

**CAPÍTULO 1.**  
**INTRODUCCIÓN**

## 1.1. **ANTECEDENTES**

El caucho es un material indispensable para la sociedad moderna de forma semejante a la madera o al acero. Se usan productos hechos de este material en el trabajo, en el hogar, cuando viajamos,... Se puede obtener de dos fuentes diferentes: de la naturaleza o por vía sintética. El caucho natural procede del árbol *Hevea brasiliensis*. El 95% de su producción mundial se localiza en Asia, siendo los mayores productores Tailandia, Indonesia y Malasia; en África se produce un 4% y en Sudamérica el 1% restante. La producción mundial de caucho natural en 1999 fue 6,6 millones de toneladas y su consumo corresponde aproximadamente al 39% del consumo mundial de elastómeros (incluyendo el caucho natural y sintético) (Information Center for Natural Rubber, 2000). El caucho natural coexiste con el caucho sintético y la competencia entre ambos se centra en el precio y propiedades. Ambos tipos de caucho, una vez procesados con la adición de otros compuestos químicos, se convierten en un producto altamente versátil y se puede conseguir que sea tan suave como una esponja o tan duro como una bola de billar.

El caucho natural se explota desde hace varios siglos; mientras que con el sintético se empezó a experimentar en 1906 y no fue hasta la Segunda Guerra Mundial cuando se consiguió mejorar sus cualidades para que fuera realmente competitivo con el natural.

La materia prima básica para obtener el caucho sintético es el estireno, también llamado vinilbenceno o feniletileno, que fue aislado por primera vez en el siglo XIX de la destilación de *storax*, un bálsamo natural (Strasburger et al., 1986). Aunque se conocía su polimerización durante muchos años no se intentaron aplicaciones comerciales ya que el polímero era quebradizo y se rompía con facilidad. El desarrollo simultáneo de un proceso para fabricar estireno mediante la deshidrogenación de etilbenceno por la compañía Dow Chemical y BASF (Badische Anilin-und-Soda Fabrik A.G.) representó el punto de partida de la tecnología basada en el estireno. En 1937 ambas compañías estaban fabricando un monómero de alta pureza que podía ser polimerizado en un plástico estable e incoloro. Durante la Segunda Guerra Mundial, la importancia del estireno creció al utilizarse como materia prima para fabricar caucho sintético y se construyeron grandes plantas. Después de 1945 se construyeron fábricas de caucho sintético principalmente en

Europa, América del Norte y Japón. Para 1960 el uso de caucho sintético había sobrepasado al del natural.

La tecnología relacionada con la obtención de productos a partir de estireno ha ido madurando; se han incorporado nuevos productores al mercado y el estireno se ha convertido en un compuesto químico de tipo “commodity” (Kirk-Othmer, 1978).

Algunos de los productos típicos fabricados a partir de estireno y sus aplicaciones se pueden ver en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1. Productos fabricados con estireno y sus aplicaciones**

<b>PRODUCTO</b>	<b>COMPONENTES</b>	<b>APLICACIONES</b>
PS	poliestireno	Envases para alimentos o comida precocinada, menaje de hogar, muebles, artículos de uso médico y de laboratorio.
ABS	acrilonitrilo-butadieno-estireno	Tuberías, partes de automóviles, carcasas de electrodomésticos, maletas, juguetes.
SBL	látex estireno-butadieno	Recubrimiento para papel, adhesivos, aditivos para cemento, pinturas.
SBR	caucho estireno-butadieno	Suela para zapatos, cubiertas de neumáticos.
XPS/EPS	espuma de PS extruido/expandido	Aislante para construcción.
SAN	estireno-acrilonitrilo	Embalajes, menaje de hogar, componentes de automóviles
UPR	resinas de poliéster insaturadas	(Fibra de vidrio) Barcos, elementos de baño.

El 95% de los productores de caucho pertenecen a la organización denominada IISRP (International Institute of Synthetic Rubber Producers) y se muestran en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2. Empresas productoras de caucho sintético**

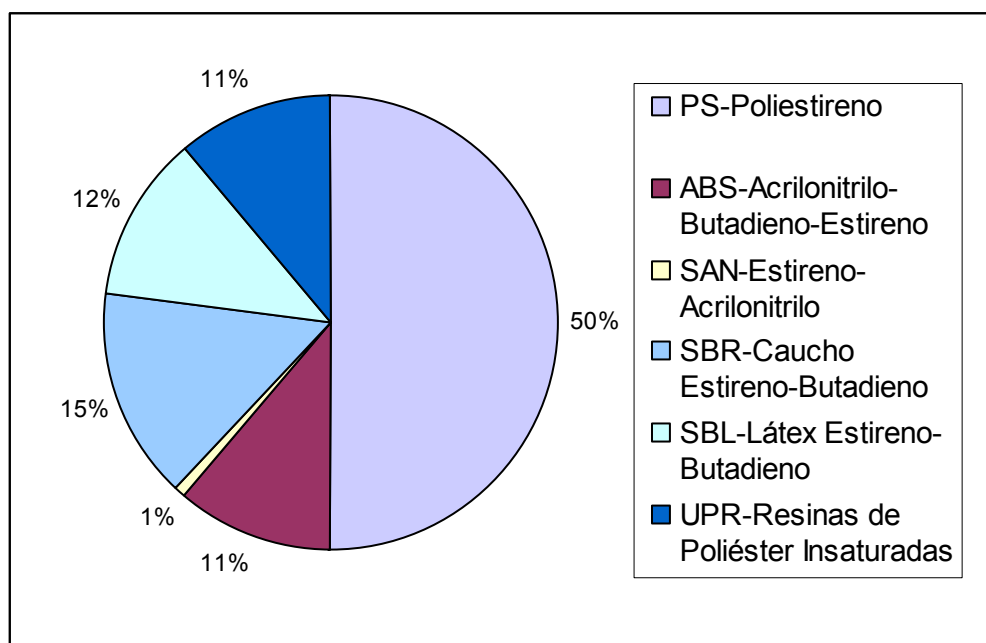
SECCIÓN AMERICANA	SECCIÓN EUROPEA	SECCIÓN ORIENTAL
Ameripol Synpol Corporation, USA	AtoFina, Belgium	Asahi Kasei Corporation, Japan
Bayer Corporation, USA	Bayer AG, Germany	Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DENKA), Japan
Dexco Polymers, USA	Dow, Germany	DSM Elastomers Asia, Singapore
DSM Elastomers Inc., USA	DSM Elastomers Europe, B.V., The Netherlands	Hyundai Petrochemical Company Limited, Korea
DuPont Dow Elastomers L.L.C., USA	DuPont Dow Elastomers S.A., Switzerland	JSR Corporation, Japan
Dow Chemicals, USA	Efremov Synthetic Rubber Enterprise, Russia	Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd. (KKPC), Korea
Dynasol Elastómeros (Repsol), Mexico	Polimeri Europa (Formerly EniChem S.p.A. - Elastomers and Styrenics Division), Italy	Mitsubishi Chemical Corporation, Japan
EniChem Elastomers Americas, USA	ExxonMobil Chemical Europe Inc., Belgium	Mitsui Chemicals, Inc., Japan
ExxonMobil Chemical	Firma Chemiczna Dwory S.A., Poland	Nippon Zeon Co., Ltd., Japan
Firestone Polymers	Eliokem (Formerly Goodyear Chemicals Europe), France	PT Sentra Sintetikajaya, Indonesia
Goodyear Tire & Rubber Co., Ltd.	KARBOCHEM, Division of Sentrachem, South Africa	SINOPEC, China
Industrias Negroméx SA de CV, Mexico	Nizhnekamskneftekhim, JSC, Russia	Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan.
Nitriflex S/A Indústria e Comércio, Brazil	Kraton Polymers, UK	TSRC Corporation, Taiwan
Petroflex Industria e Comercio S.A., Brazil	Sibur, Russia	TOSOH Corporation, Japan
Kraton Polymers, USA	Zeon Europe GmbH, Wales, UK	UBE Industries, Ltd., Japan
Uniroyal Chemical Company, Crompton Corp, USA		
Zeon Chemicals L.P., USA		

La mayor producción derivada del estireno en Europa se centra en Francia, Alemania, Italia y España. En Asia los principales puntos se centran en Japón, China, Corea y Malasia. En Estados Unidos las áreas donde más se produce el estireno monómero o se producen plásticos derivados de él es en California, Illinois, Indiana, Louisiana, Michigan, Nueva York, Pensilvania, Ohio y Tejas.

Existen más de 15.000 plantas industriales que producen o consumen estireno y materiales relacionados con él como los que se han mostrado en la Tabla 1.1.

La facturación anual de esta industria es aproximadamente 9.900 millones de euros y, sólo en tasas nacionales, regionales o locales paga sobre 3.300 millones de euros (IISRP, 2001).

La Figura 1.1 muestra cómo se reparte esta fabricación de productos derivados del estireno para las 6 mayores familias, cuya producción aproximada es de 20 millones de toneladas.



**Figura 1.1. Fabricación de productos derivados del estireno (ISIF, 2001)**

En nuestro entorno más próximo, REPSOL-YPF, a través de su filial Repsol Química ha firmado con la compañía mejicana GIRSA, filial de DESC, S.A. de C.V.,

una alianza paritaria en el negocio del caucho sintético en disolución. Según esto, la nueva estructura societaria se ha denominado DYNASOL Elastómeros.

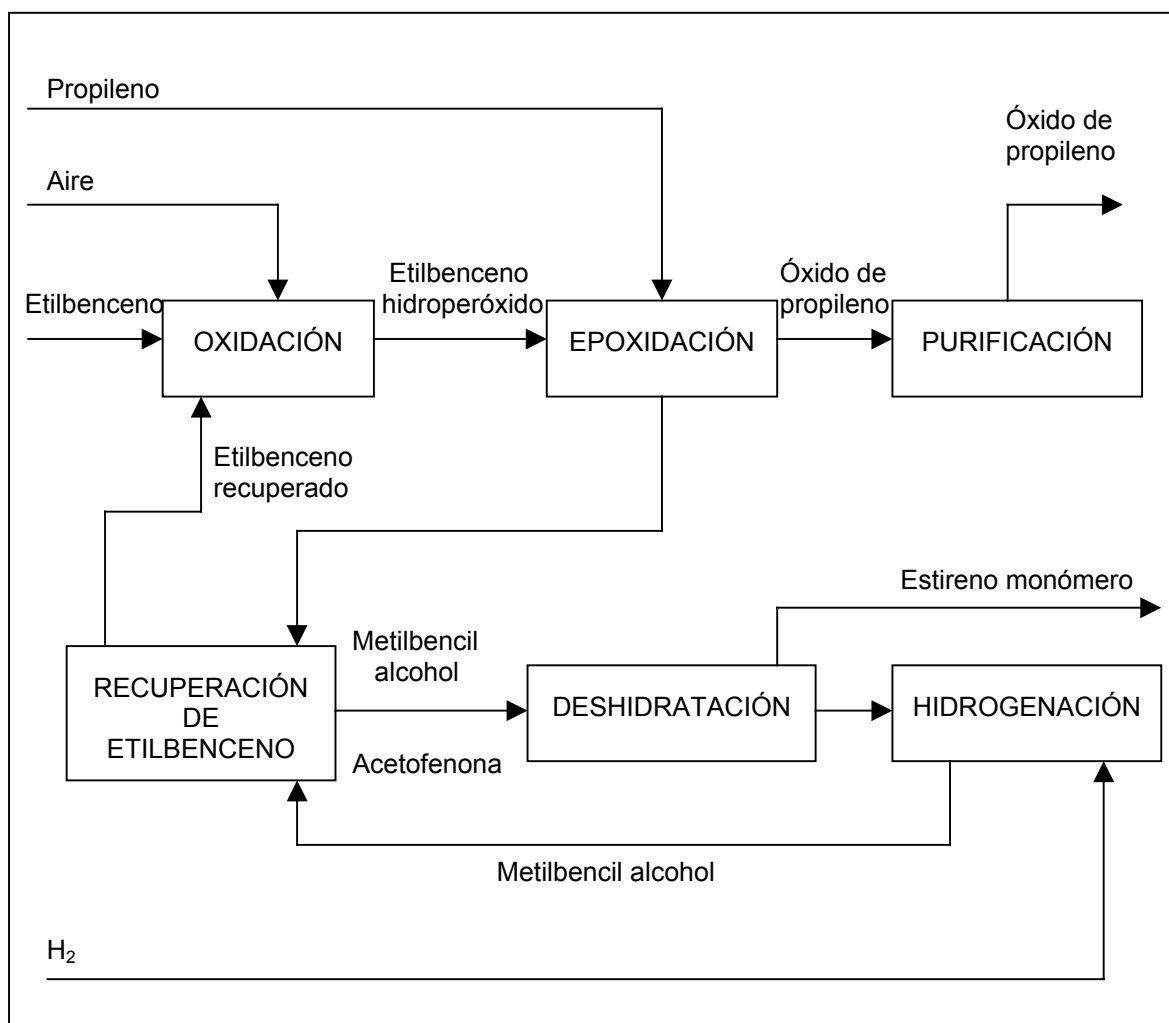
La factoría de DYNASOL Elastómeros, perteneciente al grupo Repsol-YPF y ubicada en Gajano (Cantabria) se dedica a la fabricación de caucho sintético con una capacidad de 110.000 t de producto al año. Esta empresa presenta una sólida implantación en el mercado europeo. Una vez completada la fusión empresarial, la capacidad total de la empresa ha llegado a ser de 200.000 t de caucho. Así, es uno de los tres primeros productores mundiales de especialidades de cauchos de estireno-butadieno, así como la segunda productora mundial de cauchos termoplásticos hidrogenados. Sus principales productos pertenecen al sector de los cauchos termoplásticos (SBS) y cauchos termoplásticos hidrogenados (SEBS) (Repsol, 1999). Para ello debe purificar aproximadamente 30.000 t/año de estireno. El estireno monómero, procedente de la planta de producción de la empresa Repsol en Puertollano, tiene una pureza media de 99,7%, conteniendo como principales impurezas etilbenceno, subproducto resultante de la hidrogenación, con una concentración máxima de 800 mg/kg, aproximadamente 150 mg/kg de agua y 4-terc-butyl catecol (TBC), inhibidor de la polimerización, en unos 10-15 mg/kg.

