
Un método para la simulación de columnas de adsorción

Joaquín Menacho^{(b)*}, Oriol Pou^(a), Eduard Serra^(a), Rosa Nomen^(a), Xavier Tomás^(b), Julià Sempere^(a)

^(a)Dept. Ingeniería Química, ^(b)Dept. Estadística Aplicada

IQS – Universitat Ramon Llull

A method for simulating adsorption columns

Un mètode per a la simulació de columnes d'adsorció

Recibido: 22 de marzo de 2011; revisado: 28 de abril de 2011; aceptado: 2 de mayo de 2011

RESUMEN

Entre los procesos de separación en continuo para productos de alto valor añadido, se abre camino en los últimos años la utilización del “lecho móvil simulado” (Simulated Moving Bed). Para el diseño y configuración de estos sistemas es muy útil disponer de métodos de simulación de columnas de cromatografía que permitan obtener resultados precisos con un mínimo tiempo de cálculo. Los modelos matemáticos utilizados más frecuentemente para este tipo de simulaciones tienen en cuenta diversos factores de no idealidad del sistema. En el presente trabajo se presenta un método eficiente de simulación del comportamiento de una columna de adsorción, siguiendo el modelo con transporte de materia, y se compara con un método de colocación de polinomios, y también con algunos resultados teóricos conocidos.

Palabras clave: cromatografía, simulación, SMB.

SUMMARY

In the last years, Simulating Moving Bed appears as a good option for the continuous separation of fine chemicals. Rapid and precise methods of simulation of chromatographic columns are very useful in order to the design and configuration of that systems. Mathematical models used for this kind of simulation usually take care of different factors of non ideality. In this work, an efficient method is presented for the simulation of the performance of an

adsorption column, using the transport model. The results are compared with those obtained by a polynomial collocation method, and with some theoretical results well known, too.

Keywords: chromatography, simulation, SMB.

RESUM

Entre els processos de separació en continu per a productes d'alt valor afegit, s'obre camí en els darrers anys la utilització del “llit mòbil simulat” (Simulated Moving Bed). Per al disseny i configuració d'aquests sistemes és molt útil disposar de mètodes de simulació de columnes de cromatografia que permetin obtenir resultats precisos amb un mínim temps de càlcul. Els models matemàtics utilitzats amb més freqüència per aquest tipus de simulacions tenen en compte diversos factors de no idealitat del sistema. En aquest treball es presenta un mètode eficient de simulació del comportament d'una columna d'adsorció, seguint el model amb transport de matèria, i es compara amb un mètode de col·locació de polinomis, i també amb alguns resultats teòrics coneguts.

Paraules clau: cromatografia, simulació, SMB.

*Autor para la correspondencia:
joaquin.menacho@iqs.edu

INTRODUCCIÓN

Entre los procesos de separación en continuo para productos de alto valor añadido, se abre camino en los últimos años la utilización del “lecho móvil simulado” (Simulated Moving Bed, SMB en adelante). Este sistema, introducido en 1961 por Broughton y Gerhold (citado por Huthmann y Juza¹ y por Andersson y Mattiasson²) en la industria petroquímica, consiste en la utilización sincronizada de una batería de columnas cromatográficas o de adsorción de modo que se simula una operación a contracorriente (True Moving Bed, TMB) de una fase líquida y una fase sólida. De esta forma, se consigue la separación en continuo de los diversos componentes de una mezcla. En su forma más simple, el proceso SMB consiste en cuatro columnas operadas de forma simultánea, tal y como indica la Figura 1. La fase móvil se desplaza a través de las columnas siguiendo la dirección de las agujas del reloj. Por otro lado, las cuatro conexiones de alimentación (*Feed*, F), refinado (*Raffinate*, R), desorbente (*Desorbent*, D) y extracto (*Extract*, E) se desplazan de forma rotativa también en la dirección de las agujas del reloj, cada cierto tiempo t_s de modo que se simula un desplazamiento de la fase estacionaria en la dirección contraria a una velocidad promedio de

$$v_{solid} = \frac{L}{t_s} \quad (1)$$

Mediante esto, se consigue tener unas velocidades relativas opuestas entre fase sólida y fase líquida, que es lo que permite la separación.

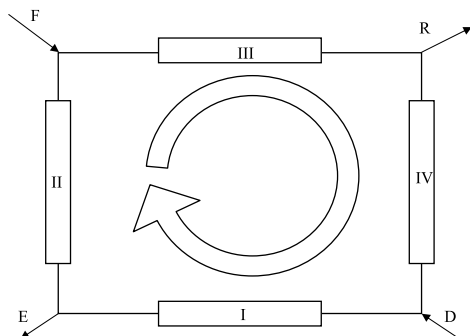


Fig. 1: Esquema del SMB

Esta estructura básica del SMB permite muchas variantes. En primer lugar, cada zona puede estar constituida por varias columnas, en número igual o desigual. También se puede trabajar solamente con tres zonas³ suprimiendo la zona IV, o incluso con sólo dos zonas^{4,5}. O bien diversas modificaciones en el funcionamiento, como recircular una parte de la extracción E a la inyección D, en lo que se denomina *Enriched Extract SMB*, con la finalidad de obtener mayores rendimientos⁶; trabajar con caudales variables en cada una de las zonas (*Power Feed SMB*); o con sistemas tipo *Varicol*, en los que el cambio en los puertos de inyección y extracción no se realiza de forma simultánea³.

