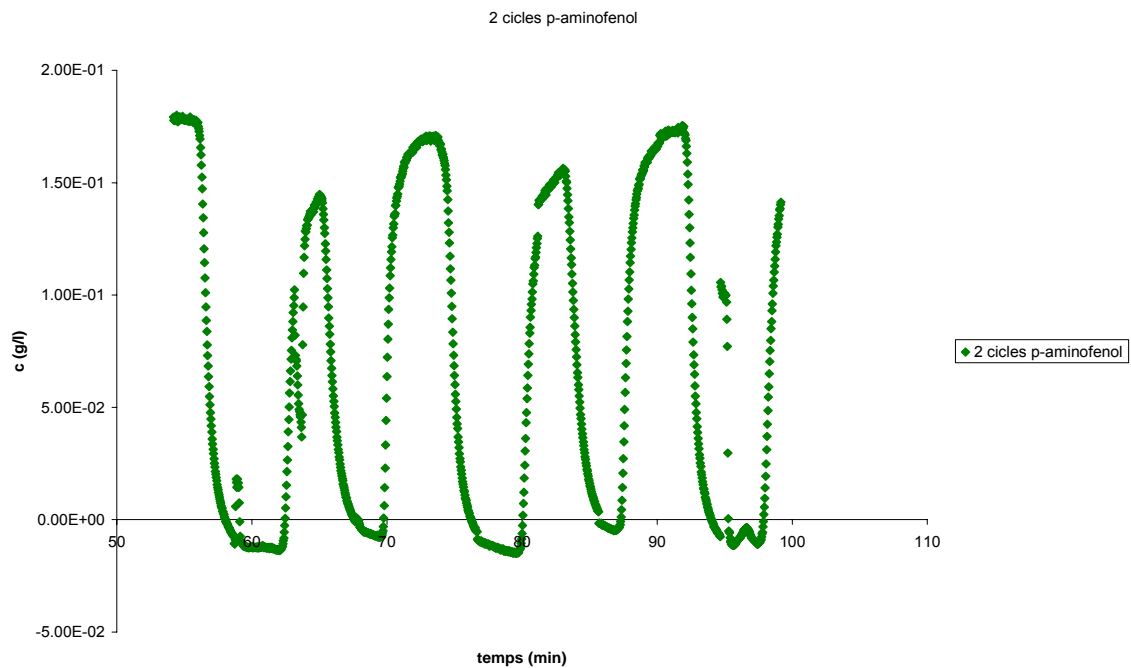


Gràfic 3.24. Resultat de la separació de *o*-aminofenol i *p*-aminofenol utilitzant el prototipus de SMB.

Si es representen els dos últims cicles de la simulació per a cada component, els resultats als que s'ha arribat són per a l'*o*-aminofenol:



Gràfic 3.25. Representació dels últims dos cicles per a la sortida de l'*o*-aminofenol.



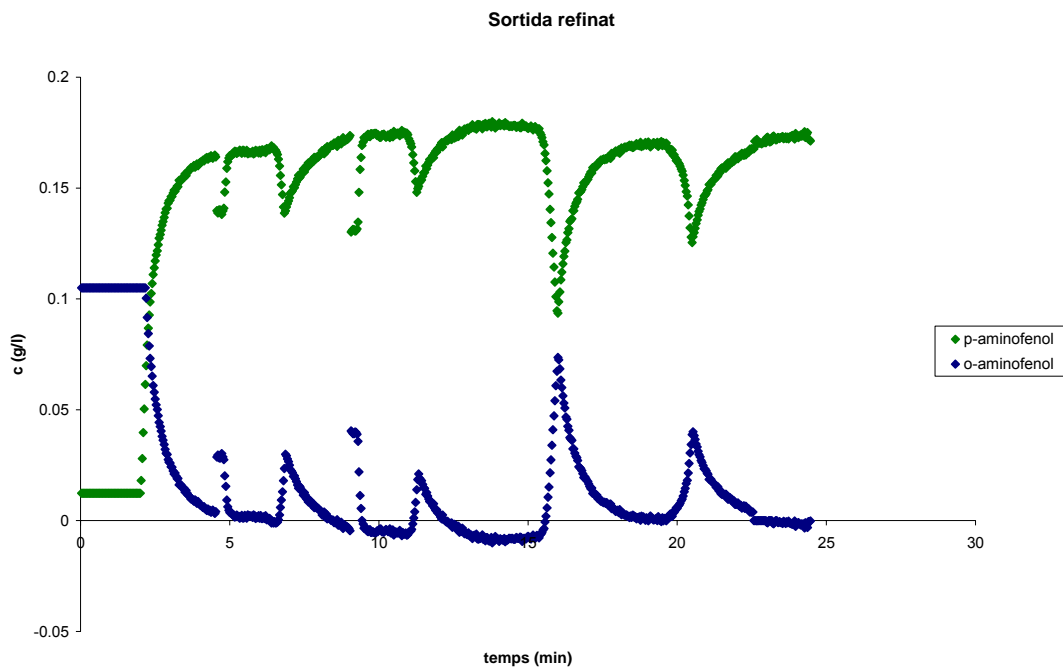
Gràfic 3.26. Representació dels últims dos cicles per a la sortida del *p*-aminofenol

Els valors de les concentracions negatives es deuen a que en alguns moments el valor de l'absorbància és inferior al valor que s'ha emmagatzemat com a representant de la fase mòbil pura (vector "*reference*"). En aquest cas, caldria

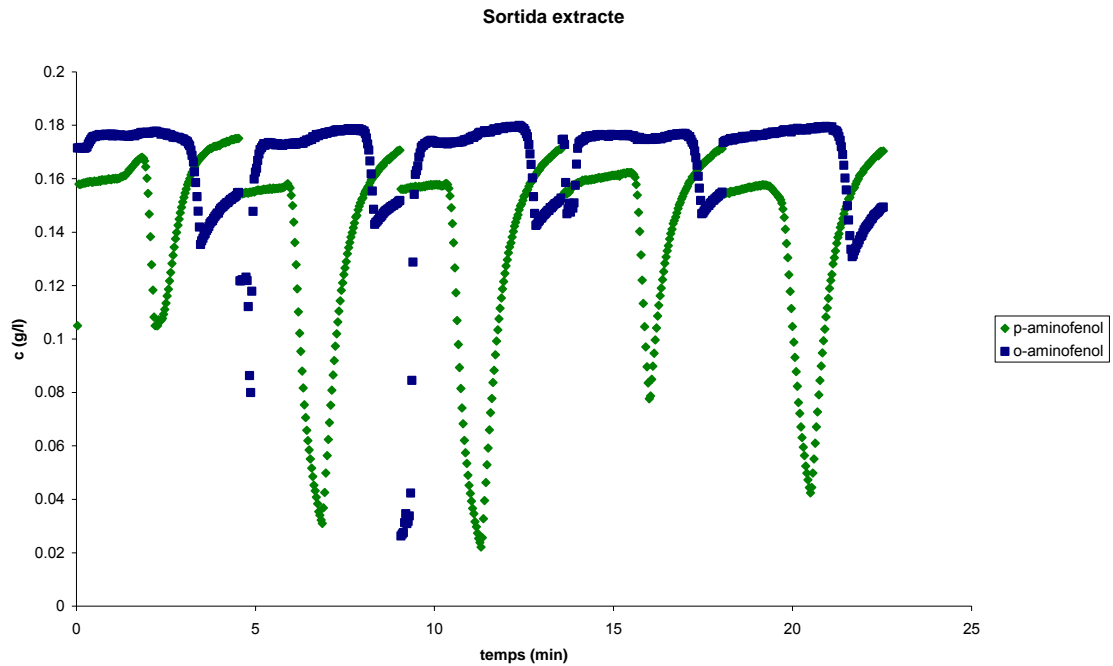
una correcció de la línia de base per tal de què el valor mínim correspongués a una concentració zero.

Es pot comprovar que efectivament s'arriba a un estat estacionari perquè el perfil de concentracions a la sortida de la columna es va repetint al llarg del temps.

Per tal de comprovar que les substàncies se separen correctament s'ha de veure el perfil de concentracions a la sortida refinat, on surt la substància menys retinguda (el *p*-aminofenol) i la sortida a extracte (l'*o*-aminofenol).