### **1.1.1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE ESTIRENO**

Existen varios procesos industriales para la fabricación de estireno (APME, 2000; Kirk-Othmer, 1978; Ingeniería Química, 1999; Lange y Mesters, 2001; Smith, 1998; US-EPA, 1993). Todos ellos suelen emplear como materia prima etilbenceno procedente de la alquilación de benceno con etileno. Los más empleados son:

- a) El 89% del estireno –3 millones de toneladas anuales (Seymour y Carraher, 1998)- se obtiene mediante la deshidrogenación del etilbenceno y
- b) El 11%, mediante la oxidación de etilbenceno a etilbenceno hidroperóxido. En este método también se obtiene óxido de propileno.

En la Figura 1.2 puede verse un diagrama de bloques del proceso de fabricación de estireno mediante el método de oxidación de etilbenceno que es el que emplea la empresa que ha proporcionado el estireno para este estudio.



**Figura 1.2. Diagrama de bloques del proceso de producción de estireno**

Este método conlleva las siguientes etapas básicas:

1. La oxidación de etilbenceno con aire, con lo que se obtiene etilbenceno hidropéroxido.

2. Reacción entre el hidroperóxido y propileno, con lo que se forma 1-fenil-etanol y óxido de propileno.
3. Deshidratación del alcohol obteniéndose estireno.

### 1.1.2. TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DEL ESTIRENO

Durante el transporte y el almacenamiento al estireno monómero se le añade un inhibidor de la polimerización. Generalmente se usa 4-terc-butil catecol (Applied Analytics Inc., 1995; Lyondell Chemical Company, 2000; Smith, 1998; Sterling Chemicals Inc., 2000). Otros compuestos empleados como inhibidores de la polimerización han sido el ácido pícrico, compuestos nitroaromáticos (Gyöngyhalmi et al., 1995), derivados de la quinona (hidroquinona, benzoquinona), naftoles, aminas (p-fenil-diamina, fenotiacina),... (Nedez, 1997; Ham, 1967). A parte de estos compuestos tradicionales existen otros derivados de estas familias que comercializan empresas como Aldrich Chemical Co., Ciba-Geigy Corporation or ChemFirst Fine Chemicals Inc. bajo diferentes nombres comerciales (Storey et al., 2001).

Con un nivel de TBC de 12 mg/kg, el estireno puede ser conservado durante 6 meses a 20 °C; mientras que este valor disminuye a 3 meses si el estireno se encuentra a 30 °C. Por otro lado, este inhibidor requiere que en el estireno existan trazas de oxígeno para que sea efectivo. Para asegurar un margen de seguridad, se recomienda que el nivel mínimo de oxígeno en el monómero sea de 15 mg/kg (Sterling Chemicals Inc., 2000). La solubilidad del oxígeno del aire en estireno monómero es de 50 mg/kg (Ullmann, 1999). El TBC puede emplearse en un rango de concentraciones de 10 a 50 mg/kg (McKetta y Cunningham, 1976). Por otro lado, el efecto de la temperatura en la velocidad de disminución de la concentración de TBC en estireno almacenado al aire con una concentración inicial de 15 mg/kg, se muestra en la Tabla 1.3 (Sterling Chemicals Inc., 2000).

Los motivos por los que el que el TBC inhibe la polimerización del estireno son dos: primero, el TBC reacciona con el oxígeno disuelto para formar quinona que actúa como inhibidor al reaccionar con los radicales libres evitando su propagación (Ham, 1967) y segundo, la eliminación del oxígeno disuelto evita la



formación de peróxidos que son iniciadores potenciales de la polimerización (Alcan Chemicals, 2000; Pinto y Ray, 1996). Existen estudios concretos sobre la influencia de la presencia de oxígeno en la polimerización del estireno (Cunningham et al., 2000; López de Arbina et al., 1998).

**Tabla 1.3. Disminución de TBC en estireno almacenado al aire**

Días	TBC (mg/kg)		
	27 °C	40 °C	49 °C
0	15	15	15
4	14	13	12
8	13	11,5	9,5
12	12	10	7,5

El proceso de polimerización del estireno cuando se encuentra solo, por ejemplo durante el periodo de almacenamiento, es un proceso exotérmico desprendiéndose 69,8 kJ/mol (Ullmann, 1999). Los mecanismos de esta polimerización pueden ser de tipo iónico o mediante radicales libres. Este proceso puede evitarse si se presta atención a la temperatura del monómero, el nivel de inhibidor y el contenido de oxígeno disuelto.

Para prevenir la polimerización otra medida a adoptar es mantener el estireno frío. En la práctica se suele mantener a unos 10 °C. Este compuesto que se añade como inhibidor debe ser eliminado antes de la reacción de polimerización, lo que puede llevarse a cabo mediante una etapa de adsorción. En algunos casos los inhibidores no se eliminan del monómero antes de la reacción. Estos casos son, por ejemplo, cuando la polimerización se realiza a relativamente elevada temperatura ya que en este caso el inhibidor se consume relativamente rápido y

prácticamente no afecta a la reacción o a veces puede añadirse una cantidad suficiente de iniciador de la reacción que contrarreste el efecto del inhibidor. En cualquier caso, para obtener productos de alto peso molecular, no se requieren temperaturas tan altas y el comienzo de la polimerización puede verse retrasado sustancialmente. En experimentos a escala de laboratorio la eliminación de inhibidores puede hacerse por extracción seguida de una destilación a vacío del monómero. Sin embargo, esta alternativa no es viable a escala industrial, siendo la mejor opción la separación mediante adsorción. Existen estudios en los que se compara la eliminación de inhibidores de la polimerización (metilhidroquinona –MHQ–, p-benzoquinona –PQ– y terc-butilcatecol –TBC) en diferentes adsorbentes (resinas de intercambio iónico y carbón activo) (Matsas et al., 1995). Incluso existen patentes que presentan las distintas técnicas para preparar la alúmina y sus diferentes rendimientos para eliminar estos inhibidores (Nedez, 1997).

Pocos han sido los autores que han estudiado la influencia de la presencia de estos inhibidores que se añaden en las etapas de transporte y almacenamiento en la reacción de polimerización y han llegado a la conclusión de que pequeñas cantidades de inhibidores en la corriente de alimentación pueden causar problemas de operación en la etapa de reacción tales como un comportamiento oscilatorio (Bingpei y Penlidis, 1991; Gyöngyhalmi et al., 1995; Mardare y Matyjaszewski, 1994; Pinto y Ray, 1996).

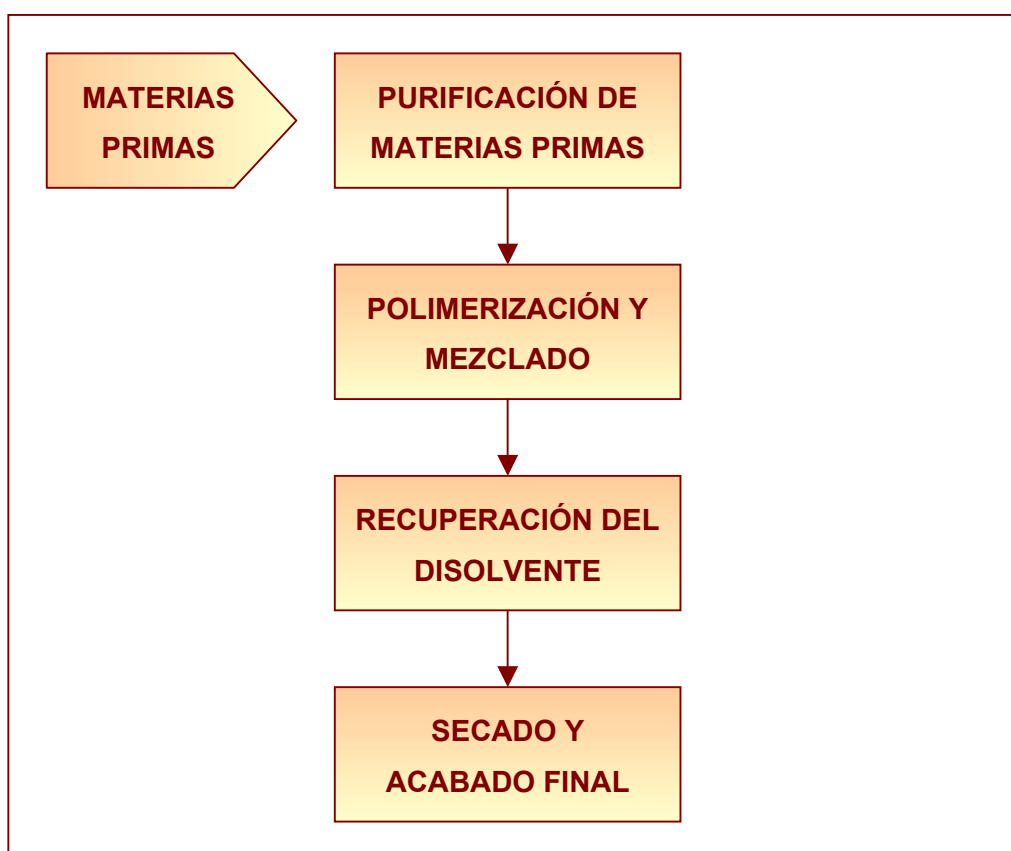
El estireno también se almacena con gases inertes, por ejemplo nitrógeno. Cuando el nivel de oxígeno en el gas inerte es menor de 8 % en volumen la posibilidad de fuego o explosión queda eliminada (Cunningham et al., 2000; Ullmann, 1999). El almacenamiento y transporte del estireno puede hacerse en tanques de acero o aluminio. El óxido actúa como un catalizador de la polimerización, por ello se recomienda emplear recubrimientos de zinc para los tanques de almacenamiento. Se debe evitar el uso de juntas de cobre y latón porque pueden ser causa de coloración en el estireno. La contaminación con bases también debe ser evitada, ya que reaccionan con el inhibidor, con lo que éste pierde su efectividad. El estireno monómero puede adquirir y mantener energía estática durante su trasvase; por ello se debe tomar medidas para eliminar posibles descargas eléctricas incontroladas.

### 1.1.3. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE CAUCHO SINTÉTICO

Existen diferentes métodos para llevar a cabo polimerizaciones con estireno (Billmeyer, 1975; Daumiller, 1968; Ham, 1967; Kun y Kunin, 1968; Seymour y Carraher, 1998).

El estireno puede polimerizar según distintos mecanismos. Uno de ellos es mediante radicales libres: cuando se dispone de una cantidad de estireno sola o en disolución y se le añade un iniciador, éste produce radicales libres con lo que se incrementa la velocidad de polimerización. También pueden obtenerse polímeros a partir de estireno mediante polimerización aniónica empleando un iniciador que puede ser algún alquilo metálico como el n-butilitio.

A escala industrial, uno de los métodos para obtener caucho sintético es mediante polimerización aniónica en disolución. Este proceso se esquematiza en el diagrama de bloques de la Figura 1.3.

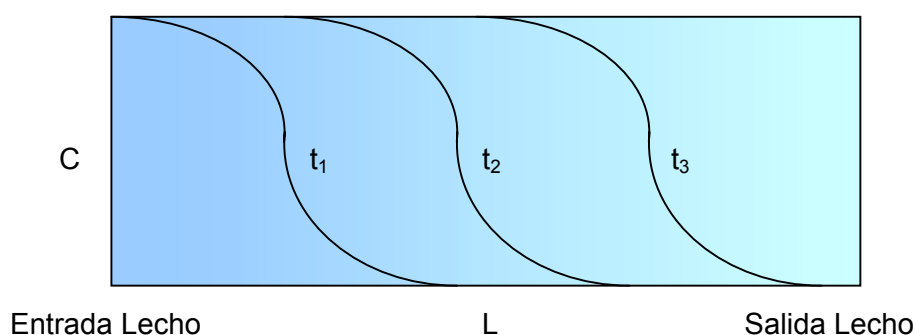


**Figura 1.3. Diagrama de la obtención de caucho sintético**

## 1.2. LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN

Se cree que el término *adsorción* fue introducido por primera vez por Kayser en 1881 para describir sus observaciones sobre la condensación de gases sobre una superficie, fenómeno descubierto por Scheele en 1773 y Fontana en 1777 independientemente (Dabrowski, 2001; Tien, 1994).

La adsorción es una operación de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren a la superficie de un sólido adsorbente donde quedan retenidos. Generalmente las partículas de adsorbente se mantienen en un lecho fijo mientras que el fluido pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido esté prácticamente saturado o no es posible alcanzar ya la separación deseada. En la adsorción en lecho fijo las concentraciones en ambas fases varían con el tiempo y la posición en el lecho. La transferencia de materia de la fase líquida a la sólida ocurre en una zona del lecho denominada “Zona de transferencia de Materia” (MTZ). Antes de esta región, el lecho está esencialmente saturado con el adsorbato mientras que más adelante está prácticamente sin adsorbato (Figura 1.4). Cuando esta zona alcanza el final del lecho en la corriente de salida se comienza a detectar el adsorbato (Coulson y Richardson, 1991; Cussler, 1997; McCabe et al., 1991; Perry y Green, 1997; Rodrigues et al., 1989; Rousseau, 1987; Treybal, 1991).



**Figura 1.4. Perfil de concentración con la posición en un lecho fijo para diferentes tiempos**

Los resultados de la adsorción de un determinado adsorbato sobre un adsorbente bajo unas condiciones determinadas, son característicos de ese

sistema y dependen también de la forma en la que ambos compuestos se hayan puesto en contacto. El hecho de que especies diferentes presenten diferentes afinidades con respecto a un adsorbente en particular proporciona las bases para la separación de componentes de mezclas mediante esta técnica.

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros (Leyva-Ramos y Genkoplis, 1985; Tien, 1994). La separación puede producirse debido a que diferencias de peso molecular o polaridad dan lugar a que unas moléculas se adhieran a la superficie más fuertemente que otras (McCabe et al., 1991).