Esta técnica ha sido utilizada con éxito desde los años 1970 en la industria petroquímica, en la separación de mezclas de isómeros como la de *m*- y *p*-xileno^{7,8}, así como en el procesado de azúcares^{9,10}. Desde la pasada década se estudia su aplicación en la industria químico-farmacéutica¹¹⁻¹⁶, para la separación de proteínas², de residuos radiactivos¹⁷ o en la producción de biocombustibles¹⁸.

Para el diseño y la optimización de los parámetros de funcionamiento de este tipo de equipos, resulta necesario disponer de simulaciones numéricas razonablemente fiables del comportamiento de las columnas de adsorción. Para ello, hay que resolver los modelos matemáticos correspondientes. Los primeros modelos matemáticos de la cromatografía, en forma diferencial, son debidos a Wilson¹⁹ y DeVault²⁰, por un lado, y se desarrollaron de forma simultánea a modelos de tipo discreto (modelos “de plato” o *plate models*) como los de Martin²¹ y Craig²². Más adelante se ensayaron modelos basados en los resultados de la termodinámica estadística²³, que fueron abandonados debido a sus enormes dificultades, aunque últimamente Francesco Dondi ha recuperado este enfoque²⁴. En nuestros días, el enfoque dado a la simulación matemática de las columnas cromatográficas o de adsorción sigue mayoritariamente la perspectiva primera del análisis diferencial de las funciones de concentración, a partir del balance de masa.

Los modelos matemáticos utilizados plantean el problema de forma unidimensional, asumiendo la hipótesis de que las concentraciones son constantes en la dirección radial de la columna, de modo que sólo dependen de la dimensión longitudinal. Por otro lado, se supone un movimiento uniforme de la fase móvil, cuya velocidad es asumida como la velocidad promedio:

$$u = \frac{Q}{\varepsilon \cdot A_c} \quad (2)$$

A partir de aquí los diversos modelos utilizados corresponden a la asunción de diferentes hipótesis^{25,26}. Entre ellas, una de las más estudiadas es la que supone el estado de equilibrio, teniendo en cuenta la difusión longitudinal en el seno de la fase móvil. Este enfoque conduce, para cada sustancia implicada en la separación, a una ecuación del tipo:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \left(1 + F \frac{\partial q_i}{\partial c_i} \right) + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_a \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3)$$

Donde la relación entre las concentraciones en fase móvil y fase estacionaria vienen dadas en cada instante por la isoterma de equilibrio:

$$q_i = f_i(c_i, c_j) \quad (4)$$

Otro modelo disponible es el que considera el efecto del transporte de materia (modelo TM), de modo que se tiene en cuenta alguna forma de cinética de la adsorción. Dicha cinética puede modelarse en forma de una fuerza impulsora lineal, resultando, para cada una de las sustancias implicadas, un sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial t} + F \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial q_i}{\partial t} = K(q_{i,eq} - q_i) \end{cases} \quad (5)$$

Una de los problemas de este último modelo es la dificultad de conseguir su integración numérica, ya que, para valores relativamente elevados de la constante K, se producen fuertes inestabilidades numéricas²⁷. Esto se ve agravado por el hecho de que el perfil de concentración en cromatografía de preparación presenta con frecuencia la forma de frentes de choque, como muestra el ejemplo de la figura 2. Este problema se puede salvar de diversos modos, pero usualmente comporta un alto coste en el tiempo de computación. Para el modelo con difusión (3), Czok y Guiochon²⁸ exploraron la analogía entre la resolución me-

dianter diferencias finitas y su análisis como progreso de un soluto en una malla resultante de la discretización del espacio y el tiempo. En ese estudio, se analizaban las diferencias al desplazar el cálculo en diversas direcciones sobre dicha malla. De forma similar, en el presente estudio se ha desarrollado un método de simulación para el modelo con transferencia de materia (modelo TM) (5) por diferencias finitas, tomando un mallado determinado mediante un cambio de coordenadas. Esto permite la resolución de este problema de forma precisa y rápida. Asimismo, se muestra la analogía de esta forma de cálculo con un análisis probabilístico del desplazamiento del soluto en la fase móvil.

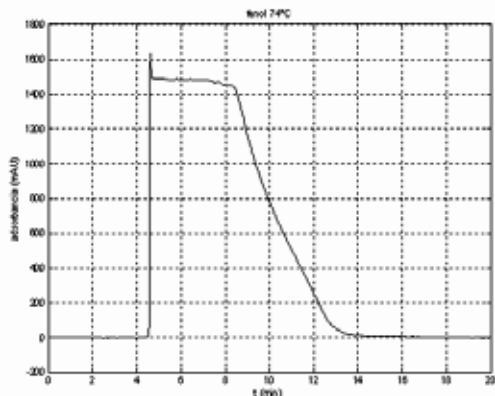


Fig. 2: Curva de salida experimental (absorbancia-tiempo) obtenida en un equipo de HPLC: inyección de fenol (35.29 mg/mL) a 74 °C., Fase móvil: acetonitrilo (15%) y agua. Fase estacionaria de sílica. Se observa la brusquedad del frente de adsorción.

Se ha aplicado este método en la resolución del paso de una sustancia a través de una columna cromatográfica, y se han comparado los resultados con un método de integración por colocación ortogonal de elementos finitos.

TEORÍA

I. Colocación ortogonal de elementos finitos.

Se quiere resolver el modelo TM de columna de adsorción:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial x} - FK(q_{eq} - q) \\ \frac{\partial q}{\partial t} = K(q_{eq} - q) \end{cases} \quad (6)$$

Con la isoterma:

$$q_{eq} = f(c) \quad (7)$$

Se ha planteado un método de cálculo mediante colocación ortogonal de elementos finitos. Para ello, se divide la columna en N partes iguales, y se supone que la función $c(x,t)$ se puede ajustar a un polinomio cuadrático respecto a x en cada instante y en cada una de estas partes. De este modo, la ecuación en derivadas parciales se transforma en un sistema de N ecuaciones ordinarias respecto al tiempo. Un método similar es utilizado por Ma y Guiochon²⁹ y Guiochon y Lin²⁵.

