



Capacitación para técnicos aspirantes a operadores de una refinería de petróleo 2023

MODULO 9
ADSORCIÓN

**CAPACITACIÓN PARA TÉCNICOS ASPIRANTES A OPEADORES DE UNA
REFINERÍA DE PETRÓLEOS - Adsorción 2023****ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO
SORCIÓN**

La **adsorción** y el **intercambio iónico** son Operaciones Unitarias de transferencia de materia en las que un soluto contenido en una fase fluida se transfiere hacia una fase sólida, bien por retención en su superficie o por reacción con el sólido. Originalmente, se creía que estos fenómenos se desarrollaban en la superficie del sólido y por eso se llamaban **ADSORCIÓN**. Decimos entonces que la **ADSORCIÓN** o **SORCIÓN** es un fenómeno que se produce cuando se ponen en contacto una fase libre (fluido móvil, que puede ser líquido o gas) que lleva al soluto a ser retenido en la superficie y que se denomina **ADSORBATO**, con una fase estacionaria sólida llamada **ADSORBENTE** o sorbente. Esta fase estacionaria, que tiene ciertas propiedades, es capaz de tomar uno o más solutos contenidos en la fase móvil, produciéndose la transferencia de masa de la fase móvil hacia la fase estacionaria. Como adsorbentes se utilizan sólidos que presentan una gran superficie de contacto, y en general, suelen ser porosos. Uno de los más utilizados es el carbón activado (CA), aunque existen polímeros sintéticos que también se utilizan en adsorción y son los denominados tamices moleculares. El grado de avance de la transferencia de masa es función de las características del soluto y del sorbente, de la concentración de la solución, de la temperatura y de la presión (cuando la fase móvil es un gas). Esta operación es, bajo ciertas condiciones, reversible y permite que el soluto vuelva a la fase móvil, denominándose al proceso **DESORCIÓN**. Esta operación es también importante cuando se recupera el soluto o fase estacionaria por cuestiones de costo.

Las fuerzas con las que el soluto es retenido pueden ser de tres tipos: eléctricas, de Van der Waals y químicas.

Las primeras se deben principalmente a atracciones entre un soluto con cierta carga y puntos del adsorbente con carga contraria. Cuando las fuerzas intervinientes son débiles (London o Van der Waals) la adsorción se denomina física y suele ser reversible. Sin embargo, la adsorción puede deberse a una reacción química entre el soluto y el adsorbente, denominándose quimisorción. Mientras que en la adsorción física el soluto puede ser retenido en cualquier parte de la superficie, en la quimisorción el adsorbente presenta zonas o puntos activos sobre los cuales es retenido el adsorbato.

La adsorción se utiliza en muchos casos de purificación de fluidos, que contienen contaminantes que les confieren sabores y olores desagradables y es un fenómeno de especial interés, que tiene lugar en la superficie de separación de las dos fases, una sólida -a veces líquida- y otra fluida. Si pasamos aire que contiene vapores de S_2C a través de un lecho de carbón vegetal o, mejor, de carbón activo, observaremos en el aire efluente una concentración menor de sulfuro de carbono. Si a través de carbón activo se hace pasar una disolución de una sustancia coloreada, aquella sale

con menos color. Esto demuestra que el carbón activo, como otras sustancias de gran superficie específica, tienen la propiedad de retener gases o solutos. Dichas sustancias se llaman adsorbentes. Como el equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente y, como en el primer instante el contacto no puede ser más que superficial, es evidente que se trata de un fenómeno de superficie.

Por su forma de comportarse, existen 2 tipos de fases estacionarias que dan lugar a dos procesos principales:

1. Adsorción

2. Intercambio iónico

En el caso de la **adsorción** el fenómeno tiene lugar sobre la superficie del sólido donde la mayor parte del soluto queda retenido.