La adsorción se puede clasificar en dos tipos en función de las fuerzas responsables de la adhesión. La adsorción física suele ser resultado de fuerzas de Van der Waals, con lo que por naturaleza al ser la unión bastante débil la adsorción física puede ser reversible ya que la unión puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración. Por otro lado, la adsorción química es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, ésto hace que este tipo de adsorción sea irreversible. Este último tipo de adsorción es de gran interés en catálisis, pero raramente se usa para separaciones.

Generalmente todos los procesos de adsorción se complementan con una etapa de desorción ya que la regeneración del sólido suele ser preferible antes que su vertido. Los métodos típicos pueden conllevar lavado químico, purgas a elevadas temperaturas, cambios de presión en el caso de gases, etc (McKetta y Cunningham, 1976).

Los factores que afectan a la adsorción pueden clasificarse en tres grupos: factores de capacidad, factores cinéticos y factores fluidodinámicos. Los factores de capacidad son aquellos que determinan la distribución de equilibrio de los solutos adsorbidos entre la fase líquida y sólida. Esta influencia vendrá representada por la isoterma de adsorción. Los factores cinéticos son aquellos que gobiernan la velocidad de transferencia de soluto de una fase a otra. Finalmente, los factores fluidodinámicos pueden deberse al tipo de flujo del fluido o a sus propiedades que

afectarán al tiempo de residencia y por tanto, al proceso de adsorción (Rodrigues, 1989).

En cualquier proceso químico las distintas fases o especies presentes en él, pueden presentar estados de equilibrio. De igual modo ocurre en el caso de la adsorción. Es por eso que cualquier proceso de adsorción puede caracterizarse mediante la curva de equilibrio correspondiente. Esta vendrá dada para unas condiciones concretas de presión y temperatura, por lo que en ocasiones es denominada "Isoterma de adsorción". La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido, de ahí que sea imprescindible para la caracterización y modelado del proceso.

### **1.2.1. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN**

La adsorción de una sustancia de una fase líquida sobre la superficie de un sólido implica la distribución de esa sustancia entre las dos fases en equilibrio. Esta distribución generalmente se describe expresando la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente,  $q$ , como una función de la concentración del adsorbato en el fluido,  $C$ . Esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante y se denomina "Isoterma de Adsorción". La isoterma de adsorción es una característica intrínseca de un sistema de adsorción adsorbente-adsorbato concreto (Dabrowski, 2001).

Históricamente se han descrito siempre en primer lugar las isotermas de adsorción para sistemas gas-sólido. Prácticamente todas esas expresiones pueden aplicarse por extensión a sistemas líquidos reemplazando el término de presión por el de concentración y teniendo en cuenta los correspondientes cambios en las unidades de los parámetros (Jaroniec y Madey, 1988; Tien, 1994). La adsorción en fase líquida, en general, es un fenómeno más complejo que la adsorción en fase gas. Por ejemplo, aunque se pueda suponer que existe adsorción en monocapa, en fase líquida las moléculas adsorbidas no están necesariamente empaquetadas con idéntica orientación. La presencia de moléculas de disolvente constituye otra complicación. Por ésto, no es prudente tratar de buscar un significado físico estricto

a las expresiones de la isoterma; deben ser tomadas simplemente como expresiones empíricas que representan unos puntos experimentales dentro de unos rangos de concentración determinados (Tien, 1994).

Se han desarrollado numerosas formas para estas isotermas de equilibrio (Do, 1998). La más simple es la lineal:

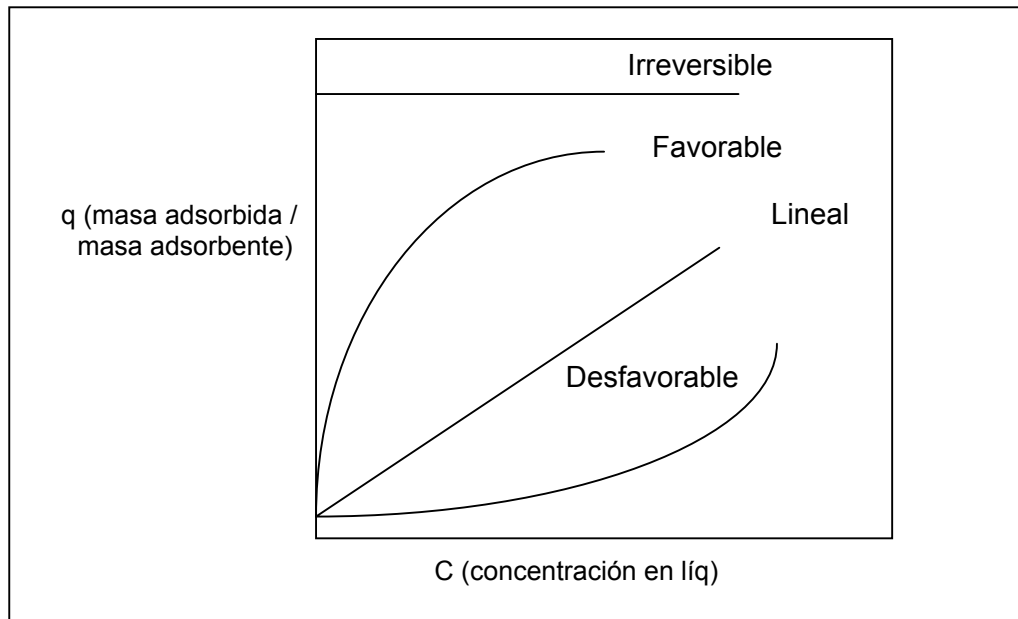
$$q = A(T) \cdot C \quad (1.1)$$

donde  $A(T)$  es la constante de equilibrio que generalmente es una función de la temperatura del tipo Arrhenius:

$$A(T) = A_0 \exp(-\Delta H / RT) \quad (1.2)$$

La ecuación (1.1) implica que en el equilibrio, la concentración en la fase líquida es directamente proporcional a la concentración en la fase sólida. Esta forma lineal generalmente describe correctamente el equilibrio a bajas concentraciones de la fase líquida.

Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan “favorables”, debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración de fluido. El caso límite de una isoterma muy favorable es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de la concentración hasta valores muy bajos. Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de desfavorable debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas y a que conducen a largas zonas de transferencia de materia en el lecho. En la Figura 1.5 se pueden observar esquemáticamente estos tipos de isoterma.



**Figura 1.5. Isotermas de adsorción**

Langmuir fue el primero en proponer una teoría coherente, basada en un punto de vista cinético, para la adsorción sobre una superficie plana. Esta teoría se basa en que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción y su modelo presenta las siguientes consideraciones:

- i) La superficie es homogénea, lo que implica que la energía de adsorción es la misma en todos los puntos.
- ii) La adsorción está localizada en determinados puntos de la superficie.
- iii) Cada punto de la superficie sólo puede acomodar a una molécula o átomo.

Teniendo en cuenta estas consideraciones Langmuir propuso la siguiente expresión:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_a \cdot C}{1 + K_a \cdot C} \quad (1.3)$$



Donde  $q_{\max}$  es la concentración máxima y  $K_a$  es una constante del equilibrio de adsorción. A muy bajas concentraciones la ecuación de Langmuir es lineal. Para el caso de líquidos esta expresión se generaliza:

$$q = \frac{a.C}{1 + b.C} \quad (1.4)$$

Donde  $a$  y  $b$  no tienen que ser  $q_{\max}$  y  $K_a$ ; pero ajustarán los datos experimentales.

En el caso de líquidos también se pueden conseguir buenos ajustes con la isoterma de Freundlich:

$$q = A(T) \cdot C^{1/n} \quad n > 1 \quad (1.5)$$

La ecuación de Freundlich es una de las primeras ecuaciones empíricas empleadas para describir equilibrios de adsorción. Cuanto mayor es el valor de  $n$ , la isoterma se desvía más de la linealidad. Aunque originariamente se propuso como una expresión empírica, más adelante ha podido ser derivada de expresiones teóricas. Este tipo de expresión ha sido muy empleada para describir el equilibrio en el caso de la adsorción de compuestos orgánicos de corrientes acuosas sobre carbón activo, por ejemplo.

Una combinación empírica de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich que con frecuencia proporciona un mejor ajuste para los datos experimentales es la ecuación (1.6) (Fritz y Schlunder, 1974).

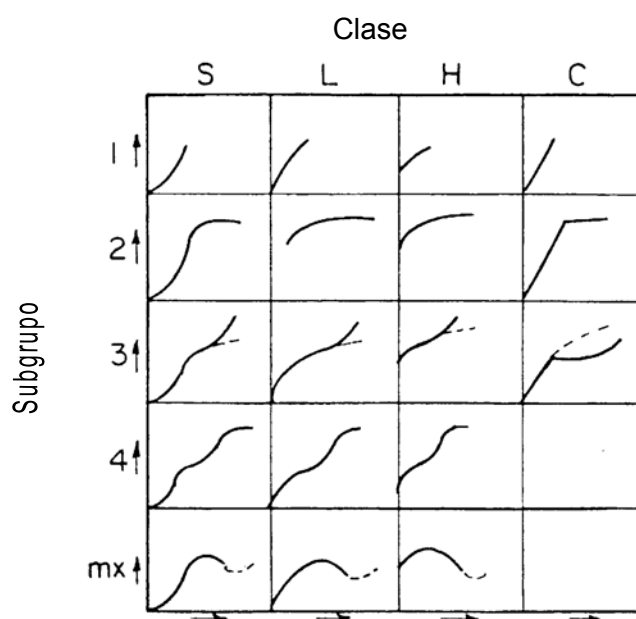
$$q = \frac{k_s \cdot k_w \cdot C^{FS1}}{1 + k_w \cdot C^{FS2}} \quad (1.6)$$

Brunauer, Emmett y Teller (1938) desarrollaron varias isotermas que son conocidas como isotermas BET. Se basan en la posibilidad de que la adsorción se pueda realizar en múltiples capas y en cada capa se cumplen los mismos principios que declaraba Langmuir en su teoría. Extendiendo su expresión para sistemas líquidos, se reemplaza la presión de saturación del vapor por la solubilidad del adsorbato,  $C_s$ , quedando de la siguiente manera:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C / C_s}{(1 - C / C_s) [1 + (\alpha - 1)(C / C_s)]} \quad (1.7)$$

Esta teoría permite ajustar formas muy diversas de curvas que se reconocen como Tipo I a Tipo V en función de su curvatura.

Existe otra clasificación para las curvas isotermas de Giles et al. (1960) exclusivas para sistemas líquidos. La clasificación se divide en cuatro categorías (denominadas tipo S, L, H y C) con subdivisiones para cada tipo como puede apreciarse en la Figura 1.6.



**Figura 1.6. Clasificación de isotermas para adsorción en líquidos**

Esta clasificación se basa en la curvatura inicial de la isoterma en el origen. La tipo S es convexa y la tipo L es cóncava, lo que corresponde a los tipos III y I de la clasificación para isotermas de gases BET respectivamente. Las de tipo H se caracterizan por una fuerte adsorción preferencial del adsorbato y tienen mayor pendiente para bajas concentraciones; mientras que las de tipo C presentan un comportamiento lineal al menos en parte del rango de adsorción.

En contraste con la adsorción en fase gas, la concentración (o más apropiadamente, la densidad) de un adsorbato en fase líquida es esencialmente invariante. Para sistemas líquidos, el término “isoterma de adsorción para un solo componente” se refiere a la adsorción de un solo componente de una disolución

líquida en la cual la actividad del disolvente es constante, o, en otras palabras, la presencia del disolvente puede ser ignorada (Tien, 1994).

Los principios generales que gobiernan el comportamiento de “sistemas de adsorción multicomponente” son similares a aquellos que gobiernan el comportamiento de “sistemas de adsorción para un solo componente”. De hecho, en el caso de un sistema isoterma a dilución infinita con un disolvente que no se adsorba y todas las especies adsorbibles presentes en baja concentración y dentro de la Ley de Henry, la relación de equilibrio para cada componente no se ve afectada por la presencia de otros componentes; por tanto, el sistema es lineal y se puede aplicar el principio de superposición. Así, la respuesta multicomponente consistirá simplemente en la suma de las respuestas individuales para cada componente, para las mismas condiciones iniciales y de contorno (Ruthven, 1984).

### **1.2.2. ADSORBENTES**

Los adsorbentes más empleados son carbón activo, tamices moleculares, gel de sílice, polímeros orgánicos y alúminas activadas. En los diferentes periodos de la historia, el adsorbente mayoritario ha ido variando: antes de la Primera Guerra Mundial lo que más se empleaban eran los carbones; en el periodo entre las Guerras Mundiales, se trabajó con carbones activos, gel de sílice y óxidos de aluminio; después de la Segunda Guerra Mundial, se produjo un progreso revolucionario con el descubrimiento y aplicación de numerosos tipos de zeolitas (Dabrowski, 2001).

La selección del adsorbente más indicado para una aplicación concreta puede estar sujeta a diversos criterios (Woosley et al., 1971). Entre las propiedades que destacan encontramos su capacidad, coste, regeneración y vida. Aunque estos factores dependen del sistema a secar, podemos hacer algunas comparaciones cualitativas para el caso de la adsorción de agua: la alúmina y el gel de sílice, con pocas excepciones, destacan con mayores capacidades que las zeolitas para elevadas concentraciones de agua y requieren menores temperaturas de regeneración (100-200 °C frente a 200-300 °C). Los precios de estos dos desecantes en los tipos comerciales genéricos es aproximadamente la cuarta parte

o la mitad del precio de los tamices moleculares respectivamente. Por otro lado, las zeolitas proporcionan grandes capacidades para bajos niveles de humedad en un amplio rango de temperatura. La información sobre la vida o pérdida de actividad es algo confusa; pero parece que cualquiera de los tres adsorbentes pierden una media de 1,5-2% de su capacidad inicial de uso al año (Basmadjian, 1984).

Dado que el adsorbente que ha sido empleado en este trabajo es la alúmina activada, se discutirán sus características en mayor profundidad.