Se divide longitudinalmente la columna en N partes. En cada parte, se definen unas coordenadas unitarias propias, como indica la figura 3:

$$\xi = \frac{2}{\Delta x} \left(x - x_i - \frac{\Delta x}{2} \right) \in [-1,1] \quad (8)$$

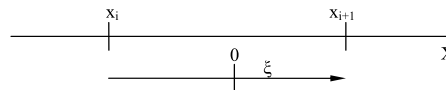


Fig. 3: definición de coordenadas en los elementos.

El polinomio de Legendre cuadrático, para cada elemento i , quedará:

$$c(\xi) = A_0^i + A_1^i \xi + \frac{A_2^i}{2} (3\xi^2 - 1) \quad (9)$$

Se toman puntos de colocación en los puntos:

$$\xi = -1, 0, 1 \quad (10)$$

La primera derivada de este polinomio es:

$$\frac{dc_i}{d\xi} = A_1^i + 3A_2^i \xi \quad (11)$$

Con lo cual se tiene, para los puntos de colocación, los siguientes valores:

coordenada	$c_{i,j} = c_i(\xi_j)$	$c'_{i,j} = c'_i(\xi_j)$
$\xi = -1$	$A_0^i - A_1^i + A_2^i$	$A_1^i - 3A_2^i$
$\xi = 0$	A_0^i	A_1^i
$\xi = 1$	$A_0^i + A_1^i + A_2^i$	$A_1^i + 3A_2^i$

Por otro lado, debido a la continuidad entre elementos contiguos:

$$c_{i,0} = c_{i-1,2} \quad (12)$$

De las relaciones expuestas en la tabla anterior, más (12), se pueden calcular los coeficientes de los polinomios en función de los valores de c_i .

$$A_0^i = c_{i-1,2} + \frac{1}{6}(c_{i-1,2} + c_{i,2} - 2c_{i,1}) \quad (13)$$

$$A_1^i = \frac{1}{2}(c_{i,2} - c_{i-1,2}) \quad (14)$$

$$A_2^i = \frac{1}{3}(c_{i-1,2} - c_{i,2} + 2c_{i,1}) \quad (15)$$

Una vez calculados los coeficientes de los polinomios, se calcula en función de ellos el valor de las derivadas espaciales en cada punto de la partición.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial \xi} \cdot \frac{d\xi}{dx} = \frac{2c'_{i,j}}{\Delta x} \quad (16)$$

De este modo, aplicando las fórmulas el sistema de ecuaciones (6) queda reducido a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) en la dimensión temporal:

$$\begin{cases} \frac{dc_{i,j}}{dt} = -u \frac{2c'_{i,j}}{\Delta x} - FK(q_{eq} - q_{i,j}) & i = 1, N \\ \frac{dq_{i,j}}{dt} = K(q_{eq} - q_{i,j}) & j = 1, 2 \end{cases} \quad (17)$$

para los nodos internos a la columna.

Para el primer nodo, de entrada en la columna, se aplica:

$$\begin{cases} \frac{dc_{1,0}}{dt} = -FK(q_{eq} - q_{1,0}) \\ \frac{dq_{1,0}}{dt} = K(q_{eq} - q_{1,0}) \end{cases} \quad (18)$$

donde $q_{i,j}$ y $c_{i,j}$ son funciones del tiempo para cada nodo. Esto da un sistema de $2(2N+1)$ ecuaciones diferenciales ordinarias, que puede ser resuelto mediante cualquier procedimiento (*solver*) apropiado. En este caso, se ha recurrido a la función *ode113* de Matlab®, que utiliza las fórmulas de estimación-corrección de Adams-Bashforth.

Este método resulta estable, por cuanto no se producen errores expansivos, para una partición espacial suficientemente fina (en el presente trabajo, se ha observado que es suficiente tomar $N > 20$).

II. Un método de diferencias finitas con cambio de coordenadas.

a) El método.

Hasta donde se ha podido comprobar, se trata de un método que se presenta por primera vez en este trabajo para la resolución de este problema.

Se trata de simular el paso de una sustancia por una columna. El modelo utilizado es el TM, que responde a las ecuaciones (6).

Si en la primera ecuación se hace el cambio de variable:

$$\begin{cases} x = r + s \tan \theta \\ t = s \end{cases} \quad (19)$$

Se tiene que:

$$\begin{cases} \frac{dt}{ds} = 1 \\ \frac{dx}{ds} = \tan \theta \end{cases} \quad (20)$$

Tomando $\tan \theta = U$ quedan definidos dos sistemas de coordenadas, uno para $c(r,s)$, y otro para $q(x,t)$.