Gràfic 3.27. Concentració de les dues substàncies a la sortida de refinat.



Gràfic 3.28. Concentració de les dues substàncies a la sortida d'extracte.

Es pot observar, tal i com s'havia predit en la simulació, que a la sortida de refinat s'aconsegueix una molt bona separació entre les dues substàncies. S'arriba a aconseguir una concentració de *p*-aminofenol de 17.54 g/l fet que suposa una puresa del 97%.

La sortida d'extracte en canvi és una mescla de les dues substàncies tal i com s'havia predit amb el simulador. Si s'admet que l'objectiu de la separació era el *p*-aminofenol de màxima puresa i no una separació de tots dos amb una puresa raonablement alta, s'ha aconseguit l'objectiu.

El perfil de concentracions per a les dues substàncies no arriba a ser horitzontal presentant una sèrie de baixades brusques al final del temps de canvi per a cada columna. Això es deu a que el programa perd un temps calculant les concentracions a la sortida per a poder així alimentar la següent columna. Aquest temps de retard, acostuma a ser d'entre 30 i 50 segons.

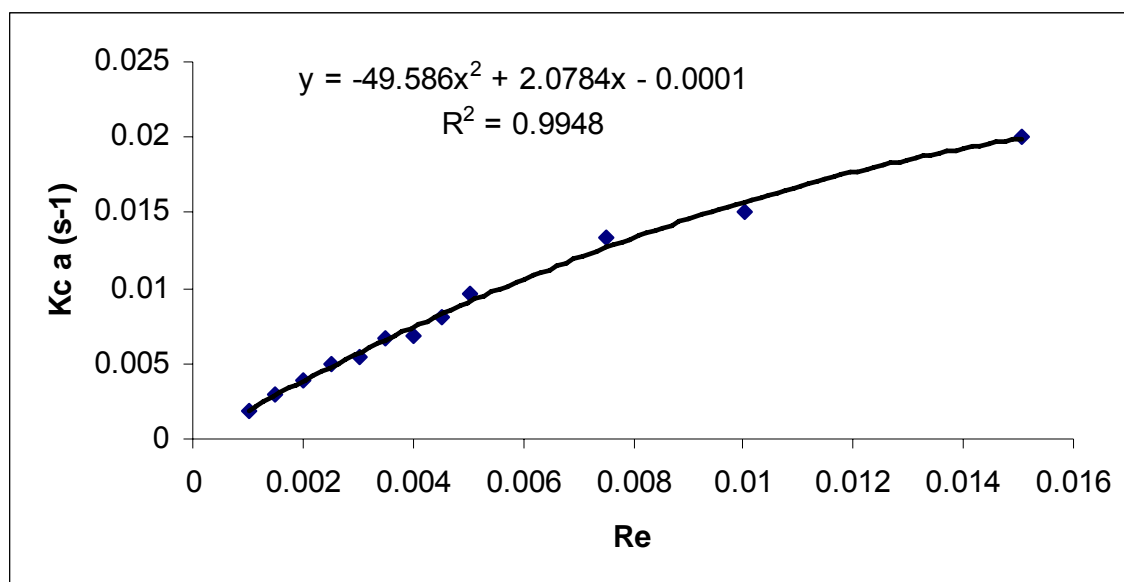
3.5. Canvi d'escala

3.5.1. Càlcul del coeficient global de transferència de matèria.

A partir de les isoterms d'adsorció a diferents cabals, s'han obtingut els valors del punt de ruptura: c_{rup}/C_0 i t_{rup} .

L'estudi del coeficient de transferència (veure apartat 2.4.1) s'ha fet sobre sílice RP18, el mateix rebliment que s'ha utilitzat en la separació dels dos components.

La representació de $K_c \cdot a$ en funció del número de Reynolds ha de donar una funcionalitat que tendeixi cap a una asímtota per a valors elevats de Re tal i com es pot observar en el següent gràfic:

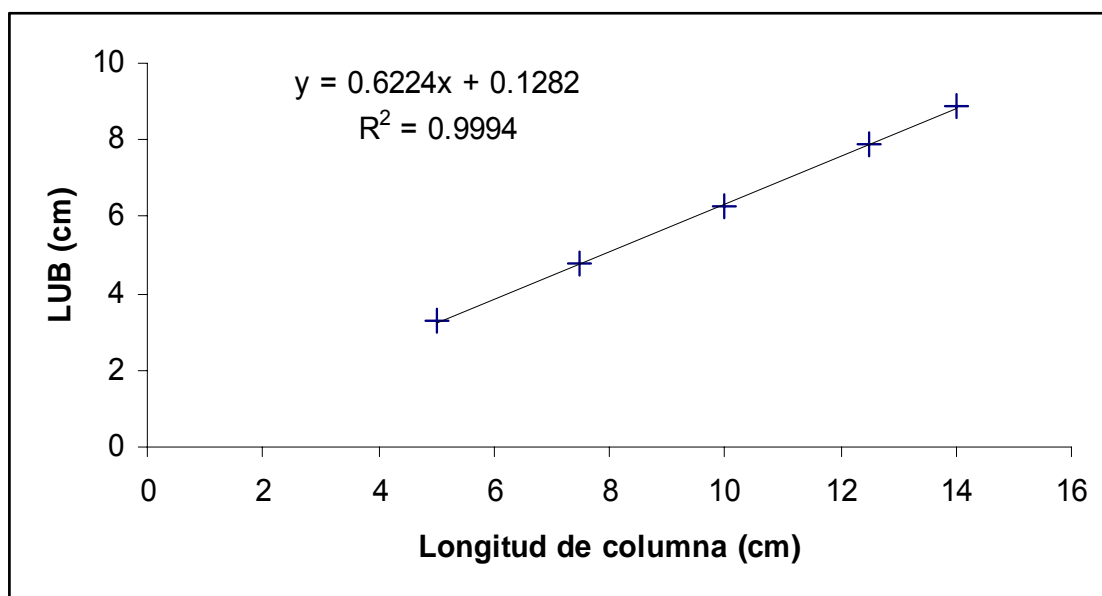


Gràfic 3.29. Relació entre el coeficient global de transferència i el número de Reynolds per al rebliment utilitzat.

3.5.2. Càlcul de la longitud equivalent de llit no utilitzat.

Pel que fa a la longitud equivalent de llit no utilitzat (apartat 2.4.2) s'han dut a terme diferents experiències variant cada vegada la longitud de rebliment a l'interior de la columna. Els resultats obtinguts són una funcionalitat lineal entre la longitud de la columna i la longitud de llit no utilitzat per a un valor fix de concentració injectada.

Per a una concentració d'adsorbat de 0.18 g/l i treballant sempre a un cabal de 7 ml/min s'han obtingut les corbes de ruptura per 5, 7.5, 10, 12.5 i 14 cm de rebliment a l'interior de la columna. La funcionalitat que s'ha obtingut es mostra a continuació:



Gràfic 3.30. Relació entre la longitud de rebliment i la longitud de llit no utilitzat.

4. Part experimental.

4.1. Calibratge dels instruments

Abans d'iniciar l'experimentació amb el sistema, cal calibrar les bombes i l'espectrofotòmetre.

4.1.1. Calibratge de l'espectrofotòmetre

Per comprovar el correcte funcionament de l'espectrofotòmetre s'ha de dur a terme la lectura de l'espectre d'alguna substància de la qual n'existeixi l'espectre a la bibliografia. Per les longituds d'ona de l'ultraviolat, s'ha utilitzat el fenol en aigua mentre que per les longituds d'ona del visible s'ha utilitzat CuSO_4 in aigua.

El fenomen de l'absorció de llum segueix la llei de Lambert i Beer:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (\text{Eq. 4.1})$$

on: A és l'absorbància, ε és l'absortivitat molar, C és la concentració de l'analit en mol/L i d és la longitud del camí òptic recorregut o *path length* de la cel·la de l'espectrofotòmetre expressada en cm.

L'absorbància es calcula com:

$$A = \log \frac{I_{reference} - I_{dark}}{I_{sample} - I_{dark}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

on $I_{reference}$ representa la intensitat del compost de referència, I_{sample} és la intensitat de la mostra a estudiar i I_{dark} és la intensitat del compost de referència amb les làmpades apagades.