### 1.2.2.1. CARBÓN ACTIVO

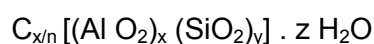
El carbón activo fue el primer adsorbente empleado en la historia; algunas aplicaciones se han encontrado descritas en papiros egipcios del año 3750 a.C. (Dabrowski, 2001). Atendiendo a la cantidad, el carbón activo es el adsorbente más empleado. Su proceso de fabricación conlleva distintas etapas: partiendo de alguna sustancia carbonosa como madera, carbón, etc. se carboniza. A continuación, este material es gasificado parcialmente con un gas ligeramente oxidante como CO<sub>2</sub> o vapor. Este proceso de activación crea la porosidad y área superficial deseadas. Está generalmente aceptado que la capacidad de adsorción para el carbón activo depende de la naturaleza del adsorbato, las condiciones de adsorción (tales como temperatura, pH, etc.) y de la naturaleza del adsorbente (a los grupos funcionales formados en la superficie del carbón) (Nishino, 2001; Peel et al., 1981; Samaras et al., 1995). Algunas de sus múltiples aplicaciones son: purificación de gases, máscaras antigás (Yoon y Nelson, 1984), recuperación de disolventes, control de la contaminación, decoloración de azúcar, purificación de alcohol, adsorción de vapores de gasolina procedentes de automóviles, etc. (Lankford y Eckenfelder, 1990; Misra, 1986).

La superficie del carbón activo es esencialmente no polar, por ello no adsorbe fuertemente agua, así que puede ser utilizado para purificación de aguas o en procesos con gases húmedos. En cualquier caso, el agua se puede adsorber, pero de un modo muy débil. Generalmente presenta gran capacidad para adsorber compuestos orgánicos no polares o de baja polaridad (Wankat, 1994). Por esto, una de las aplicaciones más importantes de la adsorción con carbón activo es la

purificación de efluentes acuosos. En este campo se dispone de abundante bibliografía (Adams et al., 1981; Balzli et al., 1978; Cooney, 1990; Fritz y Schlünder, 1974; Hand et al., 1999; Hashimoto et al., 1975; Lankford y Eckenfelder, 1990; Liapis y Rippin, 1977; Liapis y Rippin, 1978; McKay y Bino, 1985; McKay et al., 1987; Mathews y Zayas, 1989; Meshko et al., 2001; Pota y Mathews, 2000; Valenzuela y Myers, 1989; Walker y Weatherley, 2001; Wolborska, 1999; Yang y Al-Duri, 2001).

### 1.2.2.2. ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que responden a la fórmula general

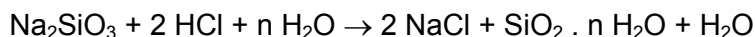


En esta fórmula  $x$ ,  $y$ ,  $n$ ,  $z$  son números enteros e  $y \geq x$ .  $n$  es la valencia del catión  $C$  mientras que  $z$  es el número de moléculas de agua por unidad estructural cristalina. Existen zeolitas naturales que se comercializan; pero también existen muchas que se pueden sintetizar. Estos compuestos son muy útiles en algunas ocasiones ya que se puede disponer de una estructura en tres dimensiones rígida y de dimensiones exactas en la que sólo quepan moléculas de un tamaño determinado y las mayores no se adsorberán. Este tipo de adsorbente se emplea, por ejemplo, para el secado de gases o líquidos, eliminación de  $CO_2$  o  $H_2S$ , separaciones de alcohol y agua o  $N_2$  y  $O_2$  del aire, etc. (Coulson y Richardson, 1991; Moïse et al., 2001; Wankat, 1994).

Diversos autores han estudiado la adsorción de agua y otros compuestos en zeolitas (Carter y Husain, 1974; Eaves y Sewell, 1964; Gehrhardt y Kyle, 1967; Jin y Zhu, 2000; Joshi, 1987; Joshi y Fair, 1988; Joshi y Fair, 1991; Kärger et al., 1990; Meshko et al., 2001; Raghavan y Ruthven, 1984; Santacesarea et al., 1982; Sircar et al., 1970; Teo y Ruthven, 1986; Yeung y Malino, 1988).

### 1.2.2.3. GEL DE SÍLICE

El gel de sílice es un sólido amorfo compuesto de partículas esféricas de sílice, SiO<sub>2</sub>. Se produce a partir de la siguiente reacción:



La superficie de la sílice tiene gran afinidad por el agua por lo que el uso más habitual del gel de sílice es para secar gases y líquidos (Ng et al., 2001). Además, es más barata y fácil de regenerar que las zeolitas, aunque no es óptima para secar gases a altas temperaturas. Es recomendable evitar su contacto con agua líquida porque puede dañarla (Wankat, 1994).

Dentro de las aplicaciones del gel de sílice no sólo aparece la adsorción de agua (Carter y Barrett, 1973; Eaves y Sewell, 1964; Ng et al., 2001; Sircar et al., 1970) sino también la adsorción de compuestos orgánicos como el benceno u otros (Valenzuela y Myers, 1989).

### 1.2.2.4. ALÚMINA ACTIVADA

La alúmina activada, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se obtiene deshidratando hidratos de aluminio. Así su superficie presenta una gran afinidad por el agua y además no resulta dañada si es introducida en agua líquida. La aplicación más habitual es el secado de gases y líquidos, aunque también puede adsorber otros compuestos.

Dado que la alúmina es el adsorbente empleado en el presente trabajo, se describirán sus características más en detalle en el apartado 1.2.3.

### 1.2.2.5. OTROS ADSORBENTES

En la actualidad, se están realizando muchas investigaciones en el desarrollo de nuevos adsorbentes basados en polímeros. Las resinas poliméricas orgánicas se han venido usando durante años en intercambio iónico. Con el paso del tiempo, estas resinas se han usado para la adsorción de compuestos orgánicos

disueltos en agua (Fox, 1985; Hand et al., 1999), aplicación en la que compiten con el carbón activo; y aunque en algunos casos sean más caros, el coste global de la operación puede ser menor en el caso de tratar corrientes residuales concentradas (Wankat, 1994).

Mobil Oil Corporation ha desarrollado una nueva familia de materiales mesoporosos llamados materiales MCM (Mobil Composition of Matter) cuya principal peculiaridad es que poseen poros uniformes (Dabrowski, 2001).

Otro nuevo tipo de materiales porosos, muy útiles para adsorción y catálisis, son un tipo de arcillas denominadas PILC. Son semejantes a las arcillas clásicas pero se les han intercalado cationes metálicos u óxidos entre sus capas, con lo que se consigue un tipo de porosidad muy práctica para ser empleada en procesos de adsorción (Dabrowski, 2001).

Los cristales microporosos (especialmente “Vycors”) son otros adsorbentes inorgánicos que destacan como adsorbentes de oxígeno.

### **1.2.3. LA ALÚMINA ACTIVADA**

En la práctica industrial la alúmina activada se fabrica calcinando una alúmina hidratada. Cuando se calcina el hidróxido de aluminio a óxido de aluminio, se pueden formar diferentes tipos de alúminas activadas dependiendo de las condiciones en que se realice este proceso. Estas alúminas presentan grandes valores de superficie específica, bajos grados de cristalinidad y grandes volúmenes de poro con una distribución de tamaños de poro definida. Como consecuencia de este rango de propiedades físicas, pueden tener diversos usos. Los dos grandes campos de aplicación son: como catalizador y como adsorbente (Rhône-Poulenc, 1999).

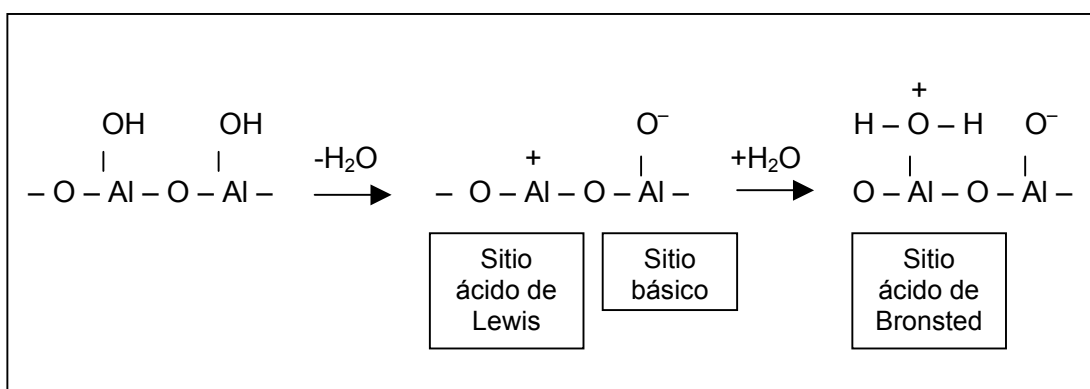
Una de las primeras referencias al empleo de alúmina activada para deshidratar líquidos orgánicos se remonta a los estudios de Derr y Willmore (1935).

La alúmina puede retener otros compuestos oxigenados, además de agua, como alcoholes y en menor proporción aldehidos, ésteres y cetonas. Dentro de

estos otros compuestos también puede retener el TBC utilizado como inhibidor en estireno, isopreno o butadieno, si bien en este caso al tener dos grupos OH se adsorbe de un modo más fuerte que el agua y no puede ser regenerado (UOP, 1999). El grado de adsorción reside en la polaridad del adsorbato; cuanto mayor es su polaridad es adsorbido con más fuerza.

En la Tabla 1.4 se presenta un resumen de valores para las principales propiedades físicas de distintas alúminas comerciales. Dentro de estas propiedades, la *densidad bulk*,  $\rho_b$ , se refiere al cociente entre la masa y el volumen de la muestra incluyendo este último el fluido en los poros y el fluido entre partículas; mientras que la *densidad de partícula*,  $\rho_p$ , se define como el peso de muestra entre el volumen de muestra, pero sólo de una partícula, es decir, sin incluir el fluido entre partículas.

Se considera que la superficie de la alúmina contiene varios tipos de centros activos, que difieren no sólo en la energía de adsorción sino también en su carácter químico (ácido o básico) (Rudzinski y Everett, 1992; Szekeres et al., 1998). En función del grado de hidratación la superficie de la alúmina activada está cubierta de grupos hidroxilos, iones aluminio (ácidos de Lewis) e iones óxido (básicos). La hidratación de los centros que son sitio ácido de Lewis conduce a la formación de sitios de Bronsted (Axens, 2001; Chen et al., 2001; Bouanga et al., 1986).



**Figura 1.7. Esquema de la adsorción de agua sobre alúmina**





La adsorción de agua en alúmina es un proceso exotérmico que libera entre 11 y 13 kcal por mol de agua adsorbida. Si no se dispone de medios para eliminar este calor, la temperatura del lecho puede ascender, lo que haría disminuir la capacidad del lecho. En el caso de la adsorción de líquidos, éstos tienen suficiente capacidad calorífica para arrastrar el calor generado en el proceso de adsorción. Por ello, el secado en estos casos ocurre prácticamente bajo condiciones isotermas (Misra, 1986).

Cuando la alúmina sólo es empleada para eliminar agua, si se deseara regenerar podría conseguirse calentando a 150-200 °C; lo que sería suficiente para recuperar casi toda la capacidad para adsorber agua que tenía inicialmente. Esto podría hacerse pasando un gas caliente a través del lecho de adsorbente.

En el caso de emplearse también para eliminar el inhibidor de la polimerización TBC, este compuesto presenta un caso especial de adsorción de alcoholes, ya que posee dos grupos OH, es más fuertemente adsorbido que el agua y no puede ser regenerado a temperaturas inferiores a la de su descomposición en la superficie de la alúmina activa (UOP, 1999).

Las aplicaciones específicas de la alúmina se pueden encontrar por ejemplo en los siguientes campos industriales (Martinswerk, 2000; Rhône-Poulenc, 1999; UOP, 1999):

- ❑ Procesado de gas natural, como catalizadores en unidades de conversión de azufre Claus.
- ❑ Secado de gases.
- ❑ En el procesado de etileno, para el secado de gases o la adsorción de vanadio.
- ❑ En el refino de petróleo, como catalizadores en unidades de conversión de azufre Claus; eliminación de cloruro de hidrógeno o cloruros orgánicos en corrientes; para eliminar flúor de butano o propano en corrientes de procesos de alquilación o como soporte de lechos.
- ❑ En tratamiento de aguas, para adsorber de fosfatos, arsénico o fluoruros.

Es muy común el empleo de alúmina para secar una corriente de gases (Desai, 1992a, 1992b; Marcussen, 1982; Carter, 1966; Carter, 1968; Carter y Barrett, 1973; Massaldi y Gottifredi, 1972; Papee et al., 1967; Woosley et al., 1971).

También ha sido empleada para adsorber exclusivamente determinados compuestos orgánicos (Chen et al., 1989; Prasher y Ma, 1977; Santhiya et al., 1999; Sood y Fleming, 1987).

#### **1.2.4. APLICACIONES DE LA ADSORCIÓN**

En la Tabla 1.5 se presentan algunas de las aplicaciones industriales de la adsorción.

Un campo muy importante de las aplicaciones de la adsorción está en las medidas de protección personal; ya sea, por ejemplo en el caso de máscaras de carbón activo para evitar que se respiren compuestos tóxicos (Neitsch et al., 1999; Tsai et al., 1999; Yoon y Nelson, 1984; Wood, 1987) o métodos estandarizados para medir la concentración de un tóxico en el ambiente. Una aplicación concreta de esto último está en la medida de estireno en el ambiente que se puede realizar haciendo pasar aire por un tubo que contiene carbón activo. Después del test se extrae el carbón del tubo y se analiza la cantidad de estireno que ha adsorbido (Haberlein, 1999).

Existen más estudios sobre la adsorción de gases que sobre la de líquidos (Carter y Husain, 1974; Davies y Seaton, 2000; Fedorov y Viskanta, 1999; Needham et al., 1966; Rudzinski y Everett, 1992; Qi et al., 1998; San et al., 1998; Silva y Rodrigues, 1998; Tsai et al., 1999; Yun et al., 2000; Wood, 1987).