Hay que hacer notar que, para $q(x,t)$, la coordenada temporal t es equivalente a la coordenada s de $c(r,s)$. Se podrían renombrar las coordenadas, para q :

$$\begin{cases} x=r \\ t=s \end{cases} \quad (21)$$

Considerando ahora las ecuaciones para $r = cte.$, quedará el sistema definido sobre las líneas características de cada una de las ecuaciones, que proporciona un sistema en derivadas totales:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot \frac{dt}{ds} + \frac{dx}{ds} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{ds} \Big|_{r=cte.} \\ \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{dq}{ds} \Big|_{r=cte.} \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{cases} \frac{dc}{ds} \Big|_{r=cte.} = -FK(q_{eq} - q) \\ \frac{dq}{ds} \Big|_{r=cte.} = K(q_{eq} - q) \end{cases} \quad (23)$$

De donde:

$$\frac{dc}{ds} \Big|_{r=cte.} = -F \frac{dq}{ds} \Big|_{r=cte.} \quad (24)$$

Para $r = cte.$ (en la dirección de las coordenadas de cada función), se da la igualdad anterior (Figura 4). Es decir, lo que le ocurre a la carga q respecto al tiempo, es proporcional a lo que le ocurre a la concentración en la fase líquida c respecto a la coordenada s sobre sus nuevas coordenadas.

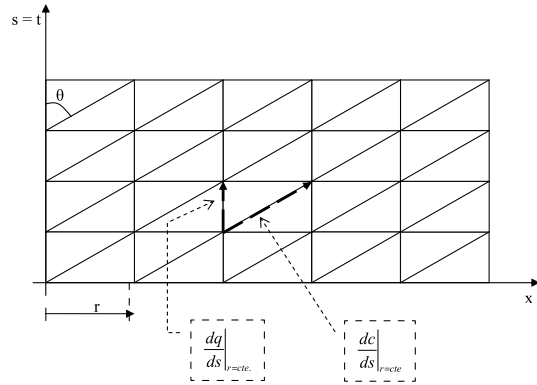


Fig. 4: ecuaciones sobre las nuevas coordenadas

Analizado el problema de esta manera, se puede formular el sistema de ecuaciones en diferencias finitas sobre las coordenadas de cada ecuación. Tomando una partición del espacio (x,t) en la que

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_{i+1} - x_i}{t^{j+1} - t^j} = u \quad (25)$$

Así, se forma una doble malla como la que muestra la figura 4, donde los nodos para las funciones q y c estarán siempre unidos por rectas características ($r = cte.$).

Tomando subíndices i y j para espacio x y tiempo t , respectivamente, se tiene que:

$$\begin{cases} q_i^{j+1} = q_i^j + \Delta s \cdot K(q_{eq} - q_i^j) \\ c_{i+1}^{j+1} = c_i^j - \Delta s \cdot FK(q_{eq} - q_i^j) \end{cases} \quad (26)$$

Donde la carga equivalente se calcula por la isoterma:

$$q_{eq} = f(c_i^j) \quad (27)$$

En (26) se ha invertido el orden de las ecuaciones, porque una manera interesante de calcular cada paso es calculando primero el valor de la variación de la carga:

$$\Delta q_i^j = q_i^{j+1} - q_i^j \quad (28)$$

y utilizar este mismo valor para el cálculo de la segunda ecuación:

$$c_{i+1}^{j+1} = c_i^j - F \cdot \Delta q_i^j \quad (29)$$

Esto permite refinar el cálculo del incremento de carga, de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = K(q_{eq} - q) \quad (30)$$

Tomando el valor de q_{eq} como si fuera constante en cada intervalo Δt , con el valor dado por (30), se tiene la solución:

$$\ln \frac{q_{eq} - q_i^{j+1}}{q_{eq} - q_i^j} = -K\Delta t \rightarrow q_i^{j+1} = q_{eq} - (q_{eq} - q_i^j) e^{-K\Delta t} \quad (31)$$

El incremento de c podrá calcularse entonces como:

$$c_{i+1}^{j+1} = c_i^j - F(q_i^{j+1} - q_i^j) \quad (32)$$

De este modo, de (31) y (32) se obtiene la siguiente fórmula de diferencias finitas:

$$\begin{cases} q_i^j = q_{eq} - (q_{eq} - q_i^{j-1})e^{-K\Delta t} \\ c_i^j = c_{i-1}^{j-1} - F(q_{i-1}^j - q_i^{j-1}) \end{cases} \quad (33)$$

Donde q_{eq} se calcula según la isoterma:

$$q_{eq} = f(c_i^{j-1}) \quad (34)$$

Las condiciones de contorno serán las siguientes. Para la frontera $t = 0$:

$$\begin{aligned} c_i^j &= 0 \\ q_i^j &= 0 \end{aligned} \quad (35)$$

Para la frontera $x = 0$: $c_i^j = c_m(j \cdot \Delta t)$ (36)

donde $c_m(t)$ es la función de inyección en la columna.

b) Interpretación probabilística.

Este modo de resolución admite también una interpretación probabilística. Una forma de abordar la simulación de la columna de adsorción podría ser esta: se subdivide la columna en N tramos longitudinales, y se toman intervalos de tiempo t^* , que son los que la fase móvil tarda en cruzar uno de esos tramos, de modo que:

$$t^* = \frac{L}{Nu} \quad (37)$$

Para cada intervalo de tiempo t^* , se podría hacer el siguiente balance de materia en la fase móvil y en la estacionaria:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{V_{col}}{N} c_i^j = \varepsilon \frac{V_{col}}{N} c_{i-1}^{j-1} - p(c_{i-1}^{j-1}) \\ (1-\varepsilon) \frac{V_{col}}{N} q_i^j = (1-\varepsilon) \frac{V_{col}}{N} q_{i-1}^{j-1} + p(c_{i-1}^{j-1}) \end{cases} \quad (38)$$

La función $p(c_i^j)$ representa la cantidad de materia que en el tramo i y el intervalo de tiempo j ha pasado de la fase móvil a la fase estacionaria.