L'espectrofotòmetre USB4000 mesura la intensitat i el programa elaborat retorna el gràfic de l'absorbància en funció de la longitud d'ona. Els espectres de la literatura representen ε en funció de λ , la longitud d'ona. Un cop mesurada la intensitat i calculada l'absorbància, es pot calcular ε com: $\varepsilon = \frac{A}{C \cdot d}$

(en el cas de l'espectrofotòmetre utilitzat, d mesura 10mm).

4.1.2. Calibratge de les bombes

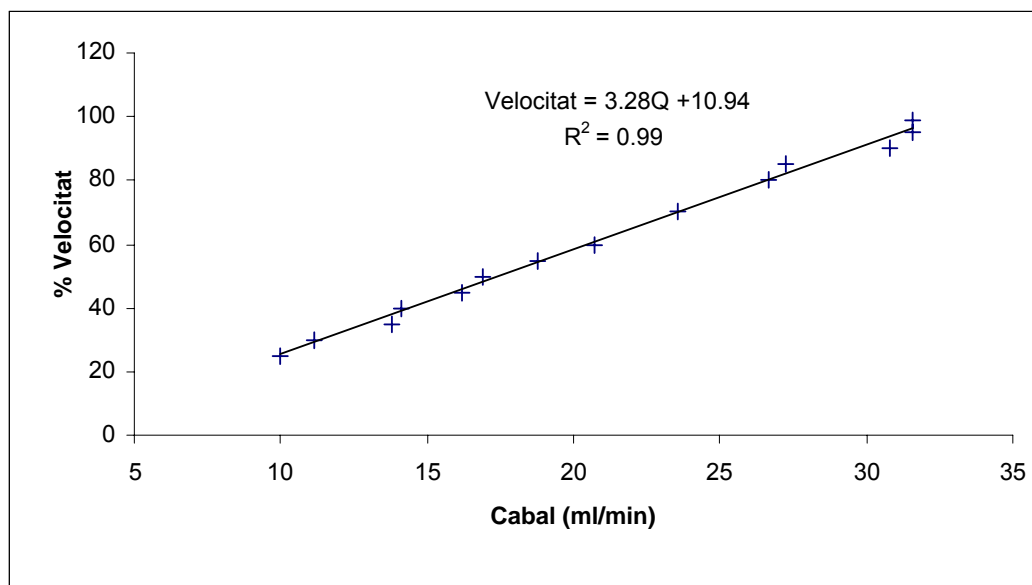
El calibratge de les bombes consisteix principalment en determinar el cabal que poden donar en variar la velocitat de gir del rodet.

El primer problema amb el que s'ha topat és que per sota d'una velocitat del 20% la bomba no gira. Aquest problema es deu al material del què està fet el tub: el neoprè és un material flexible però no tant com per exemple la silicona; el tub de neoprè ofereix una resistència major que fa que a baixos cabals el motor del rodet de la bomba no pugui superar aquesta resistència.

A més a més d'aquest problema, també hi ha la diferència entre el comandament manual i el senyal enviat des de l'ordinador. S'ha observat que utilitzant tub de neoprè i controlant la bomba des de l'ordinador, el rodet no gira per velocitats de bomba per sota el 25%. La diferència amb el 20% comentat al paràgraf anterior es deu a que el mínim senyal enviat per l'ordinador no és suficient per fer girar el rodet. Hi ha un desfasatge entre el senyal emès per l'ordinador i senyal captat per la bomba.

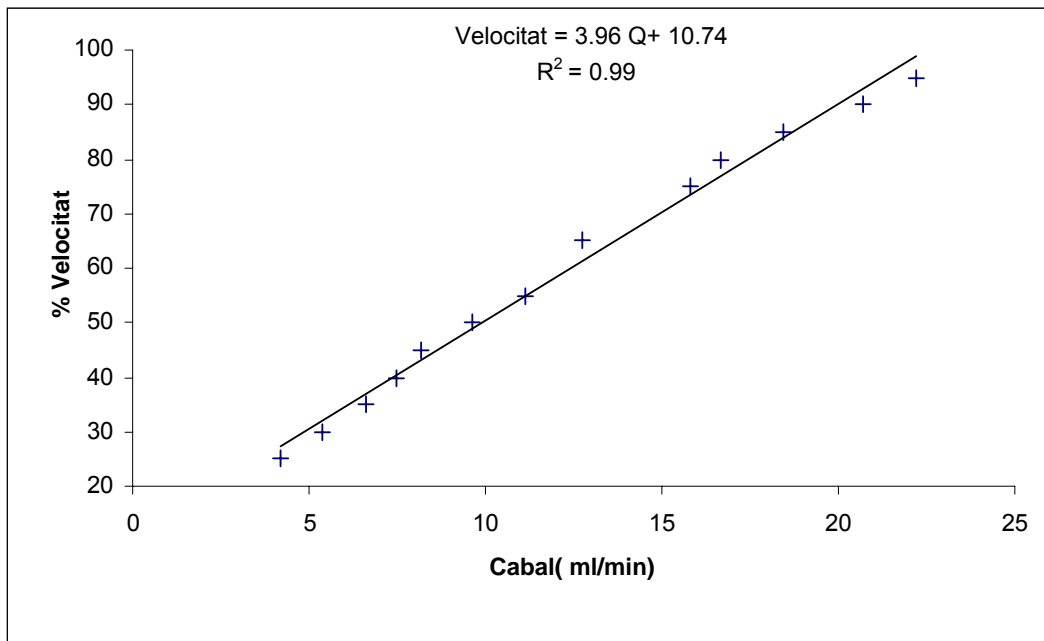
A continuació es mostren les rectes de calibratge de les bombes:

Bomba A



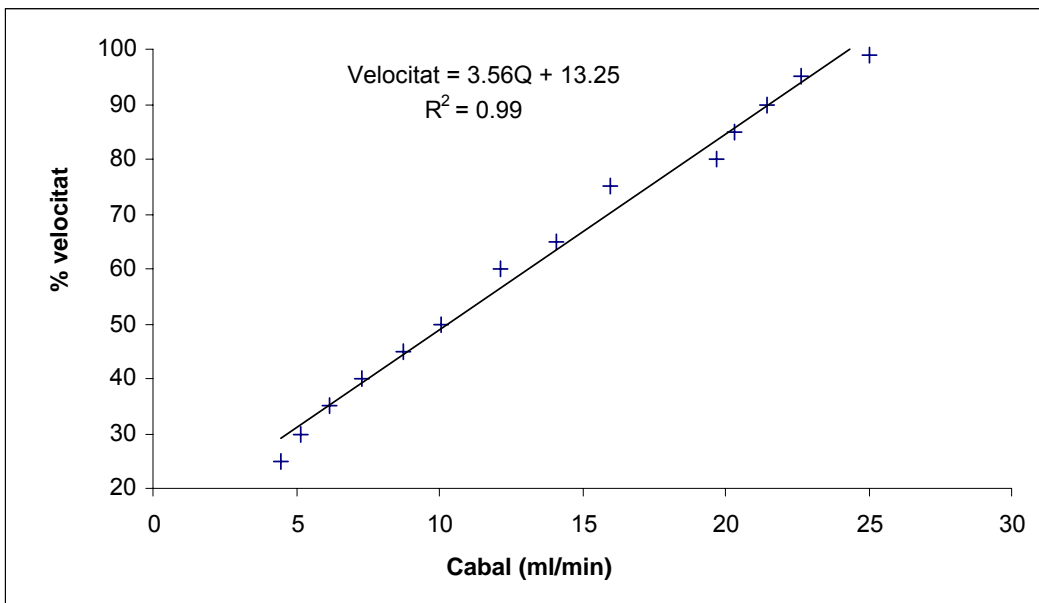
Gràfic 4.1. Tant per cent de velocitat vs. Cabal (ml/min) de la bomba A

Bomba B



Gràfic 4.2. Tant per cent de velocitat vs. Cabal (ml/min) de la bomba B

Bomba C



Gràfic 4.3. Tant per cent de velocitat vs. Cabal (ml/min) de la bomba C

Es pot comprovar que el cabal mínim al que es pot treballar amb les bombes B i C és una mica inferior als 5 ml/min mentre que amb la bomba A és de 10 ml/min. Aquesta última bomba és la que s'utilitza per vehicular fase mòbil.