**Tabla 1.5. Aplicaciones industriales de la adsorción**

<b>Adsorción en fase líquida</b>	<b>Adsorción en fase gas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>❑ Decoloración o secado de fracciones de petróleo.</li> <li>❑ Eliminación de compuestos orgánicos disueltos en aguas potables.</li> <li>❑ Eliminación de olor, color o sabor de aguas potables.</li> <li>❑ Decoloración del jarabe de azúcar.</li> <li>❑ Decoloración de aceites vegetales.</li> <li>❑ Purificación de aguas residuales.</li> <li>❑ Separaciones de parafinas e isoparafinas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❑ Recuperación de vapores de disolventes orgánicos.</li> <li>❑ Deshidratación de gases.</li> <li>❑ Eliminación de olor y agentes tóxicos del aire.</li> <li>❑ Separación de componentes del aire. <ul style="list-style-type: none"> <li>❑ Eliminación de CO<sub>2</sub> y/o compuestos con azufre del gas natural.</li> </ul> </li> <li>❑ Separación de parafinas normales de isoparafinas aromáticas.</li> </ul>

### **1.3. ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

La adsorción pertenece al grupo de tecnologías de separación. Este tipo de tecnologías es de máxima importancia en cualquier industria. Casi sin excepción, en casi todos los procesos industriales se obtienen productos y corrientes que deben ser separadas antes de obtener el producto final o antes de ser vertidas de un modo correcto.

Relativo al caso concreto de la deshidratación de corrientes orgánicas, en los procesos industriales a menudo es necesario secar fluidos antes de que sean procesados. Por ejemplo, si un líquido va a ser sometido a un proceso criogénico su punto de congelación debe ser inferior a la menor temperatura a la que el líquido pueda estar sujeto. En muchos procesos de polimerización los disolventes y la alimentación deben estar muy secos para no retardar las reacciones o disminuir la efectividad de los catalizadores, que también puede influir en las propiedades finales del producto. La humedad también puede acelerar la corrosión, especialmente si hay agua líquida. También en muchas ocasiones el agua puede dar lugar a reacciones laterales indeseadas que disminuyan el rendimiento de la reacción o las propiedades del producto. En el caso de la industria petroquímica en ocasiones se emplean etapas de separación con las que el hidrocarburo sale saturado de agua y debe ser secado completamente para posteriores etapas. El problema, desde el punto de vista tecnológico, es determinar cuál es el método óptimo de separación del agua. De los métodos disponibles la adsorción y la destilación son las tecnologías más empleadas. Otros métodos incluyen purga con gas inerte, extracción líquido-líquido y pervaporación.

#### **1.3.1. ADSORCIÓN**

Desde el desarrollo de la alúmina activada y los tamices moleculares, este método para el secado de líquidos ha sido muy empleado. Aunque, comparado con la numerosa bibliografía existente en cuanto al secado de gases, no se ha publicado tanto para el caso de líquidos. Existen revisiones de los trabajos

publicados como la de Basmadjian (1984), Dabrowski (2001), Ruthven (1984) o Valenzuela y Myers (1989).

Basmadjian (1984) se centra en el trabajo publicado en cuanto a secado de gases y líquidos; recoge características generales de varios tipos de adsorbentes y valores de parámetros del proceso como las difusividades en las distintas fases y detalla modelos matemáticos que describen sistemas concretos aparecidos en la bibliografía.

Ruthven (1984) en un amplio estudio, recoge además de los fundamentos teóricos del fenómeno de la adsorción numerosos modelos matemáticos para una gran variedad de sistemas de adsorción.

Finalmente, Valenzuela y Myers (1989) presentan una colección de datos sobre equilibrios de adsorción y un resumen de referencias bibliográficas tanto para sistemas en fase gas como líquida.

La experiencia práctica generalmente ha servido como guía para el diseño y la operación de este tipo de procesos a escala industrial.

Para el secado de líquidos se ha empleado una variedad de adsorbentes. Joshi (1987) y Joshi y Fair (1991) emplearon tamices moleculares tipo 3A y 4A y varios tipos de alúminas para secar tolueno y p-xileno. Burfield et al. (1977, 1981, 1982, 1983, 1984) estudiaron el secado de disolventes y reactivos para laboratorio con alúmina activada, gel de sílice, tamices moleculares y resinas de intercambio iónico. Dentro de estos estudios está el caso del secado de benceno, para el cual la alúmina activada proporcionó resultados óptimos (Burfield et al., 1977). Teo y Ruthven (1986) emplearon tamices moleculares tipo 3A para secar etanol; mientras que Rao y Sirkar (1993) utilizaron alúmina con el mismo propósito. Otros autores que han estudiado el comportamiento de diferentes tipos de tamices moleculares han sido Gehrhardt y Kyle (1967) para alcohol bencílico o Goto et al. (1986) para el secado de benceno. Sood y Fleming (1987) emplearon un tipo de alúmina para purificar 1,2-dicloroetano, que es un compuesto empleado en la fabricación del plástico PVC.

El desarrollo futuro de la adsorción a nivel industrial y en el campo de las tecnologías relacionadas con el medio ambiente se puede prever favorable debido

a su alta eficacia, a su bajo coste, a que la mayoría de los adsorbentes se pueden regenerar y a la habilidad potencial de diseñar y fabricar nuevos materiales para una necesidad específica. Las perspectivas de la adsorción también pasan por seguir encontrando relaciones entre la teoría, la experimentación y la práctica industrial. Esto último conlleva que se preste gran atención a la evolución de las modernas técnicas de simulación y obtención de datos que hasta el momento sólo se podían obtener experimentalmente (Dabrowski, 2001).

### **1.3.2. DESTILACIÓN**

El objeto de la destilación es separar, mediante vaporización, una mezcla líquida de sustancias miscibles en los componentes individuales o, en algunos casos, en grupos de componentes. Suponiendo que en la mezcla hay dos componentes las variables serán presión, temperatura y las concentraciones de los componentes en las fases líquida y vapor. Si se fija la presión, sólo se puede modificar independientemente una variable, por ejemplo la concentración en la fase líquida, mientras que la temperatura y la composición de la fase vapor quedarán determinadas (McCabe et al., 1991).

La destilación ha sido empleada comercialmente durante muchos años para la deshidratación de compuestos orgánicos. El hidrocarburo es introducido a una columna de platos o de relleno y se produce la separación. En este caso es importante tener en cuenta los puntos de ebullición de los distintos componentes de la mezcla así como la posible formación de azeótropos.

Las ventajas de este proceso consisten en ser una operación que puede funcionar en continuo, la operación se rige según las bases de la transferencia de materia y el equilibrio líquido-vapor, puede presentar la oportunidad de separar simultáneamente distintas fracciones de compuestos; por ejemplo, en el caso de eliminar distintos contaminantes orgánicos de una mezcla. Una desventaja clave es la dificultad de obtener productos muy secos, con un contenido muy bajo de humedad, por este método de un modo aceptable al menos desde el punto de vista económico.

Algunas aplicaciones de esta tecnología se muestran en la Tabla 1.6.

**Tabla 1.6. Aplicaciones de la destilación para la deshidratación de orgánicos**

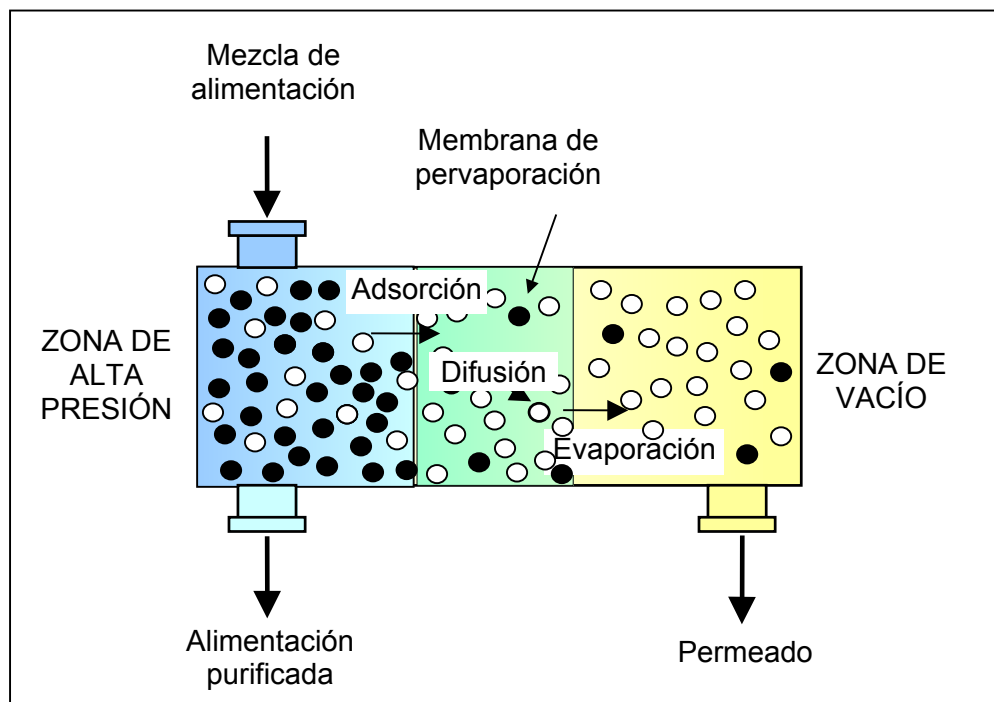
COMPUESTO	REFERENCIAS
Acetona	Díaz et al., 2000
Acido acético	Wasykiewicz et al., 2000
Butanol	Wisniak, 1998
Etanol	Brüschke y Tusel, 1986
	Lelkes et al., 2000
	Pinto et al., 2000
	Vasconcelos y Wolf-Maciel, 2000
	Warter y Stichlmair, 2000
Isopropanol	Brüschke y Tusel, 1986
Metanol	Brusis et al., 2000
	Foucher et al., 1991
2-Propanol	Brusis et al., 2000
	Díaz et al., 2000
	Wisniak, 1998

### 1.3.3. PERVAPORACIÓN

La pervaporación se define como un proceso en el cual una mezcla líquida de alimentación es separada por medio de una vaporización parcial a través de una membrana densa selectiva, lo que implica una transferencia de materia desde una fase líquida a otra fase vapor a través de una membrana no porosa. La mezcla líquida a ser separada se pone en contacto con una cara de la membrana y el



producto que permea se separa como un vapor a baja presión por la otra cara, como se muestra en la Figura 1.8. Este vapor de permeado se puede condensar y recoger o desecharse si se desea.



**Figura 1.8. Esquema del proceso de pervaporación**

La fuerza impulsora para esta separación es la diferencia de presiones parciales de vapor, o en forma más general, el gradiente de potencial químico a través de la membrana entre el líquido de alimentación y el vapor del permeado. La fuerza impulsora se puede establecer de dos maneras: manteniendo una presión total reducida en la zona de permeado empleando una bomba de vacío o aplicando una purga con un gas inerte sobre la zona de permeado de la membrana.

En la pervaporación, sólo experimenta cambio de fase el componente que atraviesa la membrana, por lo que el aporte energético necesario para realizar la operación es inferior al caso de la destilación, en la que se requiere la vaporización de toda la mezcla. La aplicación de esta técnica se basa en disponer de una membrana que presente gran selectividad al componente minoritario de la mezcla que queremos separar (Feng y Huang, 1997).

La pervaporación es una de las áreas más activas en la investigación sobre tecnologías de separación con membranas.

Los beneficios de las tecnologías de membranas se pueden resumir en los siguientes aspectos (Mulder, 1996):

- ❖ La separación puede tener lugar en forma continua.
- ❖ Trabajan normalmente a temperaturas próximas a la del ambiente, con el consecuente ahorro energético.
- ❖ Los procesos de membranas se pueden combinar fácilmente con otros procesos de separación (procesos híbridos).
- ❖ El cambio de escala es fácil de realizar.
- ❖ No requieren aditivos o terceros componentes.
- ❖ Los equipos son muy versátiles y hay disponible una amplia gama de membranas para necesidades específicas.

Por otra parte deben mencionarse sus inconvenientes:

- ❖ Polarización de la concentración y ensuciamiento de la membrana.
- ❖ Cortos tiempos de vida de ciertas membranas.
- ❖ Algunas membranas presentan bajos flujos o baja selectividad.
- ❖ Los factores de cambio de escala no siempre son lineales.

Durante las últimas décadas las membranas se están estableciendo por sí mismas como componentes indispensables en las industrias de procesos químicos. Las tecnologías basadas en membranas están vistas actualmente como una nueva frontera de la ingeniería química y están siendo utilizadas para la purificación, concentración y fraccionamiento de mezclas fluidas. El crecimiento global del uso de procesos de separación con membranas en aplicaciones de ingeniería medioambiental puede ser atribuido a diversos factores como son: el incremento de la presión legal; el incremento en la demanda de agua, lo que supone explotar

recursos de menor calidad a los empleados anteriormente y la fuerza del mercado que rodea al desarrollo y la comercialización de las tecnologías de membranas, así como de las industrias de tratamiento de aguas residuales (Mallevalle et al., 1998).

Las aplicaciones de la pervaporación se pueden clasificar en tres grupos:

- i) separación de mezclas orgánicas,
- ii) eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas y
- iii) deshidratación de compuestos orgánicos.

Hay muchos factores que determinan la eficacia de un proceso de pervaporación: la estructura y propiedades de la membrana; los parámetros del proceso (temperatura, presión de operación, condiciones hidrodinámicas); etc. Las propiedades de la membrana esencialmente dependen de su estructura, material, su procedimiento de fabricación, etc (Semenova et al., 1997).

En el caso de la deshidratación de compuestos orgánicos en primer lugar es necesario que la membrana sea hidrófila para que permita que pase el agua. El factor más importante que determina la adsorción selectiva de agua son las interacciones específicas entre el agua y el polímero, que pueden ser de distintos tipos: dipolo-dipolo, puente de hidrógeno o ion-dipolo.