Se puede considerar que esta cantidad es proporcional a la cantidad de materia presente en la fase móvil, multiplicada por la probabilidad π de que una partícula quede adsorbida, multiplicada por el tiempo en que está expuesta a esta probabilidad. La constante de proporcionalidad, K , indicaría la probabilidad de que la partícula llegase a una posición próxima a la fase estacionaria, es decir, sería un coeficiente de transporte de materia.

$$p(c_i^j) = K\varepsilon \frac{V_{col}}{N} c_i^j \pi \cdot t^* \quad (39)$$

El valor de esta probabilidad será:

$$\pi = \frac{n^{\circ} \text{ casos favorables}}{n^{\circ} \text{ casos posibles}} = \frac{n^{\circ} \text{ posiciones libres}}{n^{\circ} \text{ partículas adsorbibles}} = \frac{(1-\varepsilon)(q_{eq} - q_i^j)}{\varepsilon c_i^j} \quad (40)$$

Con lo cual:

$$p(c_i^j) = K \frac{V_{col}}{N} (1-\varepsilon)(q_{eq} - q_i^j) \cdot t^* \quad (41)$$

Como puede verse, sustituyendo (41) en (38) la expresión resultante es equivalente al habitual modelo de cinética de adsorción con fuerza impulsora lineal (LDF), y el balance de materia quedaría:

$$\begin{cases} c_i^j = c_{i-1}^{j-1} - FK(q_{eq} - q_{i-1}^{j-1}) \cdot t^* \\ q_i^j = q_{i-1}^{j-1} + K(q_{eq} - q_{i-1}^{j-1}) \cdot t^* \end{cases} \quad (42)$$

Como puede fácilmente comprobarse, esta expresión es equivalente a la ecuación (26) que se ha considerado antes. De este modo queda patente la equivalencia entre este modelo estocástico y el enfoque de diferencias finitas sobre las coordenadas propias.

En este caso, la malla en la que se divide el plano espacio-temporal, debe guardar la proporción señalada en la ecuación (37), es decir:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{L}{Nt^*} = u \quad (43)$$

Condición equivalente a la impuesta por la expresión (25).

c) Control de la inestabilidad numérica mediante un "esquema exponencial".

En este esquema de diferencias finitas, para el modelo TM , el problema del efecto desestabilizador del término de transporte de materia, para valores altos de K , ha sido afrontado cambiando el modo de integración. En lugar de integrar la variación de carga mediante un esquema lineal, como es usual, que daría una fórmula en diferencias del tipo:

$$q_i^{j+1} = q_i^j + \Delta t \cdot K(q_{i,eq}^j - q_i^j) \quad (44)$$

se toma un esquema exponencial:

$$q_i^{j+1} = q_{eq,j} - (q_{eq,j} - q_i^j)e^{-K\Delta t} \quad (45)$$

más acorde con el comportamiento real:

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{dq}{q_{eq,j} - q} = K \cdot \Delta t \quad (46)$$

Nótese el efecto que este cambio de esquema tiene sobre la estabilidad (Figura 5). En el esquema lineal, cuando aumenta el valor del paso Δt , la solución se aleja rápidamente de la curva real, y se puede pasar fácilmente a valores sin sentido físico, más allá del valor de equilibrio, lo cual supondría, en el paso siguiente, un "rebote" hacia el nuevo valor de equilibrio. En cambio, con el esquema exponencial, la solución no se aleja tanto del valor real y, además, no puede pasar más allá del valor de equilibrio, en el que el flujo de materia será nulo. El esquema exponencial, por tanto, tenderá a equilibrarse por sí mismo. La curva real sería (al margen del efecto del flujo axial) aún más suave que el esquema exponencial, ya que, al ir pasando materia de la fase móvil a la fase sólida, se produce un descenso de la concentración en líquido, que supone un descenso en el valor de la carga de equilibrio.

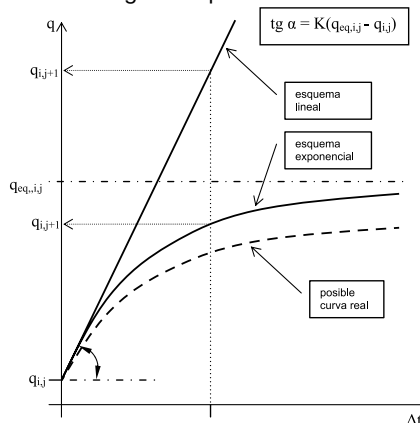


Fig. 5: efecto estabilizador del "esquema exponencial" frente al "esquema lineal".

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han simulado curvas de salida (ruptura y elución), para un pulso cuadrado largo, de modo que se llegue a la saturación de la columna, con las siguientes condiciones de trabajo:

$$u = 1.7 \text{ mm/s}$$

$$L = 0.15 \text{ m}$$

$$\varepsilon = 0.586$$

$$Q = 1 \text{ mL/min.}$$

Tomando un valor verosímil para el coeficiente de transferencia de materia de $k=9 \text{ s}^{-1}$.

Pulso de entrada cuadrado:

Concentración: 0.1, 0.3, 0.5, 1, 5, 8, 10, 15, 20, 40 mg/mL.

El pulso entra tras 60 s de retardo y dura 5 min.

Se ha tomado una isoterma Langmuir de la forma:

$$q = \frac{3c}{1 + 0.03c}$$

I. Colocación ortogonal de elementos finitos.

La simulación se lleva a cabo mediante un código programado en Matlab®, desarrollado en el presente estudio, que trabaja sobre la isoterma Langmuir dada.

Algunas de las curvas de ruptura resultantes son las dibujadas en la Figura 6.