Les equacions del calibratge s'introdueixen en el codi del programa d'execució del sistema, ja que serveixen per transformar els cabals que s'obtenen a la sortida de la columna en velocitat per tal de poder alimentar la següent columna amb aquest mateix cabal i així simular cada etapa d'un SMB.

4.2. Determinació de les isoterms d'adsorció

Equip utilitzat

S'ha utilitzat un cromatògraf HPLC Spectrasystem amb detector ultraviolat model UV1000 de Thermo.

La columna que s'ha utilitzat és una columna de RPLC model "mediterranea sea18" de Teknokroma de 15cm de longitud, 0,46cm de diàmetre i un tamany de partícula de 5 µm.

El sistema presenta un volum mort fora la columna de 0,91ml i un volum mort amb columna de 1,067ml. El primer valor s'ha determinat injectant un traçador que no queda retingut al sistema sense columna i el segon injectant el mateix component al sistema amb la columna.

Totes les experiències s'han realitzat a un cabal d'1ml/min.

Temperatura d'operació

Totes les isoterms d'adsorció s'han determinat a temperatura ambient prenent uns valors d'entre 21 i 25°C.

Marge de concentracions i fase mòbil utilitzada

S'ha buscat treballar a concentracions baixes per tal de poder utilitzar isoterms lineals i per veure fins on podia treballar el detector del prototipus de la unitat SMB que s'ha construït.

En la mescla de fenol i triclorofenol s'han utilitzat concentracions de 0,1 g/l de cada substància dissoltes en una mescla de isopropanol i heptà amb un 5% d'isopropanol.

En la mescla de *o*-aminofenol i *p*-aminofenol s'han utilitzat concentracions de 0,04 g/l de *p*-aminofenol i 0,02 g/l de *o*-aminofenol dissoltes en una mescla d'acetonitril i aigua amb un 15% d'acetonitril.

Mètode de determinació de les isoterms d'adsorció

Mescla fenol i triclorofenol

Les isoterms de la mescla del fenol i el triclorofenol es van determinar pel mètode batch. Es van omplir diferents vials amb una quantitat determinada de sílice i en ells es va afegir mescla de fenol i triclorofenol dissolta en la fase mòbil corresponent a diferents concentracions. En cada cas, la quantitat total afegida a cada vial és de 20 ml.

Els vials s'agiten i es deixen reposar un mínim de 48 hores per tal de que s'arribi a l'equilibri.

Un cop s'ha assolit l'equilibri s'injecta al cromatògraf una alíquota del líquid que queda al vial trobant així la quantitat de cada substància que no ha quedat retinguda. La massa de substància retinguda es pot determinar per balanç màssic del sistema (segons com s'ha indicat al capítol 2.3.1).

La taula amb els valors que han portat a les isoterms es presenten a l'annex.

*Mescla *p*-aminofenol i *o*-aminofenol*

Les isoterms de les substàncies que constitueixen aquesta mescla es van determinar pel mètode de l'anàlisi frontal. Es va treballar en tot el marge de concentracions que va des d'un 1% de la concentració màxima de treball dels analits fins a la pròpia concentració màxima.

Un cop obtingudes les corbes de ruptura aquestes es van analitzar tal i com s'indica al capítol 2.3.1 obtenint així les isoterms d'adsorció.

Les corbes de ruptura es presenten a l'annex.

Longitud d'ona de treball

S'ha buscat una longitud d'ona on els dos components siguin clarament visibles sense arribar a saturar el detector a les seves concentracions màximes de treball.

La mescla de fenol i triclorofenol es va analitzar a 270nm i la de *p*-aminofenol i *o*-aminofenol a 305nm.

4.3. Característiques de la unitat SMB

En totes dues separacions s'ha treballat a les mateixes longituds d'ona utilitzades en la determinació de les isoterms d'adsorció i amb les mateixes fases mòbils que ja s'han comentat.

S'han canviat les condicions de treball (indicades al capítol 3.4) i la fase estacionària del sistema. La capacitat d'adsorció de la columna depèn del tipus de rebliment així, s'han hagut de determinar algunes característiques de les columnes en funció del rebliment.

Per a la separació del fenol i el triclorofenol s'ha utilitzat sílica gel Davisil de Merck i per a la separació d'*o*-aminofenol i *p*-aminofenol sílica RP18 grau 663 de Sigma-Aldrich.

A continuació es presenten les característiques de les fases estacionàries utilitzades.

Sílica RP18 Sigma-Aldrich	
mesh	200 - 400
mida partícula	40 – 63 µm
superfície per unitat de massa	550 m ² /g
densitat de cadena RP18	20 – 22%
densitat de la sílica	0,725 g/cm ³
volum específic de porus	0,59 cm ³ /g
Volum de columna	11,78 ml
Volum buit a l'interior de la columna	5,038 ml
Porositat partícula	0,427
Porositat columna	0,518

Taula 4.1. Característiques de la sílica RP-18 de Sigma-Aldrich

Sílica Grau 633 Merck	
mesh	70 - 230
mida partícula	35 – 75 µm
densitat de la sílica	0,46 g/cm ³
volum específic de porus	0,75 cm ³ /g
Volum de columna	11,78 ml
Volum buit a l'interior de la columna	4,06 ml
Porositat partícula	0,345
Porositat columna	0,494

Taula 4.2. Característiques de la sílica grau 633 de Merck

5. CONCLUSIONS

Com a conseqüència de tot el que s'ha exposat, les conclusions del present treball són:

1.- S'han creat les eines necessàries per a estudiar la viabilitat de dur a terme la separació de mescles de dos i tres components basats en un mètode de separació en continu tipus SMB.

2.- S'ha creat un sistema per al disseny ràpid i econòmic de separadors SMB que consta de:

- Un equip amb una única columna que permet simular el comportament d'una columna qualsevol integrada en un sistema SMB.
- Un programa de control de l'instrument que permet programar la simulació de cicles complets de separadors SMB. Aquest programa permet treballar amb separacions formalment binàries o ternàries, en conformacions de SMB de 4, 6 i 8 columnes i combinació d'elles agrupades en 4 zones de treball.
- Un programa de simulació numèrica i optimització de separadors SMB.

4.- S'ha desenvolupat el programa de control del sistema anterior a partir del qual es pot estudiar experimentalment la separació de substàncies en continu mitjançant un SMB de quatre columnes, una columna per cada zona d'operació.

5.- La combinació del programa i el sistema de disseny de SMB permet establir la variació de la concentració de cada substància amb el temps podent així determinar: el nombre de columnes per zona, el temps de canvi de cada columna, el cabal d'operació a cada zona i la concentració de cada substància per cada sortida de l'SMB.

6.- El correcte funcionament de l'equip complet s'ha verificat amb una separació de dos components, fenol i triclorofenol, determinant-ne les condicions òptimes de separació:

- Tot i que la retenció entre aquetes dues substàncies és molt similar, el prototipus ha permès estudiar el comportament de la unitat SMB completa.

- El sistema arriba a l'estat estacionari a partir del tercer cicle de l'SMB complet.

7.- S'ha estudiat la separació del *p*-aminofenol i l'*o*-aminofenol com a part integrant del procés de fabricació del paracetamol i se n'han trobat les condicions òptimes d'operació.

- S'ha buscat la màxima puresa del *p*-aminofenol en detriment de la puresa de l'*o*-aminofenol.

- S'ha aconseguit una puresa de *p*-aminofenol en la sortida refinat del 97%.

- El sistema arriba a l'estat estacionari a partir del quart cicle.

8.- Des del punt de vista del canvi d'escala, s'han determinat els valors de la longitud no utilitzada de rebliment y del coeficient global de transferència de matèria per tal de poder extrapolar els resultats del prototipus a escala industrial.