Existen aplicaciones a escala industrial de la pervaporación para deshidratar compuestos orgánicos. La primera aplicación a gran escala fue la deshidratación de etanol, en un proceso combinado con destilación (Rautenbach y Vier, 1995). Este proceso constituye, en general, una alternativa eficaz para el ahorro en costes de inversión y de operación en relación a un proceso de destilación convencional (Lipnizki et al., 1999). Por ejemplo, en una planta de deshidratación construida por GFT en Betheniville, Francia, se producen 150.000 l/día de etanol con 0,2% de agua y el área requerida es de 2.200 m<sup>2</sup> de membrana distribuida en módulos de placas y marcos (Scott, 1995). Existen otras aplicaciones de la pervaporación en procesos de deshidratación que se muestran en la Tabla 1.7.

**Tabla 1.7. Aplicaciones de pervaporación en deshidratación  
de compuestos orgánicos**

COMPUESTO	RIQUEZA (%)	REFERENCIAS
Acetona	95	Burshe et al., 1997
	84	Lee y Wang, 1998
Acido acético	90	Kusumocahyo y Sudoh, 1999
	90 / 95	Ray et al., 1998
	-	Chen et al., 1999
	-	Lee et al., 1998
	80	Lukas et al., 1997
	-	Song y Hong, 1997
	90	Chan et al., 1999
Etanol	90	Lee et al., 1997
	90	Lee et al., 1999
	90	Yan et al., 1998
	90	Wang et al., 1996
	90	Wang et al., 2000
	95	Moon et al., 1999
Etilenglicol	80	Nam y Lee, 1999
	80	Wang et al., 1996
	85	Lee et al., 1999
	85	Nam et al., 1999
i-Propanol	90 - 95	Ghazali et al., 1997
	95	Burshe et al., 1997
	-	Huang et al., 1999
Metanol	90	Chang et al., 1999
	90	Wang et al., 2000

Las ventajas que ofrece la pervaporación frente a otros métodos de separación de líquidos son:

1. Desde el punto de vista energético es más eficiente ya que sólo se vaporiza la fracción de la mezcla que va a atravesar la membrana y no toda la mezcla.
2. El equipamiento que se requiere es pequeño y, por tanto, ocupa menos espacio.
3. Operación y control sencillos, con bajos costes de mantenimiento.
4. Posibilidad de trabajar a pequeña o gran escala.

A pesar de esto, la pervaporación en algunos casos todavía no es considerada una alternativa viable a procesos de separación tradicionales. La razón es que se trata de un proceso que generalmente está controlado por la etapa de difusión que es inherentemente lenta. Además, la membrana correcta que proporcionaría grandes flujos y unos factores de separación satisfactorios no siempre está disponible (Dutta et al., 1997).

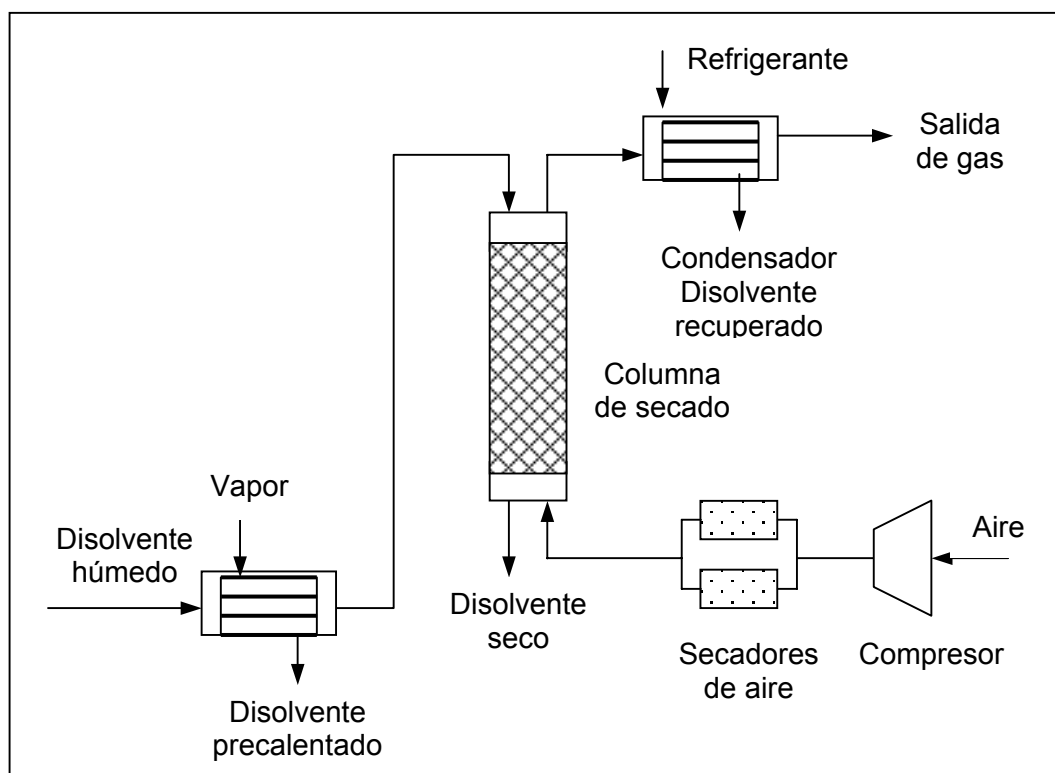
En cualquier caso, el crecimiento en el interés por la investigación de esta técnica de separación en los últimos años ha sido significativo. Cada vez hay disponibles nuevas membranas más específicas para ampliar estas aplicaciones. Uno de los ejemplos de aplicación de este proceso para deshidratación de compuestos orgánicos es la separación de mezclas etanol-agua que lleva funcionando plenamente desde la década de los 80 (Sander y Soukup, 1988).

#### **1.3.4. OTROS MÉTODOS**

En el secado de determinados hidrocarburos se ha empleado la purga con un gas inerte. El modo de operación consiste en realizar un *stripping* con aire a 70-100 °C alimentado en contracorriente al hidrocarburo en una columna empaquetada o de platos. El secado final del líquido está limitado por el contenido en humedad del gas y por la altura de la columna. En la práctica es posible conseguir secar un líquido orgánico hasta un contenido de 5 mg/kg de agua si se dispone de un gas

seco con un valor de humedad correspondiente a un punto de rocío de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Lees, 1969).

Este proceso puede verse esquematizado en la Figura 1.9. La mayor parte de las aplicaciones de secado de hidrocarburos pesados se puede realizar con proporciones gas/líquido relativamente bajas, favoreciendo la comercialización de la tecnología (Joshi y Fair, 1991).



**Figura 1.9. Diagrama de flujo simplificado de la unidad de deshidratación mediante purga con un gas inerte**

La extracción líquido-líquido se puede considerar otra tecnología viable en algunos casos para secar líquidos orgánicos. Se han encontrado referencias a un proceso para deshidratar gases licuados de petróleo (GLP) mediante extracción con una disolución de  $\text{CaCl}_2$  (Eagleton y Dyer, 1967).

Más recientemente, se ha empleado la extracción con fluidos supercríticos, como se muestra en la Tabla 1.8.

**Tabla 1.8. Aplicaciones de deshidratación de orgánicos  
con fluidos supercríticos**

COMPUESTO	EXTRACTANTE	REFERENCIAS
Etanol	Dióxido de carbono / Propano	Gani et al., 1997
Acido acético	Dióxido de carbono	
Acetona	Dióxido de carbono / Propano	
Alcohol isopropílico	Dióxido de carbono	
Etanol	Propano	Díaz et al., 2000
2-Propanol	Propano / Isobutano	
Acetona	Propano	

El uso de hidrocarburos ligeros cerca de sus condiciones críticas se basa en emplear un ciclo en el cual la mezcla se alimenta a una columna de extracción y el disolvente y el producto extraído se separan en una columna de destilación. La ventaja de este proceso está en que en la segunda etapa, aparte de recuperar el disolvente, se elimina el agua completamente del producto.

#### 1.4. **ESTUDIO DEL CAMBIO DE ESCALA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

El último propósito de todas las plantas piloto y del modelado de experimentos se resume en la famosa frase de L.H. Baekeland “Comete tus errores en una escala pequeña y obtén tus beneficios en una gran escala” (Commit your blunders on a small scale and make your profits on a large scale) (Edgeworth y Wooldridge, 1957).

En algunas ocasiones resulta innegable que sea técnicamente posible diseñar un proceso a escala industrial teniendo sólo resultados a escala de laboratorio, con las correlaciones oportunas e incluyendo factores de seguridad apropiados. Pero como uno de los objetivos finales de toda actividad industrial es obtener beneficios económicos en muchos casos resulta justificable económicamente construir una planta a escala piloto para optimizar el funcionamiento del proceso a escala industrial (Edgeworth y Wooldridge, 1957; Kaloidas et al., 2000).

Las plantas a pequeña escala se pueden construir por dos motivos: en el caso de que la planta industrial no esté aún construida la misión de la planta piloto será proporcionar datos para concretar el diseño de la unidad mayor y en el caso contrario, la planta piloto puede funcionar como una especie de modelo que servirá para probar condiciones de operación, por ejemplo, y ver cómo esto afecta al proceso de un modo más económico y más rápido que si estos cambios tuvieran que introducirse en el proceso a escala industrial.

Una planta piloto puede clasificarse según varios criterios (Palluzi, 1992):

- ◆ Clasificación por tamaño; teniendo en cuenta la superficie que ocupa, las dimensiones de tuberías o tanques, etc. Así,
  - a) *Escala de laboratorio*: Caben en un laboratorio, ocupan entre 0,5 y 1,0 m<sup>2</sup> y emplean tuberías de 1/16 a 1/4 pulgadas de diámetro.
  - b) *Escala de planta piloto integrada*: Generalmente ocupan entre 2 y 14 m<sup>2</sup>, están situadas en una planta industrial y emplean tuberías de 1/4 a 2 pulgadas de diámetro.



- c) *Unidades prototipo*: Ocupan una gran superficie de terreno, mayores diámetros de tubería y suelen estar automatizadas como la planta industrial.
- ◆ Clasificación según el objetivo que se persiga con ella; de esta forma se pueden agrupar en tres categorías:
  - a) Si se quiere emplear para reproducir un proceso existente a escala industrial.
  - b) Si se quiere para resolver un problema concreto.
  - c) Para investigar los principios que gobiernan un proceso.

En el estudio del presente trabajo, se trata de modelar una operación de adsorción que desde hace algún tiempo se está llevando a cabo a escala industrial; pero, en su momento, no se hicieron estudios previos a otras escalas inferiores, sino que el diseño se hizo basándose en procesos semejantes a escala industrial.

La adsorción es una operación muy diferente a la absorción, la destilación o la extracción, al usarse un sólido. En este caso, un análisis de confianza generalmente nunca se hace sin tener experimentos a pequeña escala en los que se hayan podido obtener curvas de ruptura. La pendiente de estas curvas depende del coeficiente de transporte de materia. Entender este comportamiento es la clave para mejorar la eficiencia de un proceso de adsorción (Cussler, 1997).

La adsorción de un soluto depende de la concentración del soluto, la temperatura, la fase o el medio y el tipo de adsorbente. Así se han observado isothermas de muy diversas formas cuando un soluto dado se adsorbe sobre el mismo adsorbente pero a partir de disolventes distintos, por ejemplo. Por esto, para realizar el diseño de un proceso es mejor determinar curvas de ruptura experimentales para ese sistema en particular en las condiciones más parecidas a las del proceso a escala industrial (Treybal, 1980).

Para el diseño de torres de adsorción industriales es necesario cuantificar diversos parámetros del proceso. Algunos autores han estudiado para un caso concreto los efectos del caudal, concentración de la alimentación, tamaño de

partícula del adsorbente, etc. a escala de planta piloto (Walker y Weatherley, 2001). Incluso también se ha estudiado desde la influencia de la distribución de los tamaños de las partículas en el lecho (Rasmuson, 1985) hasta la colocación del sólido dentro de la torre (Afandizadeh y Foumeny, 2001).

Los datos que se requieren para realizar cualquier diseño pueden tener cinco orígenes diferentes:

1. Datos disponibles de trabajos anteriores semejantes.
2. Datos previos obtenidos en laboratorio.
3. Datos disponibles en la literatura.
4. Datos que pueden provenir de relaciones termodinámicas o de correlaciones empíricas o semiempíricas.
5. Datos prácticos que provienen de una planta piloto.

En algunas ocasiones podemos encontrarnos, por ejemplo, con que después de haber estado trabajando a escala de laboratorio en discontinuo aparece la necesidad de trabajar en continuo, lo que supone aumentar la escala de trabajo aunque sin llegar al proceso industrial.

Las magnitudes que suelen aparecer en las ecuaciones matemáticas de diseño se pueden agrupar según sean:

1. Factores dimensionales y de tiempo. Los factores dimensionales indican la manera en que el cambio de una magnitud depende de dimensiones del aparato; por ejemplo, varía con la longitud, volumen del recipiente,... El factor de tiempo indica la manera en que la magnitud varía con el tiempo. Para procesos que ocurren a velocidad constante, generalmente ambos factores se incorporan en un coeficiente como los coeficientes de transferencia de materia.
2. Variables de operación. Aquí se incluyen temperaturas, presiones, concentraciones,... que en general constituyen las variables independientes y quedan bajo el control del operador de planta.
3. Propiedades físicas o químicas.

4. Factores numéricos. Son factores que son necesarios para expresar ecuaciones de forma adimensional. Un ejemplo es el factor 0,023 en la ecuación de Dittus-Boelter para la transmisión de calor en tuberías, que varía con la geometría del aparato.

Cada una de las clases anteriores representa una posible fuente de error cuando se introduce en una ecuación. En experimentos a escala de planta piloto correctamente diseñados estos errores pueden evitarse, por ejemplo, midiendo las variables con los mismos elementos que se utilizarán en la planta industrial.