Se ha realizado la simulación con los mismos datos apuntados anteriormente, utilizando el método de diferencias finitas con cambio de coordenadas, programado también sobre Matlab®. En la figura 7 pueden verse algunas de las curvas de salida obtenidas mediante este procedimiento. Una primera observación importante es la capacidad del método de diferencias finitas para controlar las inestabilidades. Los picos que aparecen en el frente de choque, en las curvas solución calculadas mediante el método de colocación ortogonal, no aparecen al realizar el cálculo por el otro método.

Acerca de estos resultados cabe señalar lo siguiente:

a) Tiempos de retención.

La teoría de desplazamiento de ondas³⁰⁻³² para una sustancia con isoterma favorable, predice la formación de una onda de choque en el frente de adsorción, con una velocidad de desplazamiento que responde a la expresión:

$$w = \frac{u}{1 + F \frac{\Delta q}{\Delta c}} \quad (47)$$

La formación de este frente de choque, en el modelo ideal, corresponde a una discontinuidad de la función solución, la cual se desplaza a la velocidad indicada (47). En concordancia con esto, para la inyección de un pulso cuadrado de concentración c_{in} , la teoría predice, por lo tanto, un tiempo de retención de:

$$t_r = u \left[1 + F \frac{f(c_{in})}{c_{in}} \right] \quad (48)$$

Donde:

u = velocidad intersticial

$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$ es la razón entre fases

Δq , Δc = salto de carga y de concentración en fase móvil, entre los dos lados del frente de adsorción.

L = longitud de la columna

$f(c_{in})$ = carga de equilibrio para c_{in} , determinada por la isoterma $q = f(c)$.

De hecho, la ecuación (48) se deduce del modelo ideal, que supone el equilibrio instantáneo entre fase móvil y fase

estacionaria, pero sus resultados son también válidos para velocidades altas de transferencia de materia, como puede ser el valor de 9 s^{-1} que se toma aquí. De este modo, se puede comparar los tiempos de retención obtenidos mediante la simulación, y los tiempos predichos por la teoría. Hay que tener en cuenta que el tiempo de ruptura de la simulación se calcula mirando el punto medio de la ruptura de la curva, interpolando linealmente para obtener el tiempo correspondiente a la mitad de la concentración inyectada. La Tabla 1 muestra esta comparación. Se puede observar que el orden de error relativo es similar para ambos métodos.

b) Conservación de la masa.

Otra manera de medir la coherencia interna de los cálculos es calculando la masa de soluto que sale de la columna, mediante la integración de la curva de salida. Este valor de la masa de salida, se compara con la masa inyectada en el pulso de 5 min. La diferencia debería ser nula.

Se ha realizado la integración de las curvas de salida, mediante la regla del trapecio, con la función *trapz* de Matlab®. La tabla 2 muestra el resultado de esta comparación. Como se ve, el error en la conservación de la masa es prácticamente nulo en el caso de la colocación ortogonal, y muy bajo, aunque mayor, en el caso de la integración por diferencias finitas.

Tabla 2: comprobación de la conservación de la masa mediante el cálculo por colocación ortogonal y por diferencias finitas con cambio de coordenadas.

Tabla 2		colocación ortogonal		diferencias finitas	
c (g/L)	masa teórica (g)	masa simulac. (g)	diferencia	masa simulac. (g)	diferencia
0.1	0.5	0.500	0.00%	0.500	0.00%
0.3	1.5	1.500	0.00%	1.500	-0.02%
0.5	2.5	2.499	0.01%	2.501	-0.02%
1	5	5.000	-0.01%	4.992	0.17%
5	25	25.00	0.00%	25.18	-0.73%
8	40	40.00	0.00%	39.92	0.21%
10	50	50.00	-0.01%	50.07	-0.14%
15	75	75.01	-0.01%	75.39	-0.52%
20	100	99.99	0.00%	99.16	0.84%
40	200	199.9	0.01%	198.4	0.80%

c) Curva de desorción.

La misma teoría del desplazamiento de ondas predice, para la curva de desorción, en el caso ideal, unas velocidades de desplazamiento que siguen la expresión:

$$w = \frac{u}{1 + F \cdot f'(c)} \quad (49)$$

Donde $f(c)$ es la isoterma de equilibrio. En este trabajo, dada la isoterma, es posible calcular la velocidad correspondiente a cada concentración. A esta velocidad correspondiente a cada concentración, lo cual permite calcular la curva de desorción, que deberá seguir la expresión:

$$t = t_p + \frac{L}{w} = t_p + \frac{L}{u} (1 + F \cdot f'(c)) \quad (50)$$

Tabla 1: tiempos de retención teóricos y obtenidos mediante el cálculo por colocación ortogonal y por diferencias finitas con cambio de coordenadas.

Tabla 1				colocación ortogonal		diferencias finitas	
c (g/L)	w teórica (mm/s)	tr teórico (s)	más 60 s de retardo	tr simulac. (s)	diferencia (% del valor teórico)	tr simulac. (s)	diferencia (% del valor teórico)
0.1	0.546	274.7	334.7	338.8	-1.22%	334.5	0.06%
0.3	0.548	273.6	333.6	345.8	-3.66%	333.3	0.09%
0.5	0.550	272.5	332.5	336.6	-1.23%	332.5	0.00%
1	0.556	269.8	329.8	324.6	1.58%	331.1	-0.39%
5	0.598	250.9	310.9	314.8	-1.25%	308.6	0.74%
8	0.627	239.1	299.1	302.3	-1.07%	300	-0.30%
10	0.646	232.1	292.1	294.9	-0.96%	292	0.03%
15	0.691	217.2	277.2	279.3	-0.76%	276	0.43%
20	0.731	205.1	265.1	267.5	-0.91%	268	-1.09%
40	0.866	173.2	233.2	235.5	-0.99%	236	-1.20%

Donde t_p es el tiempo de duración del pulso inyectado. De donde, para la isoterma utilizada, se obtienen unos tiempos:

$$t = t_p + \frac{L}{u} \left(1 + F \frac{3}{(1 + 0.03 \cdot c)^2} \right) \quad (51)$$

En las figuras 6 y 7 se ha dibujado esta curva de elución teórica. Se observa que en ambos métodos el ajuste es muy bueno, aunque el método de colocación ortogonal tiende a suavizar más la curva.

d) Tiempo de cálculo.