En el **intercambio iónico** el fenómeno consiste en la sustitución de iones de una disolución por otros contenidos en un sólido. El material tiene la propiedad de tomar partículas cargadas (iones positivos o negativos) que quedan retenidas y fijadas ya no como lo que ocurre con la adsorción en la superficie, sino en el interior. El sólido constituye lo que se denomina resinas de intercambio.

Para ambos procesos no existe una distribución uniforme en todo el cuerpo del sorbente sino que la adsorción ocurre preferentemente en la superficie, mientras que en el intercambio iónico, se produce sobre ciertas regiones preferenciales por lo que en realidad, al intercambio iónico se lo puede considerar como una adsorción química, en la que el intercambio iónico se realiza sobre puntos definidos de la resina. Una de las aplicaciones más importantes del intercambio iónico es en la desalinización y acondicionamiento del agua para uso humano o industrial.-

Adsorbentes y procesos de adsorción.

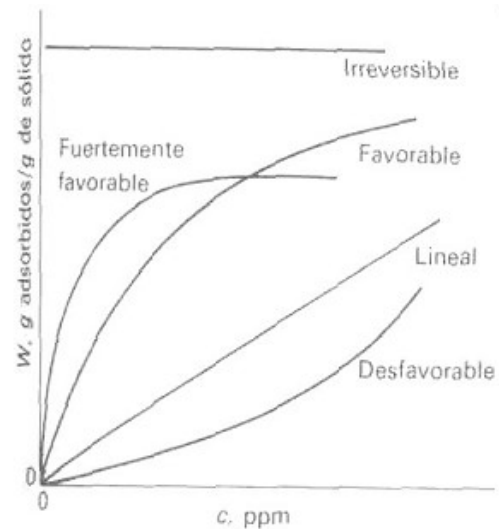
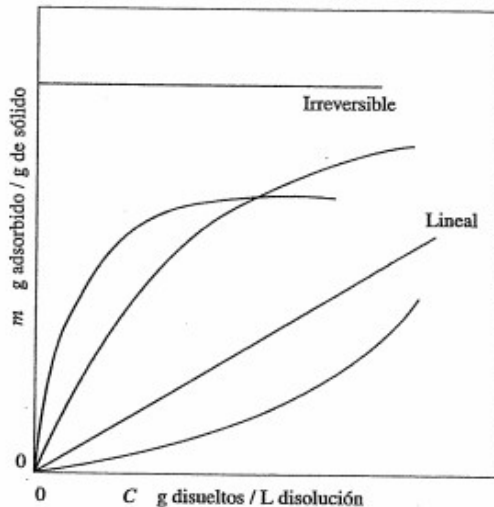
La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos, esto significa que tienen una superficie específica elevada ($m^2/Kg.$), y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. Puesto que los poros son generalmente muy pequeños (de 1 a 2 nm = nanómetros = 1×10^{-9} m), el área de la superficie interna es varios órdenes de magnitud superior al área externa y puede alcanzar valores tan elevados como 2000 m^2/g . La separación se produce debido a que diferencias de peso molecular o de polaridad dan lugar a que algunas moléculas se adhieren más fuertemente a la superficie que otras. También, debido al tamaño de los poros del material, en muchos casos el componente que se adsorbe (adsorbato) se fija tan fuertemente que permite una separación completa de dicho componente desde un fluido sin apenas adsorción de otros componentes, ya que si las moléculas del soluto tienen distintos tamaños, algunas entrarán mientras que otras no. Se puede entonces afirmar que esta propiedad es propia de la superficie y no del sólido en sí puesto que éste se comporta de manera distinta cuando está finamente dividido y también no existen muchos sólidos con esta propiedad. Existen distintos materiales que pueden entrar en los poros y otros que se unen a la superficie, y muchas veces el soluto o adsorbato debe superar cierta concentración para que se fije en los poros (es

decir que la concentración de soluto que se fija en los poros es distinta de la que se fija en la superficie).