La teoría de la semejanza tiene que ver con las relaciones entre sistemas físicos de diferentes tamaños. En Ingeniería Química es importante la semejanza en cuatro aspectos: geométrico, mecánico, térmico y químico (Calleja et al., 1999):

- a) La semejanza geométrica hace referencia a las relaciones entre las distintas dimensiones de los equipos en ambas escalas. No es necesario que la relación sea la misma a lo largo de cada eje; en este caso se denominaría semejanza geométrica distorsionada.
- b) La semejanza mecánica hace referencia a las semejanzas relacionadas con la deformación ante fuerzas semejantes, con el movimiento de sólidos o fluidos, etc. Como consecuencia de ello, los módulos adimensionales que representen las relaciones entre las fuerzas deben ser iguales.
- c) La semejanza térmica tiene relación con sistemas en los que haya un flujo de calor y supone la igualdad de forma de los perfiles de temperatura en ambas escalas.
- d) La semejanza química se refiere a la variación de las composiciones con la posición o el tiempo.

El análisis dimensional es una técnica empleada para expresar el comportamiento de un sistema físico en función del mínimo número de variables independientes de forma que no le afecten cambios en las magnitudes o en las unidades de medida (Bisio y Kabel, 1985; Edgeworth y Wooldridge, 1957; Zlokarnik, 1991). Cuando se tienen ecuaciones diferenciales que gobiernan un proceso particular se puede poner la ecuación en forma adimensional y derivar un criterio de

semejanza con ayuda del análisis dimensional. El procedimiento sería el siguiente: primero habría que reducir la ecuación diferencial a una forma dimensional omitiendo los signos de diferencial y las constantes numéricas; después, habría que dividir los términos buscando relaciones entre ellos hasta llegar a dejarlos de forma adimensional. Estos grupos adimensionales serán los que en la etapa de escalado deberán conservar su valor (Zlokarnik, 1998).

En el caso de un proceso de adsorción isoterma en columnas, es un sistema que implica el flujo de un fluido y procesos de transferencia de materia.

### 1. Criterio de semejanza para el flujo de fluidos.

La ecuación diferencial fundamental que gobierna el movimiento de fluidos isotermos es la de Navier-Stokes, con las correspondientes ecuaciones para los componentes paralelos a los ejes y y z.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \rho \cdot g \cos \alpha_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{3} \mu \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

I
II
III
IV
V
VI

(1.8)

donde:

$\rho, \mu$  son densidad y viscosidad del fluido

$u, v, w$  son las componentes de la velocidad paralelas a los tres ejes x, y, z

$p$  es la presión

$t$  es el tiempo

$g$  es la aceleración de la gravedad

Cada término tiene unidades de fuerza y representan:

I Fuerza requerida para acelerar la masa de fluido.

II Transporte de fluido a través de una sección transversal.

- III Fuerza debida a la gravedad.
- IV Gradiente de presión
- V Resistencia al cambio de volumen del fluido (despreciable para líquidos).
- VI Resistencia a la cizalla.

La ecuación general dimensionalizada puede ser escrita como:

$$\left[ \frac{\rho v}{t} \right] + \left[ \frac{\rho v^2}{L} \right] = [\rho g] - \left[ \frac{\Delta p}{L} \right] + \left[ \frac{\mu v}{L^2} \right] \quad (1.9)$$

I          II          III          IV          V VI

I y II son dimensionalmente equivalentes; por tanto, habría tres grupos adimensionales independientes que se muestran en la Tabla 1.9.

**Tabla 1.9. Grupos adimensionales**

$\frac{II}{V}$	$\frac{\rho v L}{\mu}$	Número de Reynolds	Relación entre las fuerzas debidas a la inercia y a la viscosidad
$\frac{II}{III}$	$\frac{v^2}{Lg}$	Número de Froude	Relación entre las fuerzas de inercia y gravitacional
$\frac{IV}{II}$	$\frac{\Delta p}{\rho v^2}$	Coficiente de presión	Relación entre la presión y las fuerzas de inercia

## 2. Criterio de semejanza para procesos con transferencia de materia

Las ecuaciones para la transferencia de materia son análogas a las de transmisión de calor (Beek y Muttzall, 1975). Así, las ecuaciones diferenciales para

la transferencia de materia con convección forzada son las de Navier-Stokes, ecuación (1.8), junto con la ecuación de transferencia de materia:

$$\left( \underset{\text{I}}{u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z}} \right) + \underset{\text{II}}{D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)} = \underset{\text{III}}{- \frac{\partial C}{\partial t}} \quad (1.10)$$

donde:

C es la concentración de la sustancia que se difunde por unidad de volumen

D es el coeficiente de difusión de la sustancia que difunde

Y los otros símbolos son semejantes a los de la ecuación (1.8).

Los términos sucesivos representan:

I Transferencia de materia por convección

II Transferencia de materia por difusión

III Variación de la concentración

En forma dimensional:

$$\left[ \frac{vC}{L} \right] + \left[ \frac{CD}{L^2} \right] = - \left[ \frac{C}{t} \right] \quad (1.11)$$

Los términos I y III son dimensionalmente equivalentes; por tanto, para el caso de estado estacionario hay un grupo adimensional:

$$\phi \left( \frac{vL}{D} \right) = \text{constante} \quad (1.12)$$

y para el caso de estado no estacionario:

$$\phi \left( \frac{L^2}{Dt} \right) = \text{constante} \quad (1.13)$$

Combinando la ecuación (1.10) con la ecuación adimensional para el estado estacionario derivada de la ecuación de Navier-Stokes, ecuación (1.8),

$$\phi \left( \frac{\rho v L}{\mu}, \frac{v^2}{Lg}, \frac{\Delta p}{\rho v^2}, \frac{vL}{D} \right) = \text{constante} \quad (1.14)$$

La expresión  $(v.L)$  aparece en dos de los grupos de la ecuación (1.14). Es conveniente dividir el grupo final por el número de Reynolds, con lo que obtendremos un grupo que sólo contiene propiedades físicas del fluido. Con esto la ecuación (1.14) queda:

$$\phi \left( \frac{\rho v L}{\mu}, \frac{v^2}{Lg}, \frac{\Delta p}{\rho v^2}, \frac{\mu}{\rho D} \right) = \text{constante} \quad (1.15)$$

Donde encontramos la relación  $\left( \frac{\mu}{\rho D} \right)$  que es conocida como número de Schmidt.

Según esto, al realizar el análisis del cambio de escala de un proceso resulta recomendable elegir las condiciones tales que el proceso dependa mayoritariamente de criterios adimensionales. En el caso de la semejanza en el flujo del fluido habíamos obtenido tres relaciones adimensionales en las que la relación entre la velocidad y la longitud no eran iguales:

$$\text{Reynolds} \quad v \propto 1/L$$

$$\text{Froude} \quad v \propto (L)^{1/2}$$

$$\text{Weber} \quad v \propto (L)^{-1/2}$$

En el caso del cambio de escala de sistemas con los mismos materiales como no es posible satisfacer todos los criterios es deseable que uno de ellos sea el que predomine. Los sistemas se pueden agrupar según que el régimen dinámico del fluido sea controlado por la viscosidad, la gravedad o la tensión superficial. Dentro del tercer grupo estarían sistemas de dos líquidos inmiscibles agitados. Un ejemplo de régimen controlado por la gravedad sería el caso de líquidos sometidos a turbulencias como en sprays o con ondas o vórtices. Finalmente, el caso más

habitual es aquel en el que el régimen dinámico del fluido está controlado por la viscosidad lo que ocurre siempre que haya flujo de fluido bajo condiciones de convección forzada. En estas circunstancias, la ecuación de movimiento adimensional generalizada se reduce a:

$$\frac{\Delta p}{\rho v^2} = \phi \left( \frac{\rho v L}{\mu} \right) \quad (1.16)$$

La ecuación generalizada para transferencia de materia podría expresarse como:

$$\frac{m}{DL \Delta C} = \phi \left( \frac{\rho v L}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D} \right) \quad (1.17)$$

donde:

$m$  es la masa total de materia transferida por unidad de tiempo

$\Delta C$  es el incremento de concentración

Como el número de Schmidt contiene sólo propiedades físicas del fluido para sistemas homólogos será constante.

Luego, bajo las condiciones mencionadas y manteniendo geometrías semejantes, el criterio de semejanza se reduce a mantener constante el número de Reynolds.



## **1.5. PROCESO DE PURIFICACIÓN DE ESTIRENO EN LA EMPRESA DYNASOL ELASTÓMEROS**

El presente trabajo va a tratar de obtener un modelo matemático para la descripción de un proceso industrial de purificación de estireno que forma parte de un proceso industrial para fabricar caucho sintético. La empresa Dynasol Elastómeros, en su factoría situada en Gajano, Cantabria, fabrica caucho sintético a partir de estireno y butadieno siguiendo el proceso que se describe a continuación.

### 1. Purificación de materias primas:

Los reactivos que se emplean en este proceso son estireno y butadieno. La reacción de polimerización tiene lugar en disolución, siendo el disolvente utilizado una mezcla de ciclohexano y n-hexano. Este disolvente se utiliza en circuito cerrado. Como catalizador de la reacción se emplea n-butil-litio (NBL).

Tanto los reactivos como el disolvente deben ser purificados, etapa que consiste en la eliminación de cualquier compuesto polar presente en ellos, ya que este tipo de sustancias interfieren en la reacción de polimerización. Los principales compuestos polares son agua y TBC.

El butadieno que se emplea tiene una pureza del 99,7 %; las principales impurezas que presenta son agua y TBC, inhibidor de su polimerización para la etapa de transporte y almacenamiento. En primer lugar, se elimina el agua por destilación en una columna de relleno. El agua se elimina por la cabeza de la columna, mientras que el butadieno se obtiene por el fondo. El butadieno resultante es evaporado en un tanque de flash separándolo del inhibidor y de los hidrocarburos pesados presentes, que van al tanque de pesados donde se almacenan para alimentar como combustible la caldera. El butadieno ya purificado se almacena en el denominado "tanque de butadieno seco". Como seguridad adicional existen columnas de alúmina activada antes de la entrada del butadieno al reactor para eliminar las trazas de cualquier veneno polar.

La impureza que se ha de eliminar del disolvente también es el agua. El disolvente se recibe seco; pero el problema surge del proceso de recuperación del

disolvente tras la reacción, ya que se separa del polímero en unos *strippers* mediante arrastre de vapor, con lo que queda saturado de humedad. Este disolvente húmedo se purifica en una columna de destilación, de la que se obtienen tres fracciones diferentes: por cabeza se extrae agua, por cola se obtienen principalmente hidrocarburos pesados y por una fracción intermedia se obtiene el disolvente seco. Hay que tener presente que el disolvente también puede incluir otros productos que han sido añadidos en exceso a la reacción, por lo que en este caso también se pasa por columnas de alúmina como última etapa de purificación.

La purificación del estireno consiste únicamente en su paso a través de torres de adsorción rellenas de alúmina activada para eliminar los compuestos polares que presenta y que son impurezas que afectan a las etapas posteriores del proceso de producción. Previamente es enfriado a 10 °C para evitar que el estireno polimerice.

## 2. Polimerización y mezcla

La polimerización es aniónica en disolución y se realiza en reactores agitados que funcionan por cargas. Así, la alimentación al reactor consistirá en las cantidades determinadas de estireno, butadieno y disolvente así como de otros compuestos necesarios para llevar a cabo la reacción como son: Iniciador, se emplea un compuesto organo-metálico, n-butil-litio (NBL), cuya misión es provocar el comienzo de la reacción de polimerización, sirviendo de engarce para unir las cadenas de polímeros; acoplantes, se emplean cuando se quiere obtener polímeros radiales; modificadores y finalizador según sea necesario para obtener el caucho con la formulación deseada. A la salida del reactor se añaden antioxidantes para proteger el caucho.

El rendimiento de la reacción es aproximadamente de un 99,5%.

El disolvente es precalentado para favorecer la reacción. Si en alguna de las materias primas, estireno o butadieno, o en el disolvente que entra al reactor existe agua o TBC, el iniciador “engancha” primero estas moléculas que son más polares que las moléculas de estireno o butadieno. Esto supone un retraso en el comienzo de la reacción y un consumo adicional e innecesario de catalizador, lo que encarece

y perjudica al producto final. Como dato orientativo, un mol de agua consume alrededor de 1,14 moles de NBL y en el caso del TBC se dan unas proporciones semejantes. De aquí la importancia de purificar correctamente las materias primas.

Del reactor, la mezcla pasa a un tanque de *flash* donde parte del calor generado durante la polimerización se aprovecha para evaporar una fracción del disolvente seco y se pasa a un tanque de mezcla donde se termina de acondicionar para asegurar las especificaciones deseadas. En este tanque de mezcla se homogeneiza el caucho obtenido en varias cargas de reacción.

### 3. Recuperación del disolvente

A continuación, la disolución de polímero en disolvente pasa a unos *strippers*. En este camino, se le añaden aceites de extensión que confieren al caucho sintético ciertas características necesarias para la formación de caucho en grumos. En el primer *stripper* se introduce vapor a contracorriente procedente del *stripper* secundario. Esta corriente de vapor evapora y arrastra al disolvente que sale por la parte superior y es enviado a un condensador-decantador, donde se separa el exceso de agua del disolvente. Por la parte inferior, sale una mezcla de agua, disolvente y caucho coagulado en forma de grumos que es enviada al *stripper* secundario.

Tras esta etapa se tiene una suspensión de caucho en agua que se almacena en el “tanque de grumos”.

### 4. Secado y acabado final

La suspensión de caucho y agua se pasa por un conjunto de malla fija y tamiz vibratorio donde se separa el agua físicamente quedando el caucho con un 50% de humedad.

Finalmente los grumos son enviados a la línea de secado hasta dejar el caucho con menos de 0,5% de humedad. Esta línea consta de unos equipos denominados “expeller”, que son tornillos sin fin que comprimen el caucho contra un

cabezal perforado y un “expander” que es un equipo similar al anterior donde además se comprime al caucho con objeto de elevar su presión y temperatura por encima de la de ebullición del agua, para a continuación, pasar por unas boquillas de tamaño reducido de manera que al producirse una reducción brusca de presión el agua se evapora de forma súbita. Esto deja al caucho con una humedad inferior al 0,75 %.