En la Tabla 3 se ven los tiempos empleados para cada uno de los cálculos realizados. Se puede observar que el método de diferencias finitas es mucho más rápido, ya que emplea menos de la mitad del tiempo en realizar los mismos cálculos.

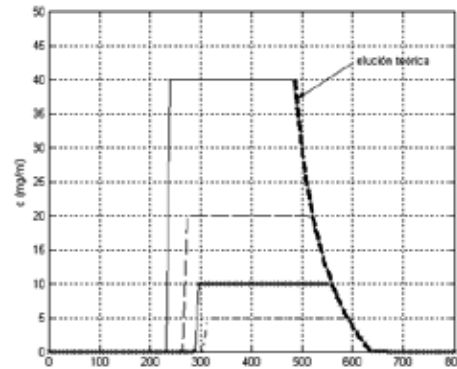


Figura 7. Curvas de salida calculadas mediante el método de diferencias finitas con cambio de coordenadas; __ 40 mg/mL, - - 20 mg/mL, -x- 10 mg/mL, --- 5 mg/mL.

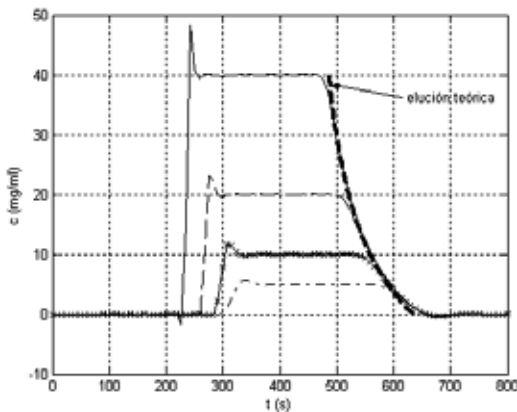


Figura 6: curvas de ruptura simuladas mediante colocación ortogonal. __ 40 mg/mL, - - 20 mg/mL, -x- 10 mg/mL, --- 5 mg/mL

Tabla 3. Tiempos de cálculo empleados. Los cálculos han sido realizados sobre el mismo ordenador, con CPU de Intel® T 2300 a 1.66 GHz.

Tabla 3	colocación ortog.	diferencias finitas
c (mg/mL)	tiempo cálculo (s)	tiempo cálculo (s)
0.1	139.1	49.9
0.3	139.5	48.0
0.5	135.7	47.5
1	136.9	45.8
5	135.7	46.3
8	135.1	46.1
10	133.6	47.3
15	127.9	46.7
20	122.7	47.8
40	127.2	47.7

CONCLUSIONES

Se presenta un esquema de simulación para columnas de adsorción o cromatografía que resuelve el modelo con transporte de materia. Se ha comparado dicho método con un método de colocación ortogonal de elementos finitos. Se ha comprobado que los resultados son equivalentes en cuanto a la precisión en los tiempos de retardo tanto de los frentes de adsorción como de desorción. El método de diferencias finitas con cambio de coordenadas presenta una gran estabilidad numérica, a la vez que implica un coste muy inferior en tiempo. Esto resulta muy ventajoso a la hora de intentar el estudio de una instalación SMB, en la que hay que realizar la simulación de una batería de columnas que funcionan cíclicamente hasta alcanzar un estado cíclico estacionario.

NOMENCLATURA

A_c	área de la sección recta de la columna
c_i	concentración de la sustancia i en la fase móvil
D_a	coeficiente de difusión axial
F	relación volumétrica entre fases: $F = (1-\epsilon)/\epsilon$
K	constante de transporte de materia
L	longitud de la columna
N	nº de intervalos de la discretización del eje espacial
Q	caudal de fase móvil
q_i	concentración de la sustancia i en la fase estacionaria
q_{eq}	concentración de equilibrio en la fase estacionaria
t_p	tiempo de duración del pulso inyectado
t_r	tiempo de retención
t_s	tiempo de conmutación o de <i>switch</i>
u	velocidad media de la fase móvil
V_{solid}	volumen de la fase estacionaria
V_{col}	volumen interior total de la columna
w	velocidad de avance de la onda de concentración
ϵ	porosidad

BIBLIOGRAFÍA

- HUTHMANN, E., JUZA, M., "Less common applications of simulated moving bed chromatography in the pharmaceutical industry", *J. Chromatogr. A*, **1092**, 24-35, 2005.
- ANDERSSON, J., MATTIASSON, B., "Simulated moving bed technology with a simplified approach for protein purification. Separation of lactoperoxidase and lactoferrin from whey protein concentrate", *J. Chromatogr. A*, **1107**, 88-95, 2006.
- KAWAJIRI, Y., BIEGLER, L.T., "Nonlinear Programming Superstructure for Optimal Dynamic Opera-

tions of Simulated Moving Bed Processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 8503-8513, 2006.