El adsorbente puede regenerarse con el fin de obtener el adsorbato en forma concentrada o prácticamente pura. Las aplicaciones de la adsorción en fase vapor incluyen la recuperación de disolventes orgánicos utilizados en pinturas, tintas de imprenta, y disoluciones para formación de películas y recubrimientos de esmaltes. El aire cargado de disolvente puede enviarse primeramente a un condensador enfriado con agua o con un fluido criogénico con el fin de retirar parte de disolvente, si bien generalmente no resulta adecuado enfriar el gas a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. El aire, con una pequeña cantidad de disolvente, se hace pasar a través de un lecho de partículas de carbón adsorbente, lo que puede reducir la concentración de disolvente hasta concentraciones inferiores a 1 ppm. La concentración final puede estar establecida por normas gubernamentales de emisión en lugar de por criterios económicos de recuperación del disolvente. También se utiliza la adsorción sobre carbón para separar contaminantes tales como H₂S, CS₂, y otros compuestos con mal olor, del aire que circula en sistemas de ventilación, y en una gran mayoría de los nuevos automóviles se colocan cartuchos de carbón para evitar el paso de los vapores de gasolina al aire. El secado de gases se lleva a cabo con frecuencia adsorbiendo el agua sobre gel de sílice, alúmina u otros sólidos inorgánicos porosos. Las zeolitas, o tamices moleculares, que son aluminosilicatos, naturales o sintéticos, con una estructura de poro muy regular, resultan especialmente eficaces para la separación de gases con bajos puntos de rocío (-75 °C). La adsorción sobre tamices moleculares puede utilizarse también para separar oxígeno y nitrógeno, para preparar hidrógeno puro a partir de gas de síntesis, así como para separar parafinas normales de parafinas ramificadas y aromáticos. La adsorción a partir de una fase líquida se utiliza para separar componentes orgánicos de aguas residuales, impurezas coloreadas de disoluciones de azúcar y aceites vegetales, así como también agua de líquidos orgánicos. La adsorción se utiliza también para recuperar productos de reacción que no son fácilmente separables por destilación o cristalización. Algunos tipos de sólidos se utilizan indistintamente para adsorción en fase de vapor y en fase líquida, si bien los adsorbentes con mayor tamaño de poro son preferibles para el caso de líquidos.

EQUILIBRIOS - ISOTERMAS DE ADSORCION

Cuando se ponen en contacto un adsorbente sólido y un fluido que contiene un soluto, el sistema evoluciona de tal manera que el soluto se transfiere hacia la superficie de el sólido, quedando retenido en él. Este proceso se da, hasta que se alcanza un equilibrio dinámico entre las dos fases. En ese momento, la fase fluida tiene una concentración C de soluto, mientras que en la fase sólida, la cantidad de soluto por unidad de masa de adsorbente es m . La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada.



Para el caso de gases la concentración viene generalmente dada como fracción molar o como presión parcial. Para líquidos la concentración se expresa habitualmente en unidades de masa, tales como partes por millón (ppm). La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original. Entonces, partiremos de considerar que cuando se llega el equilibrio la velocidad de Sorción es igual a la de desorción. Este equilibrio depende de tres parámetros:

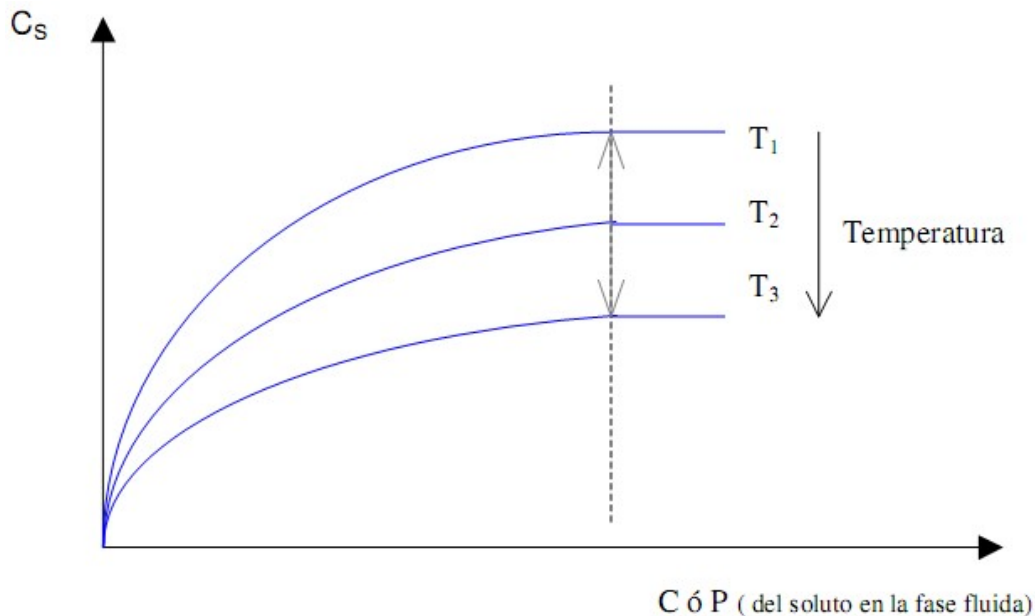
- ❖ Concentración del soluto en el sorbente (C_S) en (moles/ unidad de superficie ó Kg. de soluto / Kg. de sorbente)
- ❖ Concentración o presión parcial del soluto en la fase fluida (según sea líquido o gas)
- ❖ Temperatura

Podemos visualizar la influencia de los parámetros en el sig. gráfico llamado Isotherma de Adsorción en la que observamos un comportamiento típico para un mismo solvente:

- ◆ Cuando aumenta la temperatura, se satura más rápido.
- ◆ A partir de un cierto punto, por más que aumente la concentración del soluto, el adsorbente se satura y no sorbe más.

La adsorción viene determinada por una perdida de movilidad de las moléculas de soluto, por lo que, cuanto menos energía tengan, se adsorberán más fácilmente.

- ◆ Será mejor el proceso cuanto mayor sea el volumen o peso de las moléculas o iones de soluto.
- ◆ Será favorecido por una menor temperatura puesto que la adsorción es un proceso exotérmico.



La obtención teórica de la isoterma de adsorción puede basarse en consideraciones cinéticas o termodinámicas, siendo más intuitiva la primera de ellas. Además depende de considerar que el soluto es retenido por el adsorbente en una o varias capas moleculares.

Teoría de Adsorción de Langmuir

Para ello se hicieron una serie de aproximaciones con fines simplificativos:

- Que solo se adsorbe en una sola capa (monocapa)
- Que toda la superficie es homogénea, y que cualquier parte de la misma tiene la misma probabilidad de captar una molécula (lo cual no es cierto, ya que siempre existen puntos activos, o sea zonas "preferenciales")
- Que no hay interacción entre moléculas adsorbidas

Se consideró una superficie expuesta a un gas, cuyas moléculas chocan contra la superficie y quedan adheridas, mientras que otras moléculas tienden a escapar de la superficie. Al alcanzar el estado de equilibrio, ambas tendencias se igualan, y se puede demostrar por la teoría cinética de los gases, que a $T = Cte$, la velocidad de las moléculas que chocan contra la superficie, es proporcional a la presión P del gas.