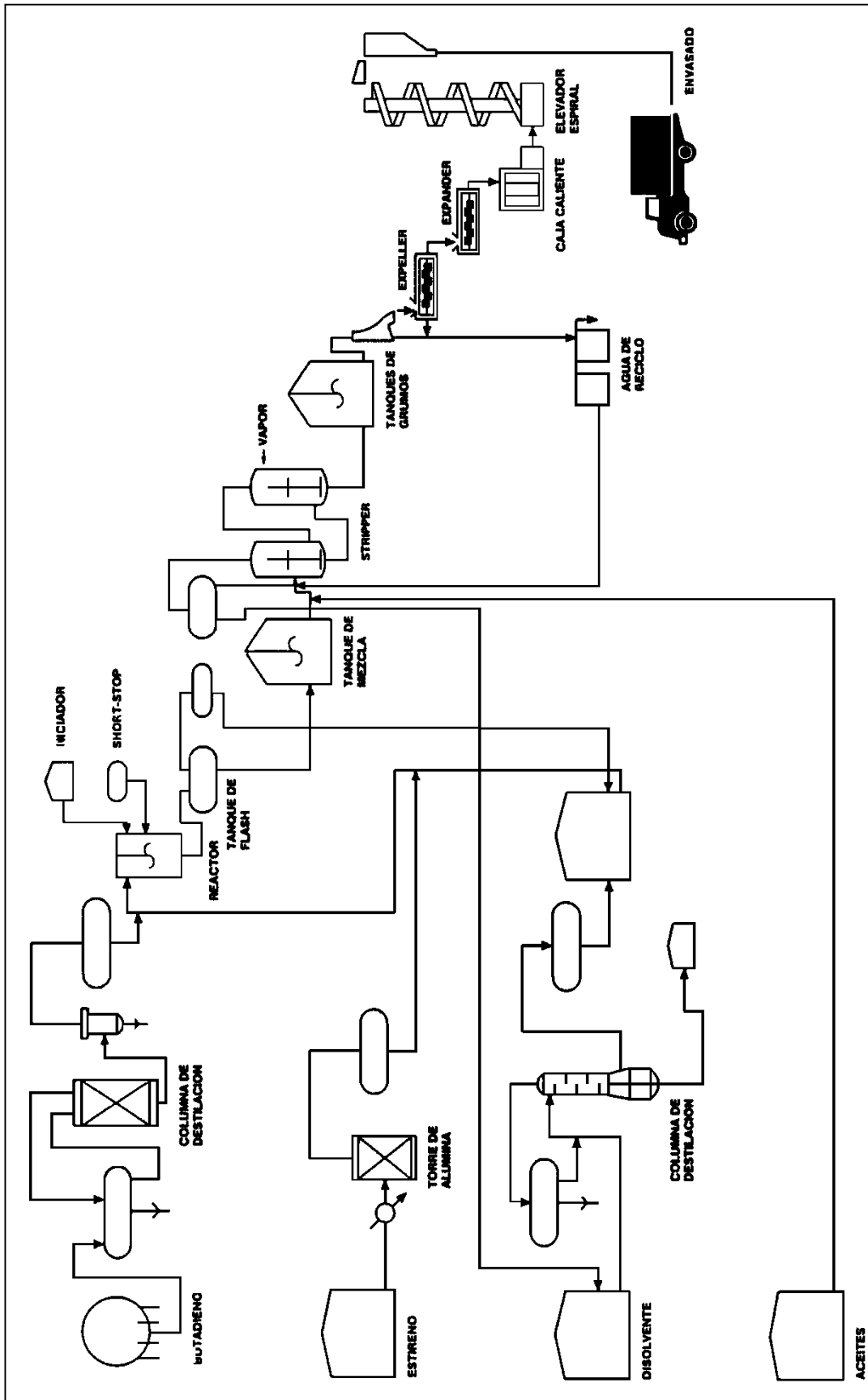
A continuación los grumos pasan a través de lo que se denomina “caja caliente” en la que se disminuye el contenido de humedad hasta un 0,45 % aproximadamente.

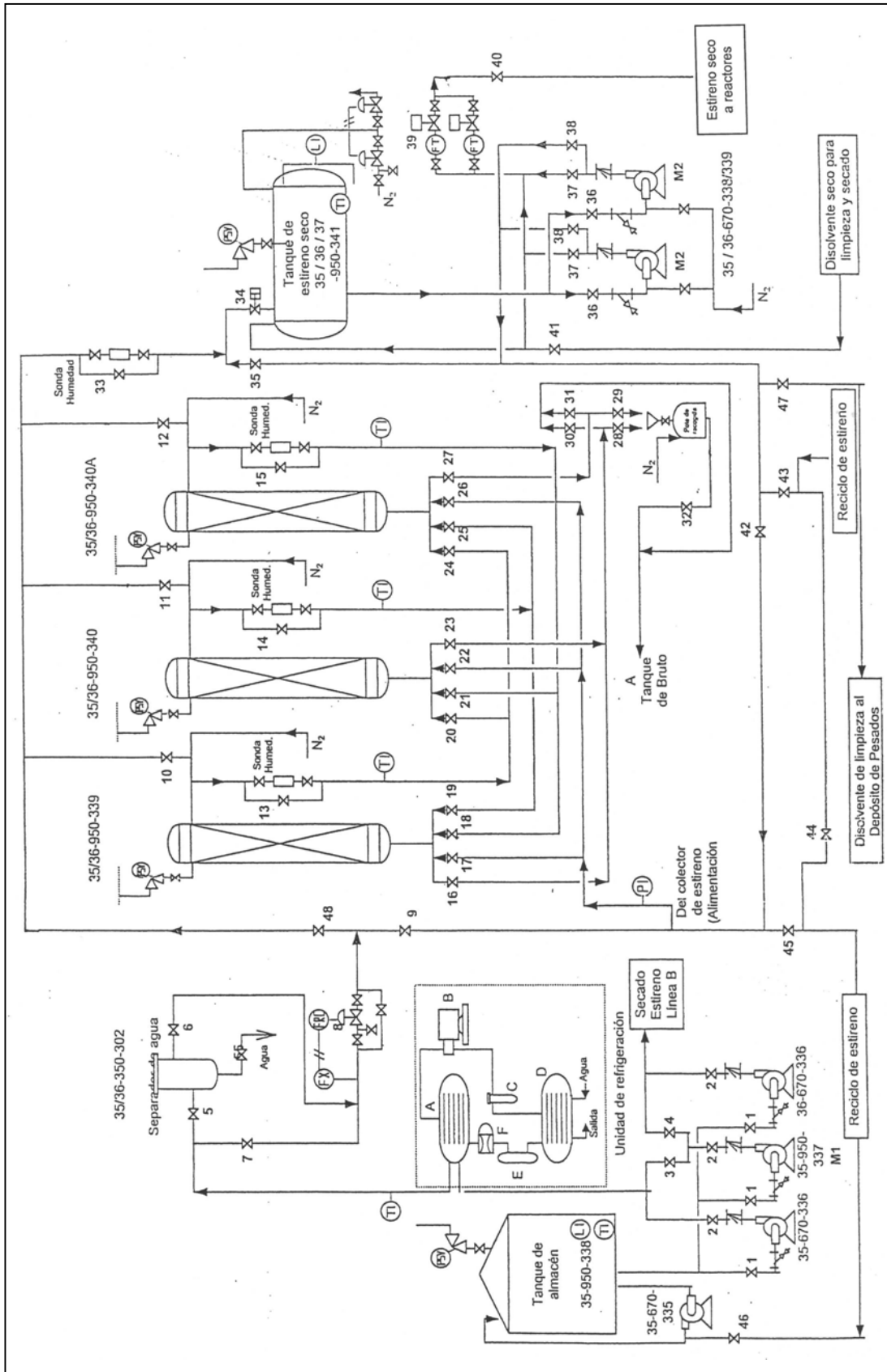
El caucho procedente de la “caja caliente” se enfría en un elevador vertical y se embala. Una vez frío, es transportado a un molino con objeto de obtener el producto con la granulometría deseada y finalmente se ensaca.

Todo este proceso de fabricación de caucho sintético puede representarse según se muestra en la Figura 1.10.

El proceso concreto llevado a cabo en planta para purificar el estireno se detalla a continuación. Previamente el estireno es refrigerado hasta una temperatura aproximada de 10 °C. El funcionamiento de las torres es el siguiente: existen dos líneas de secado y cada una de ellas posee tres columnas, aunque sólo funcionan dos en serie alternativamente mientras la tercera se está limpiando. El esquema de una línea de estas torres se presenta en la Figura 1.11.

Antes de iniciar el procedimiento de purificación del estireno todo el aire del equipo debe ser purgado con nitrógeno, operación que lleva de 30 a 50 minutos como mínimo. Una vez hecho esto, se ha de comprobar que esté cerrado el paso de nitrógeno a las torres y que estén cerradas las válvulas automáticas y los pasos directos. A continuación hay que alinear las válvulas en la tubería que va desde el tanque de almacén hasta el de estireno seco pasando por la bomba de trasvase, la unidad de refrigeración y las torres de secado. Para esto es necesario seguir el procedimiento mostrado en la Tabla 1.10.





**Tabla 1.10. Procedimiento de secado de estireno a escala industrial**

<b>ORDEN OPERACIÓN</b>	<b>VÁLVULAS ABIERTAS</b>	<b>ACCIÓN CORRESPONDIENTE</b>
1	Manuales de aspiración y trasvase, V1 y V2	Bomba correspondiente en marcha impulsa al estireno del tanque de almacén a las columnas de adsorción.
2	V3 o V4	El estireno es dirigido a la línea A o B respectivamente.
3	V7	Actualmente separador de agua <i>coalescer</i> no se utiliza.
4	Válvula automática de control V8	Conectada a controlador-registrador de flujo para controlar el caudal de estireno que entrará en las torres.
5	V9	Paso a las torres de secado.
6	V17, V22 o V26	Dará paso a una de las tres torres de la línea.
7	V13, V14 o V15	El estireno tras salir de la torre pasa por la sonda de humedad correspondiente.
8	V18, V19, V20, V21, V24 o V25	El estireno siempre pasa por dos columnas en serie, luego deberá estar abierta la válvula correspondiente de paso de una torre a otra.
9	V10, V11 o V12	El estireno sale de la segunda torre.
10	V33	Paso por otra sonda de humedad.

Si después de este proceso de secado el estireno no cumple las especificaciones requeridas se envía al tanque de almacén de nuevo.

Es preciso destacar que de la etapa de purificación del estireno en las columnas de alúmina, el único control que se lleva a cabo es la medida en continuo del contenido en agua del estireno a la salida de las columnas. El cambio del relleno de las columnas no sigue un criterio fijo; es decir, la alúmina no se cambia cuando la concentración de agua alcanza un determinado valor concreto, sino que se atiende a otras razones de carácter empírico relacionadas con la posterior reacción de polimerización; aunque en cualquier caso no se suele permitir que la humedad supere los 10 mg/kg.

Por otro lado, la alúmina gastada no es regenerada, sino que se gestiona como residuo peligroso. Su código es:

Q 11 // D 13 // S 21-40 // C 43 // H 3B // A 501 (2) // B 6203

CER 070210

Tanto el hecho de que el proceso no se encuentre perfectamente controlado, sino que empíricamente se decida cambiar las columnas de alúmina cuando tal vez pudieran seguir siendo utilizadas, junto con el hecho de que, el no regenerar la alúmina da lugar a que su consumo anual sea bastante elevado y los costes y problemas de gestión de este residuo peligroso también lo sean, provoca la necesidad de tratar de optimizar este proceso o bien estudiar posibles alternativas tecnológicas más económicas. Para ello, la primera etapa consiste en poseer una descripción detallada del sistema o, lo que es lo mismo, disponer del modelo matemático que describa el sistema actualmente en funcionamiento para poder evaluar si se está trabajando en las condiciones óptimas.

Dentro de las posibles alternativas a este proceso, existe también la posibilidad de encontrar un proceso híbrido basado en la combinación de técnicas de separación como por ejemplo pervaporación y adsorción que permita eliminar el agua del estireno mediante pervaporación y seguir manteniendo las columnas para completar la purificación. Esto alargaría considerablemente la vida útil de la alúmina, lo que contribuiría a reducir costes y problemas que posee la planta. Esto que aquí se plantea como una primera hipótesis requiere de un amplio estudio de



viabilidad tanto técnica como económica. En este trabajo se presenta la primera parte de este estudio técnico.

## 1.6. **ENFOQUE Y OBJETIVOS**

El estireno es un monómero ampliamente utilizado en la fabricación de plásticos y cauchos sintéticos de muy diversas aplicaciones en la sociedad actual. La primera etapa en cualquiera de estos procesos de fabricación consiste en purificar las materias primas. En el caso del estireno esta purificación tiene como objetivo primordial eliminar los compuestos polares que puede incluir. Dentro de estos compuestos se encuentra el agua y el inhibidor de la polimerización, 4-terc-butil catecol.

Desde el punto de vista industrial, la tecnología de eliminación de estos compuestos más empleada es la adsorción. Próxima a nuestra situación geográfica existe una factoría con una capacidad de 110.000 t anuales para producir diversos tipos de caucho sintético a partir de estireno monómero. Esta empresa realiza la etapa de purificación de estireno mediante adsorción en columnas de alúmina activada; pero el proceso se controla de un modo empírico. Esto puede originar que en muchas ocasiones el sistema esté siendo infrutilizado con el consecuente despilfarro económico que éste conlleva. Además, si se desea introducir algún cambio en las condiciones del proceso debe realizarse a escala industrial, lo que supondría graves trastornos para la marcha habitual de la producción. En esta situación se vio la utilidad de intentar describir el sistema mediante un modelo matemático capaz de justificar y predecir su comportamiento.

Teniendo en cuenta estas consideraciones en este trabajo se han planteado los siguientes objetivos:

- i) Análisis y modelado del sistema de purificación de estireno mediante adsorción en alúmina activada. A partir de las isotermas de adsorción y estudios dinámicos del sistema realizados a escala de laboratorio en los que se analice la influencia de las variables de operación en la adsorción se determinará el modelo y los parámetros necesarios para describir el sistema.
- ii) Análisis del cambio de escala en el sistema a través de la realización de experimentos en un equipo de planta piloto y comprobación del modelo y los parámetros obtenidos en laboratorio.