9.- El present treball demostra la viabilitat de simular i optimitzar sistemes de SMB complexes a partir d'un sistema experimental integrat per una sola columna i la seva combinació amb un programa de simulació.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abunasser, N.; Wankat, P.C. One-Column Chromatograph with Recycle Analogous to Simulated Moving Bed Adsorbers: Analysis and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 435291-5299.
- Andersson, J.; Sahoo, D.; Mattiasson, B. Isolation of potato proteins using simulated moving bed technology. *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, *101*, 1256-1263.
- Araujo, J.M.M.; Rodrigues, R.C.R.; Eusebio, M.F.J., Mota, J.P.B. On-line enantiomeric analysis using high-performance liquid chromatography in chiral separation by simulated moving bed. *J. Chromatogr., A.* **2008**, *1189*, 292-301.
- Armas, D. Comunicació privada grup de recerca PQAT, Barcelona 2006 (TFC dirigit per Julià Sempere).
- Avilés, K. Tesi doctoral, IQS CETS, Barcelona, Espanya, 2004.
- Awadé, A.; Efstathiou, T. Comparison of three liquid chromatographic methods for egg-white protein analysis. *J. Chromatogr., B.* **1999**, *723*, 69-74.
- Berg, C. *Trans. AIChE.* **1946**, *42*, 665
- Blehaut, J.; Nicoud, R.; Recent aspects in simulated moving bed. *Analysis Magazine*, **1998**, *7*, 26.
- Boon, F.; Vroon, R.; Timmer, J.; Bussmann, P.J.T. Process innovation in the sugar industry: chromatographic sugar separation using SMB technology. *AIChE Annu. Meet., Conf. Proc.* **2006**, 320g/1-320g/8.
- Cuevas, K. Comunicació privada grup de recerca PQAT, Barcelona 2008 (TFC dirigit per Julià Sempere).
- Çengel, Y.A.; Boles, M.A. Termodinámica; McGrawHill, México 2002.
- Dabrio, M. *Cromatografía y electroforesis en columna*; Springer-Verlag; Ibérica 2000.

- Donatti, M. Comunicació privada grup de recerca PQAT, Barcelona 2007 (TFC dirigit per Julià Sempere).
- Fausnaugh-Pollit, J.; Thevenion, G.; Hanis, L.; Regnier, F. Chromatographic Resolution of Lysozyme Variants, *J. Chromatogr. A*, **1988**, *443*, 221-228.
- Ferré, J. Calibratge multivariant en anàlisi quantitativa. El model directe. *Técnicas de Laboratorio*, **2004**, *297*, 986-994.
- Frasing, T.; Rodeschini, H.; Leflaive, P.; Baudot, A. Separation of C8 aromatics with limited recycling. *Fr. Demande*, **2009**, *30*, 2007-7290.
- García, M.S., Balsa-Canto, E.; Vande Wouwer, A.; Banga, J.R.; Optimal control of the Simulated Moving Bed (SMB) chromatographic separation process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*(26), 9033-9041.
- Grosfils V.; Levrie C.; Kinnaert M.; Vande Wouwer A. On simplified modelling approaches to SMB processes, *Comput. Chem. Eng.* **2007**, *31*, 196.
- Guiochon, G.; Lin, B. *Modeling for Preparative Chromatography*, Primera ed. Academic Press, San Diego, CA, 2003.
- Guiochon, G.; Glosan Shirazi, S.; Katti, A. *Fundamentals of Preparative Chromatography*, Academic Press, Boston, MA, 1994.
- Hotier, G.; Leflaive, P.; Wolff, L. *Process for producing high purity meta-xylene, comprising simulated moving bed adsorption and crystallization*. U.S. Pat. Appl. Publ. 2008-109378; 2007-3113 (2008) 8.
- Huang, D.; Dapremont, O.; Berget, P.; Her, X.; Sanchez, D. *Preparative-scale separation of enantiomers of chiral carboxylic acids, especially flurbiprofen*. U.S. Pat. Appl. Publ. 2007-750502 (2008) 5.
- Hur J.S.; Wankat P.C. New Design of Simulated Moving Bed (SMB) for Ternary Separations, *J. Ind. Eng. Chem.* **2005**, *44*, 1906-1913.

- Jin, W.; Wankat, P.C. Hybrid simulated moving bed processes for the purification of p-xylene. *Sep. Sci. Technol.* **2007**, *42*, 669-700.
- Jo, S.; Kim, J.K.; Yoo, C.G.; Kim, J.; Koo, Y.; Mun, S. Comparative analysis of single-cascade five-zone and two-zone SMB systems for the separation of a ternary amino acid mixture. *Can. J. Chem. Eng.* **2007**, *85*, 874-882.
- Kaiser, P.; Ottolina, G.; Carrea, G.; Wohlgemuth, R. Preparative scale separation by Simulated Moving Bed chromatography of biocatalytically produced regioisomeric lactones. *New Biotechnol.* **2009**, *25*, 220-225.
- Kessler, L.C.; Seidel-Morgenstern, A. Method and apparatus for chromatographic component separation with partial recirculation of mixture fractions. PCT Int. Appl. 2008-EP54571; 2007-7765 (2008) 41.
- Ku, Y.M.; Lee, J.W.; Kim, J.L. Three-zone simulated moving bed process method using partial recycle. Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo. 2007-105505 (2009) 13.
- Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of solids and Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221.
- Lee, A.; Lim, Y. Process design of 4-zone simulated moving bed chromatography for whey protein separation. Proc. Int. Symp. Ion Exch. Korea 22nd Annu. Meet. JAIE. (2006) 129-130.
- Leflaive, P.; Wolff, L.; Leinekugel Le Cocq, D. Process and device for improved separation of p-xylene in a simulated moving beds. U.S. Pat. Appl. Publ. 2008-181771; 2007-5615 (2009) 8.
- Li, P.; Yu, J.; Xiu, G. Rodrigues, A.E. Separation Region and Strategies for Proteins Separation by Salt Gradient Ion-Exchange SMB. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*, 11-28.
- Lim Y.; Jorgensen S.B., A fast and accurate numerical method for solving simulated moving bed (SMB) chromatographic separation problems, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 1931-1947.

- Liu, X.; Kaczmarski, K.; Cavazzini, A.; Szabelski, P.; Zhou, D.; Guiochon, G. Modeling of Preparative Reversed-Phase HPLC of Insulin, *Biotechnol. Prog.* **2002**, *18*, 796-806.
- Liu, X.; Szabelski, P.; Kaczmarski, K.; Zhou, D.; Guiochon, G. Influence of pressure on the chromatographic behaviour of insulin variants under nonlinear conditions, *J. Chromatogr. A.* **2003**, *988*, 205-218.
- Liu, X.; Zhou, D.; Szabelski, P.; Guiochon, G. Influence of pressure on the retention and separation of insulin variants under linear conditions, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3999-4009.
- Lode, F.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. Comparing true countercurrent and simulated moving-bed chromatographic reactors, *AIChE.* **2003**, *49*, 977-981.
- Lode, F.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. A new reaction-separation unit: The simulated moving bed reactor, *Chimia*, **2001**, *55*, 883-886.
- Martínez, S. Comunicació privada grup de recerca PQAT, Barcelona 2009 (TFC dirigit per Julià Sempere).
- Mazzotti M. Desing of Simulated Moving Bed Separations: Generalized Langmuir Isotherm, *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, *45*, 6311-6342.
- Mazzotti M. Equilibrium theory based desing of simulated moving bed processes for a generalized Langmuir isotherm, *J. Chromatogr. A.* **2006**, *1126*, 311-322.
- Mazzotti M., Storti G.; Morbidelli M. Optimal operation of simulated moving bed units for nonlinear chromatographic separations, *J. Chromatogr. A.* **1997**, *769*, 3-24.
- Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Kruglov, A.; Morbidelli, M. Kinetics of liquid-phase sterification catalysed by acidic resins, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3-10.

- Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Morbidelli, M. Dynamics of a chromatographic reactor: sterification catalyzed by acidic resins, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3163-3172.
- McCabe, W. *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*, séptima ed., McGraw-Hill / Interamericana editores S.A., México D.F., 2007.
- Melbourne, I. Steady-state bifurcation with Euclidean Symmetry, *Trans. Am. Math. Soc.* **1999**, *351*, 1575-1603.
- Migliorini C.; Mazzotti M.; Morbidelli M. Continuous chromatographic separation through simulated moving bed under linear and nonlinear conditions, *J. Chromatogr. A.* **1998**, *827*, 161-173.
- Migliorini C.; Mazzotti M.; Morbidelli M. Desing of simulated moving bed multicomponent separations: Langmuir systems, *Sep. Pur. Technol.* **2000**, *20*, 79-96.
- Migliorini C. M.; Mazzotti M.; Morbidelli M. Temperature gradient operations of a simulated moving bed unit, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2606-2617.
- Mihlbachler, K.; Fricke, J.; Yun, T.; Seidel-Morgenstern, A.; Schmidt-traub, H.; Guiochon, G. Effect of the homogeneity of the column set on the performance of a simulated moving bed unit II. Experimental study, *J. Chromatogr. A.* **2002**, *944*, 3-24.
- Mihlbachler, K.; Fricke, J.; Yun, T.; Seidel-Morgenstern, A.; Schmidt-traub, H.; Guiochon, G. Effect of the homogeneity of the column set on the performance of a simulated moving bed unit I. Theory, *J. Chromatogr. A.* **2001**, *908*, 49-70.
- Minceva, M.; Rodrigues, A. Modeling and simulation of a simulated moving bed for the separation of p-Xylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 3454-3461.
- Na-Ranong, D.; Saito, Y. ; Yotsumoto, T.; Kazemeini, M. ; Aida, T. A simulated countercurrent moving bed reactor for oxidation of CO at low concentration over Pt/Al₂O₃. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, *159*, 805-808.

- Nicolaos A.; Muhr L.; Gotteland P.; Nicoud R.; Bailly M. Application of equilibrium theory to ternary moving bed configurations (four+four, eight and nine zones) I. Linear case, *J. Chromatog. A.* **2001**, 908, 71-86.
- Nicolaos A.; Muhr L.; Gotteland P.; Nicoud R.; Bailly M. *Application of equilibrium theory to ternary moving bed configurations (four+four, eight and nine zones) II. Langmuir case*, *J. Chromatog. A.* **2001**, 908, 87-109.
- Nomen, R.; Sempere, J.; Avilés, K.; Pieper, F. Production of macrocyclic lactones through catalytic oxidation of cyclohexanone. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 72, 991-1003.
- Nomen, R.; Sempere, J.; Fernández, L.; Avilés, K. Mejora de la síntesis de stery para la producción de precursores de macrolactonas cíclicas, *Afinidad.* **2003**, 444-448.
- Pailat, D.; Cotillon, M.; Théoleyre, M. Technology of chromatographic separation in glucose syrup processes, *7è simposi de l' "AVH Association"*. (2000).
- Park, J.S.; Kim, W.; Kim, J.M. Kim, I. Ibuprofen racemate separation by simulated moving bed. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2008**, 41, 624-626.
- Perry, R. *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7a ed., McGraw-Hill S.A, New York, 1997.
- Plattes, M.; Fiorelli, D.; Gille, S. ; Girard, C. ; Henry, E. ; Minette, F. Modelling and dynamic simulation of a pilot-scale moving bed bioreactor for the treatment of municipal wastewater: model concepts and the use of respirometry for the estimation of kinetic parameters. *Water Sci. Technol.* 2007, 55, 309-316.
- Pou, O. Comunicació privada grup de recerca PQAT, Barcelona 2006 (TFC dirigit per Julià Sempere).

- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T.; *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (Fortran Version)*, Cambridge University Press, N.Y., USA., 1992.
- Rajendran, A.; Paredes, G.; Mazzotti, M. Simulated moving bed chromatography for the separation of enantiomers. *J. Chromatogr. A.* 2009, *1216*, 709-738.
- Rodrigues, A.E.; Silva, V.M. Simulated Moving Bed Adsorptive Reactor for the Synthesis of Green Diesel Additives (acetals). World Congress of Chemical Engineering, Montreal (Canada), 2009.
- Sa Gomes, P.; Minceva, M.; Rodrigues, A.E. Operation of an Industrial SMB Unit for p-xylene Separation Accounting for Adsorbent Ageing Problems. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*, 1974-2002.
- Sa Gomes, P.; Minceva, M.; Rodrigues, A.E. Simulated moving bed technology: old and new. *Adsorption*, **2006**, *12*, 375-392.
- Sales, J. Comunicació privada grup de recerca PQAT, Barcelona 2002 (TFC dirigit per Julià Sempere).
- Sane, S.; Cramer, S.; Przybycien, T. Protein Structure Perturbations on Chromatographic Surfaces, *J. Chromatogr. A.* 1999, *849*, 149-159.
- Schmidt-traub, H. *Preparative Chromatography*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- Schulte, M.; Wekenborg, K.; Strube, J. Continuous chromatography in the downstream processing of products of biotechnological and natural origin. *Biosepar. Bioprocess.* **2007**, *1*, 225-255.
- Seko, M.T.; Miyake, T.; Inada, K. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, *18*, 263.
- Sempere, J.; Nomen, R. Estrategias frente a la crisis en la Química Fina, *Ing. Quim.* **2008**, *58*.

- Sempere, J.; Nomen, R. Química Fina, el rol de la ingeniería química, *Ing.Quim.* **2004**, 77-81.
- Sempere, J.; Nomen, R.; Serra, E.; Soravilla, J. The NPK method. An innovative approach for kinetic analysis of data from thermal analysis and calorimetry, *Thermochim. Acta.* **2002**, 388, 407-414.
- Sempere, J.; Nomen, R. Química fina en un nuevo entorno, *Ing.Quim.* **2001** 75-78.
- Sempere, J.; Nomen, R. Química fina y desarrollo sostenible, *Ing.Quim.* **2000**, 139-143.
- Toumi, A.; Engell, S.; Ludemann-Hombouger, O.; Nicoud, R.M.; Bailly, M. Optimization of simulated moving bed and Varicol processes, *J. Chromatogr. A.* **2003**, 1006, 15-31.
- Vogel, A. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4 ed. Longman Group Limited, Londres, 1978.
- Wheeler, H.; *Química orgánica física*, 1a ed., Alhambra, S.A, Madrid, España 1969.
- Yamada, K.; Yoshino, A.; Takeshita, K. Method for chromatographic separation of sugar alcohols of high purity in high recovery rates. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2007-198924 (2009) 16.
- Yoshikawa, T.; Watanabe, M. Separation of high-purity p-dichlorobenzene from isomer mixtures by adsorption with simple apparatus. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2006-207246 (2008) 13.
- Zabka, M.; Gomes, P.S.; Rodrigues A.E. Performance of simulated moving bed with conventional and monolith columns. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 63, 324-333.
- Zang Y.; Wankat P.C. *Three-Zone Simulated Moving Bed with Partial Feed and Selective Withdrawal*, **2002**, 41, 5283.

Zhang, Y.; Hidajat, K.; Ray A.K.. Optimal design and operation of SMB bioreactor: Production of rich fructose syrup by isomerization of glucose, *Biochem. Eng. J.* **2004**, *21*, 111-121.

Zoubaïr, M.; Guiochon, G. Prediction of a Protein Band profile in Preparative Reversed-Phased Gradient Elution Chromatography, *Biotechnol. Bioeng.* **1992**, *39*, 877-885.

7.NOMENCLATURA

A_c	àrea de la columna	cm^2
b	paràmetre de Langmuir	$\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$
$C_{p,m}$	capacitat calorífica específica de la fase mòbil	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_{p,s}$	capacitat calorífica específica de la fase estacionària	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
C_{eq}	concentració de l'analit a l'equilibri	$\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$
C_i	concentració de l'analit a la fase mòbil	$\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$
$C_{i,s}$	concentració de l'analit a la fase estacionària	$\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$
C_o	concentració inicial.	$\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$
D_{app}	dispersió aparent	$\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$
D_{ax}	coeficient de difusió axial	$\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$
$D_{L,i}$	coeficient de dispersió longitudinal	$\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$
D_m	coeficient de difusió en la partícula	$\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$
d_c	diàmetre de la columna	cm
d_p	diàmetre mitjà de partícula	cm
e	error	%
G_{ads}	energia de Gibbs de l'adsorció	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	coeficient de Henry	adim.
HETP	alçada equivalent de plat teòric	m
ΔH_i	increment d'entalpia d'adsorció	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
k_{eff}	coeficient de transferència de massa efectiu	$\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$
k_{film}	coeficient de transferència de massa a la paret	$\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$
k_{poro}	coeficient de transferència de massa al porus	$\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$
h	coeficient individual de transferència de calor	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
k_a	constant cinètica d'adsorció	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_d	constant cinètica de desorció	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
LUB	longitud de llit no utilitzat	m
L_c	longitud total de la columna	m
LSC	punt de mínim consum de desorbent	adim.
\dot{m}	cabal màssic	$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$
m_j	relació de cabals per zona de SMB	adim.
N_{comp}	número de components	adim.
n	quantitat de matèria	mol
n_{ads}	quantitat de matèria adsorbida a la fase estacionària	mol