La superficie estará compuesta por la suma de superficies libres y cubiertas por la monocapa

por lo que es válido decir que :

$$S_T = S_L + S_C \quad (T = \text{total}, L = \text{libre} ,$$

$C = \text{cubierta})$

Dividiendo por la superficie total:

$$1 = \frac{S_L}{S_T} + \frac{S_C}{S_T} = a_0 + a_1$$

Siendo $(1 - a_1) = \text{Sup. libre}$

La velocidad de adsorción será:

$$r_a^{\rightarrow} = K_1 (1 - a_1) \times P$$

La velocidad de desorción será proporcional a la concentración del sólido, o sea, a la superficie cubierta:

$$r_d^{\leftarrow} = K_2 a_1$$

En el equilibrio:

$$r_a^{\rightarrow} = r_d^{\leftarrow} \quad \text{por lo que} \quad K_1 (1 - a_1) \times P = K_2 a_1$$

$$K_1 \times P - K_1 \times a_1 \times P = K_2 a_1$$

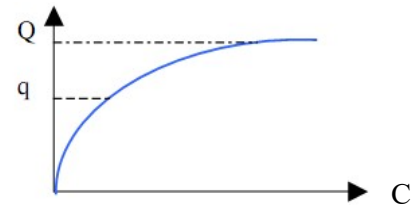
Por lo que la superficie cubierta será :

$$a_1 = \frac{K_1 \times P}{K_2 + K_1 \times P}$$

Esta es una forma de mostrar cuanto se adsorbió. Pero para llevarlo a algo más concreto, sabemos que la concentración que se haya depositado sobre la superficie: ("q") es una fracción de la capacidad total que puede adsorber el solvente: Q, por lo que:

$$q = Q \cdot a_1$$

$$q = \frac{Q K_1 P}{K_2 + K_1 \cdot P} = \frac{K_1 / K_2 \cdot Q \cdot P}{1 + K_1 / K_2 \cdot P}$$



Considerando una reacción entre el líquido y el sólido, en el equilibrio:



Quedando

$$q = \frac{Q K P}{1 + K \cdot P}$$

que es la Ecuación de Lagmuir que permite calcular isothermas del primer tipo I o una similar

$$\frac{m_A}{m_0} = \frac{K C_A}{1 + K C_A}$$

Donde:

C_A = Concentración de A en la fase fluida.

m_0 = Concentración máxima de A retenido por el adsorbente.

m_A = Concentración de A retenido por el adsorbente.

Sin embargo una de las ecuaciones más utilizadas es la de Freundlich, que es una ecuación empírica que responde a la forma:

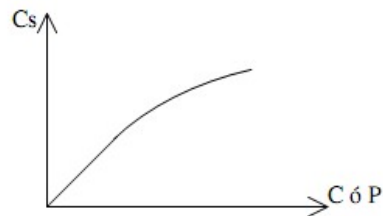
$$m_A = K (C_A)^n$$

Donde K y n son parámetros función del tipo de sistema sorbato-sorbente y de la temperatura y cuya determinación debe realizarse experimentalmente.

Tipos de isothermas.

Las formas geométricas que presentan las isothermas, están relacionadas con sus características para adsorber. Así se tienen las :

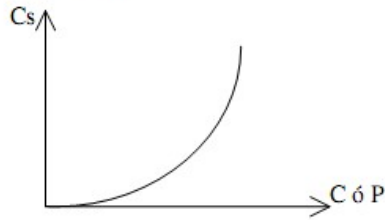
- ♦ **Isoterma clásica o de tipo I**



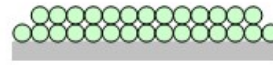
Se da en los sólidos que forman monocapa, alcanzando la saturación cuando se acaba la superficie disponible.



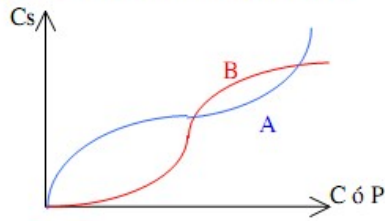
♦ **Isoterma crítica**



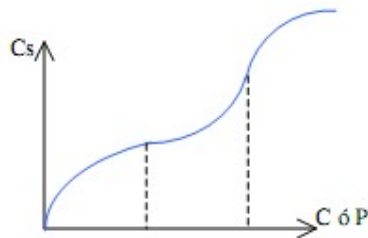
Es propia de los sistemas que forman multicapas, y entonces, a medida que sube la presión P sube también el número de capas y por lo tanto sube la concentración del soluto en el absorbente. Este caso se da más en sólidos poco porosos o de poros poco abiertos.