- LEE, K.; "Two-Section Simulated Moving-Bed Process". *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 519, 2000.
- JIN, W. Y WANKAT, P.C.; "Two-Zone SMB Process for Binary Separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1565-1575, 2005.
- PARDES, G., RHEE, H., MAZZOTTI, M., "Design of Simulated-Moving-Bed Chromatography with Enriched Extract Operation (EE-SMB): Langmuir Isotherms", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6289-6301, 2006.
- MINCEVA, M. y RODRIGUES, A.E.; "Modeling and Simulation of a Simulated Moving Bed for the Separation of *p*-Xylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3454-3461, 2002.
- BART, H.J.; VON GEMMINGEN, U.; "Adsorption"; en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GMBH & Co, 2005.
- BORGES DA SILVA, E.A.; ULSON DE SOUZA, A.A.; DE SOUZA, S.G.U.; RODRIGUES, A.E.; "Analysis of the high-fructose syrup production using reactive SMB technology", *Chem. Eng. J.*, **118**, 167-181, 2006.
- ZHANG, Y., HIDAJAT, K.; RAY, A.K.; "Modified reactive SMB for production of high concentrated fructose syrup by isomerization of glucose to fructose", *Biochem. Eng. J.* **35**, 341-351, 2007.
- CHING, C.B., LIM, B.G., LEE, E.J.D., "Preparative resolution of praziquantel enantiomers by simulated counter-current chromatography", *J. Chromatogr. A*, **634**, 215-219, 1993.
- RODRIGUES, A. E.; LU, Z. P.; LOUREIRO, J. M.; PAIS, L. S.; "Separation of enantiomers of 1a,2,7,7a-tetrahydro-3-methoxynaphtha-(2,3b)-oxirane by liquid chromatography: laboratory-scale elution chromatography and modeling of simulated moving bed", *J. Chromatogr. A*, **702**, 223-31, 1995.
- CAVOY, E., DELTENT, M.F., LEHOUCQ, S., MIGLIANO, D., "Laboratory-developed simulated moving bed for chiral drug separations. Design of the system and separation of Tramadol enantiomers", *J. Chromatogr. A*, **769**, 49-57, 1997.
- GUEST, D.W., "Evaluation of simulated moving bed chromatography for pharmaceutical process development", *J. Chromatogr. A*, **760**, 159-162, 1997.
- GEISSER, A., HENDRICH, T., BOEHM, G., STAHL, B., "Separation of lactose from human milk oligosaccharides with simulated moving bed chromatography", *J. Chromatogr. A*, **1092**, 17-23, 2005.
- WEI, F., SHEN, B., CHEN, M., "From Analytical Chromatography to Simulated Moving Bed Chromatography: Resolution of Omeprazole Enantiomers", *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 1420-1425, 2006.
- FUJIWARA, A., KAMEO, Y., HOSHI, A., HARAGA, T., NAKASHIMA, M., "Application of extraction chromatography to the separation of thorium and uranium dissolved in a solution of high salt concentration", *J. Chromatogr. A*, **1140**, 163-167, 2007.
- BOWEN, T.C., VANE, L.M., "Ethanol, Acetic Acid, and Water Adsorption from Binary and Ternary Liquid Mixtures on High-Silica Zeolites", *Langmuir*, **22**, 3721-3727, 2006.
- WILSON, J.N.; "A theory of chromatography", *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1583-1591, 1940.
- DEVAULT, D.; "The theory of chromatography", *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 532-540, 1943.
- MARTIN, A.J.P.; "A new form of chromatogram employing two liquid phases", *Biochem. J.* **35**, 1358-1368, 1941.

-
22. CRAIG, L.C.; "Identification of small amounts of organic compounds by distribution studies. II. Separation by countercurrent distribution"; *J. Biol. Chem.* **155**, 519-534, 1944.
 23. GIDDINGS, J.C.; EYRING, H.; "A molecular dynamic theory of chromatography"; *J. Phys. Chem.* **59**, 416-421, 1955.
 24. DONDI, F.; MUNARI, P.; REMELLI, M.; CAVAZZINI, A.; "Monte Carlo Model of Nonlinear Chromatography", *Anal. Chem.*, **72**, 4353-4362, 2000.
 25. GUIOCHON, G., LIN, B., "Modeling for Preparative Chromatography", Academic Press, San Diego (CA) 2003.
 26. *Preparative Chromatography*, SCHMIDT-TRAUB, H. (ed.), Wiley-VCH, Weinheim 2005.
 27. DÜNNEBIER, G., KLATT, K.-U., "Modelling and simulation of a nonlinear chromatographic separation processes: a comparison of different modelling approaches", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 373-380, 2000.
 28. CZOK, M., GUIOCHON, G., "The Physical Sense of Simulation Models of Liquid Chromatography: Propagation through a Grid or Solution of the Mass Balance Equation?", *Anal. Chem.*, **62**, 189-200, 1990.
 29. MA, Z., GUIOCHON, G., "Application of orthogonal collocation on finite elements in the simulation of nonlinear chromatography", *Comput. Chem. Eng.*, **15**, 415-426, 1991.
 30. GOLSHAN-SHIRAZI, S., GUIOCHON, G.; "Analytical Solution for the Ideal Model of Chromatography in the Case of a Langmuir Isotherm", *Anal. Chem.*, **60**, 2364-2374, 1988.
 31. HELFFERICH, F.G., "Non-linear waves in chromatography. I. Waves, shocks, and shapes", *J. Chromatogr.*, **629**, 97-122, 1993.
 32. ARIS, R.; AMUNDSON, N.R.; "Mathematical Methods in Chemical Engineering", Vol. 2, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (NJ) 1973.