P	pressió	Pa
\dot{Q}	cabal volumetric	$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
q^*	concentració d'analit a la fase estacionària	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
q_{si} (o q_{sat} q_{s})	capacitat de saturació de la columna	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
Re	número de Reynolds	adim.
r_p	radi de partícula de rebliment	cm
S_{ads}	entropia de l'adsorció	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Sc	número d'Schmidt	adim.
Sh	número de Sherwood	adim.
t	temps	s
t_0	temps mort	min
t_R	temps de retenció a la fase estacionària	min
t_{RT}	temps de retenció total	min
t_{sw}	temps de canvi al sistema SMB	min
u (o u_m)	velocitat intersticial	$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$
V_{ads}	volum adsorbit	cm^3
V_c	volum de la columna	cm^3
V_{ext}	volum del sistema extern a la columna	cm^3
V_m	volum mort entre columnes	cm^3
V_0	volum d'analit no retingut a l'interior de la columna	cm^3
V_s	volum de la fase estacionària	cm^3
x	longitud	m
z	longitud de columna	cm

Símbols Grecs

ε	porositat total del rebliment de la columna	adim.
ε_p	porositat de la partícula	adim.
ε_T	fracció buida total	adim.
η	viscositat dinàmica	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
ν	viscositat cinemàtica	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
ρ	densitat de la fase mòbil	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_{solid}	densitat de l'adsorbent	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

λ_L	conductivitat tèrmica de la columna	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
μ_{ads}	potencial químic de l'adsorció	$J \cdot mol^{-1}$

Subindex

A	component més retingut
acc	acumulació
ads	adsorció
ax	axial
B	component entre A i C
C	component menys retingut
c	columna
conv	convecció
comp	components
des	desorció; desorbent
disp	dispersió
ext	extracte
F	alimentació
feed	alimentació
film	pared
i	número de component; longitud
int	intersticial
j	número de zona; temps
mt	transferència de masa
p	porus
ref	refinat
S	sòlid
SMB	Simulated Moving Bed
sat	saturació
sw	canvi
TMB	True Moving Bed
w	paret
zona	zones de separació SMB

8.ANNEX

8.1. Instruccions per l'execució del programa SMB

Les següents instruccions s'han de seguir cada cop que s'iniciï l'ordinador i el programa Labview[®] per tal de treballar amb el simulador SMB.

Cal assegurar-se que el *FieldPoint* està activat. Per tal de verificar-ho cal executar FieldPoin Explorer[®] i carregar l'arxiu "config" conté tots els canals del *FieldPoint*.

Prémer sobre *IA SERVER with OPC, FP Res* i finalment pitjar amb el botó dret sobre FP-AI-110.

Editar tots els canals amb la opció de -10.4V a 10.4V.

Obrir el programa Simulació SMB.vi de Labview[®]

Al diagrama de blocks de l'espectrofotòmetre definir la biblioteca dels icones d'adquisició de dades: OOIDRV32.DLL.

A la interfície d'usuari, escriure els valors inicials del % de velocitat de les bombes de fase mòbil i de les dues substàncies a separar, el temps de canvi de la columna, el cabal de les zones 2-4 i zones 1-3 i el temps de neteja.

Cal canviar els noms dels arxius on es guardaran els resultats experimentals.

Executar el programa principal.

8.2. Glossari de Labview®

VIs

“VIs” (*Virtual Instruments*) és el nom que reben els programes escrits en el codi de Labview® ja que estan dissenyats per imitar instruments físics. Els VIs, tenen un comportament similar als codis escrits en C o Basic amb funcions, subrutines...

Per a utilitzar un VI com a subrutina d'un altre VI, el primer ha de tenir una icona i un connector. Un VI que sigui utilitzat d'aquesta manera, s'anomena subVI. Així la icona, tindrà tantes entrades i sortides com dades es necessitin per executar el subVI i com resultats doni aquest. Aquests punts d'unió vénen indicats al connector com a requadres de diferents colors segons quina sigui la naturalesa de les dades implicades.

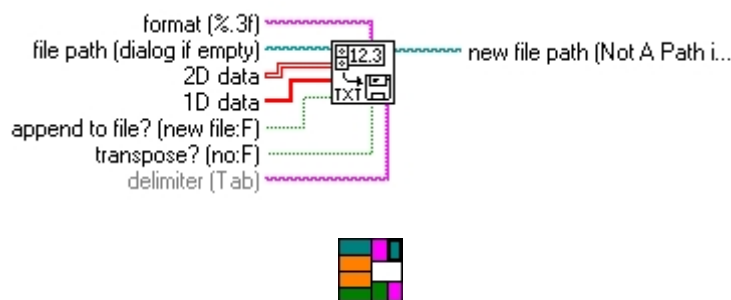


Figura 8.1. Icona i connector d'un VI amb les possibles entrades i sortides

VIs permet a l'usuari de crear fàcilment programes modulars i jeràrquics de manera que poden ser usats en si mateixos o com a part d'una estructura superior. D'aquesta manera es pot dividir una tasca en diferents subrutines cadascuna d'elles formada per un subVI. Evidentment, cada subVI pot ser utilitzat diferents vegades dins d'un mateix VI de nivell superior.

Front Panel i Block Diagram

Un VI té dues parts: el *Front Panel* i el *Block Diagram*. El *Front Panel* és la interfície sobre la que actua l'usuari. S'anomena d'aquesta manera perquè simula el panell de control d'un instrument per exemple un espectrofotòmetre. Inclou controls com botons, dials... i indicadors: gràfics, LEDs...

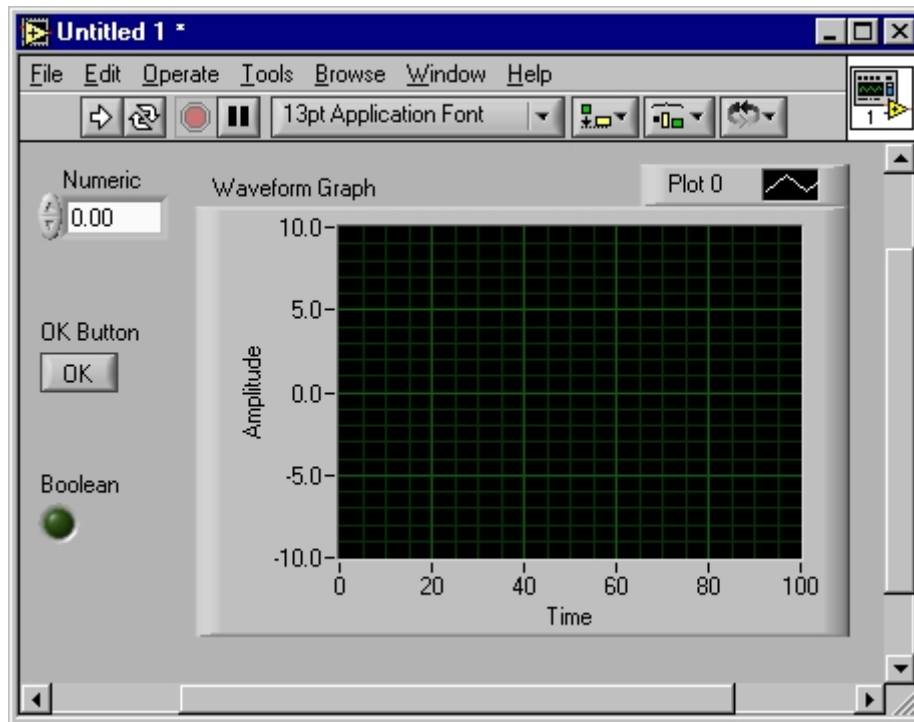


Figura 8.2. Front Panel d'una aplicació.

El codi del VI queda escrit al *Block Diagram* que es pot considerar com la part executable del programa. Aquest, pot tenir funcions, VIs d'un nivell inferior, constants, estructures i terminals que els connecten amb els controls i indicadors del *Front Panel*. Tots ells, estan interconnectats amb cables (wires) que indiquen el tipus i el flux de dades a que circulen pel programa.

El gruix dels cables varia en funció de si es condueixen matrius de dades (cables dobles) o dades unidimensionals (cable simple).

Depenent del tipus de dades que condueixi, el cable prendrà un color o un altre.

- **Turquesa:** condueix la ubicació del programa al conjunt del sistema (*file path*) o viceversa (que des del sistema sigui creat un nou programa i que rebí una nova ubicació que abans no existia).
- **Rosa:** condueix cadenes de text (*strings*) a les icones pertinents.

- **Verd:** condueix informació tipus *boolean*, per a entendre una ordre com a verdadera o falsa (*true or false*).
- **Blau:** condueix dades d'una dimensió és a dir, únicament un número. Normalment son números sense decimals (*integer*).
- **Taronja:** condueix números amb precisió decimal (*double*).
- **Marró:** condueix agrupacions (*clusters*) de dos o més elements.

En el cas de que es vulguin connectar fonts i receptors de dades de naturalesa diferent, el cable apareixerà trencat indicant que la connexió no és possible.

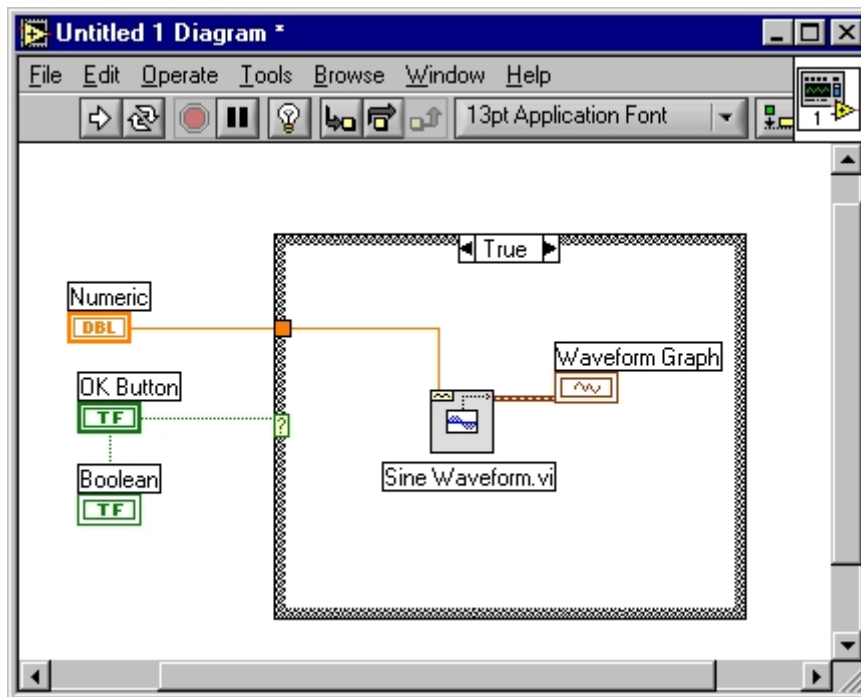


Figura 8.3. Front Panel d'una aplicació.

El *Front Panel* és una combinació de controls (*user inputs*) i d'indicadors (*program outputs*). Es poden introduir controls al *Front Panel* seleccionant-los des de la finestra de controls (*floating Controls palette window*) i arrossegant-los fins a qualsevol lloc de la finestra del *Front Panel*



Figura 8.4. Controls palette.

El *Block Diagram* conté tot el codi. Quan un control o un indicador és arrossegat fins al *Front Panel* la seva terminal corresponent apareix de forma automàtica al *Block diagram*. Cal tenir en compte que és impossible eliminar una terminal; aquesta només es pot fer desaparèixer eliminant el seu corresponent control/indicador.

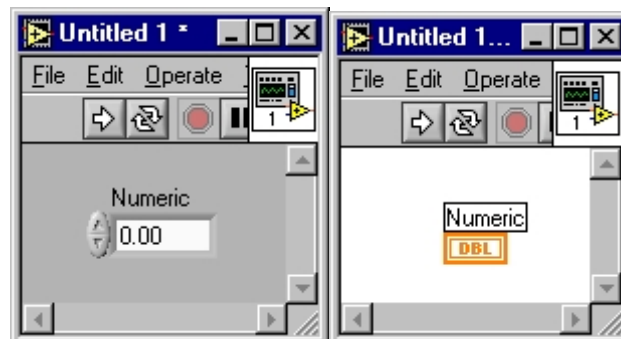


Figura 8.5. Control introduït en un Front Panel (esquerra) i la corresponent terminal al Block Diagram (dreta).

Els funcions que es necessitin al programa se seleccionen de la finestra de funcions (Functions palette) de la mateixa manera que es fa amb la Control palette i el Front Panel.



Figura 8.6. Funcions palette.

Estructures

For Loop

Executa el codi contingut a l'interior de les seves fronteres un nombre "N" d'iteracions que es compta des de 0 i acaba en N-1.

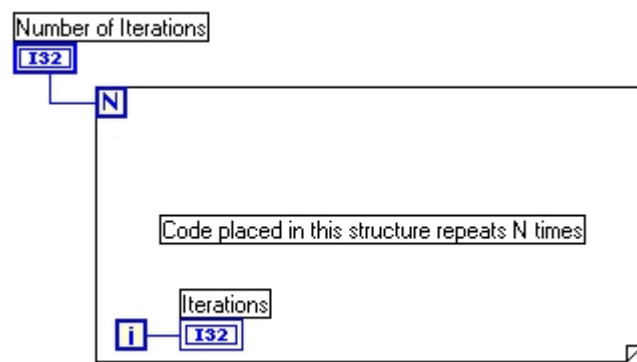


Figura 8.7. Estructura For Loop.

While Loop

Executa el codi contingut a l'interior de les seves fronteres fins que el valor de la variable boolean connectada a la terminal de condició és falsa (0). La condició és comprovada al final del loop. El valor per defecte és fals.

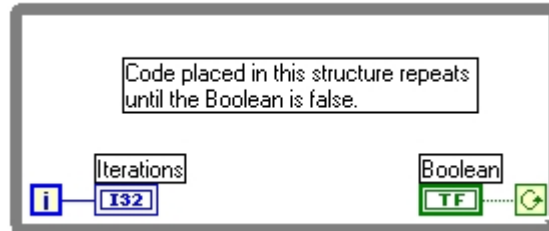


Figura 8.8. Estructura While Loop.

Case Structure

És el mètode que s'utilitza per implementar codi condicional. Pot tenir dos o més subdiagrames depenent del tipus de control que s'utilitza a la terminal de selecció. El codi que s'executa depèn de l'entrada que arribi a l'estructura. Només es pot executar una condició per cicle.

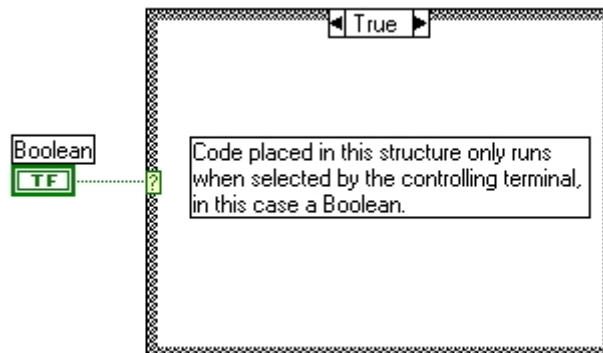


Figura 8.9. Estructura Case.

Sequences Structure

Aquesta estructura s'utilitza per fixar un ordre a l'execució del programa. El codi que hi hagi dins les fronteres d'aquesta estructura s'executarà de forma

ordenada segons la posició que se li sigui assignada 0,1,2... només quan la última posició ha estat executada, es deixa l'estructura.

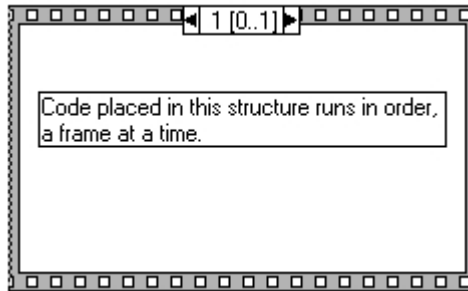


Figura 8.10. Estructura Sequences.