♦ **Isoterma con formas combinadas**



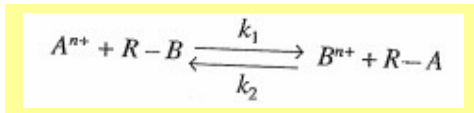
La curva tipo "A", muestra que hasta una determinada concentración, se forma una sola capa y después multicapas. En cambio en la curva tipo "B", es al revés, hasta una determinada concentración se forman multicapas y después se satura.-



Esta isoterma indica un comportamiento, para estos materiales, bastante complejo y no existe una teoría lo suficientemente satisfactoria que explique este tipo de comportamiento y en general, las curvas se determinan experimentalmente.-

Equilibrio de intercambio iónico

Si se dispone de un fluido que contiene un catión A^{n+} cuya carga es $n+$ y se pone en contacto con una resina que puede intercambiar el catión B^{n+} con la misma carga que A, se puede considerar que se cumple con la siguiente reacción de intercambio catiónico:



La velocidad de desaparición del catión A^{n+} será:

$$(-r_A) = k_1 C_A C_{R-B} - k_2 C_B C_{R-A}$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la velocidad de desaparición de A es nula, por lo que se cumple:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B C_{R-A}}{C_A C_{R-B}}$$

Que al sustituir en la ecuación anterior permite expresar la velocidad de desaparición de A en función de la **constante de equilibrio K**.

Generalmente, la concentración de los iones involucrados en el intercambio iónico suelen expresarse en equivalentes/litro de disolución; mientras que en la fase sólida, la concentración se expresa en equivalentes de iones por unidad de masa de resina. Considerando que C_A^0 es la concentración inicial de A en la solución y C_A la concentración de A en un instante determinado; la concentración C_B de iones de B que se han intercambiado por A, se cumple que $C_B = C_A^0 - C_A$. Para la resina, E_A son los equivalentes de A por unidad de masa de resina seca, y E_M es la capacidad máxima de la resina, expresada como equivalentes de A por unidad de masa de resina seca, que puede intercambiar del ión A. La concentración de B en la resina será:

$$E_B = E_M - E_A$$

Por lo tanto, en el equilibrio se cumple que:

$$K = \frac{(C_A^0 - C_A) E_A}{C_A (E_M - E_A)}$$

Si se definen las fracciones equivalentes de A en las fases líquida y de resina como:

- Fase líquida $Y = \frac{C_A}{C_A^0}$
- Fase resina $X = \frac{E_A}{E_M}$

La constante de equilibrio queda expresada como:

$$K = \frac{(1 - Y) X}{Y(1 - X)}$$

Esta constante de equilibrio recibe el nombre de **factor de separación**.

Cinética de al Adsorción

Hasta ahora sólo hemos estudiado la adsorción en equilibrio, pero no hemos tenido en cuenta el tiempo necesario para alcanzarla, es decir, la cinética de la adsorción.

En realidad, el proceso de adsorción en sí es muy rápido, casi instantáneo; si la adsorción lleva a veces un tiempo apreciable se debe a la dificultad de penetración del adsorbato en el adsorbente y, sobre todo, a la lentitud del proceso de difusión dentro de las capas del adsorbato. La penetración del adsorbato se favorece: 1. Con la agitación; 2. Con la

elevación de temperatura, en el caso de los líquidos, por cuanto la mayor temperatura implica una mayor fluidez; en cambio, en los gases y vapores, que tienen gran movilidad molecular y poca viscosidad, la elevación de temperatura es perjudicial y, de hecho se exalta la capacidad de adsorción gaseosa refrigerando el adsorbente y el adsorbato.

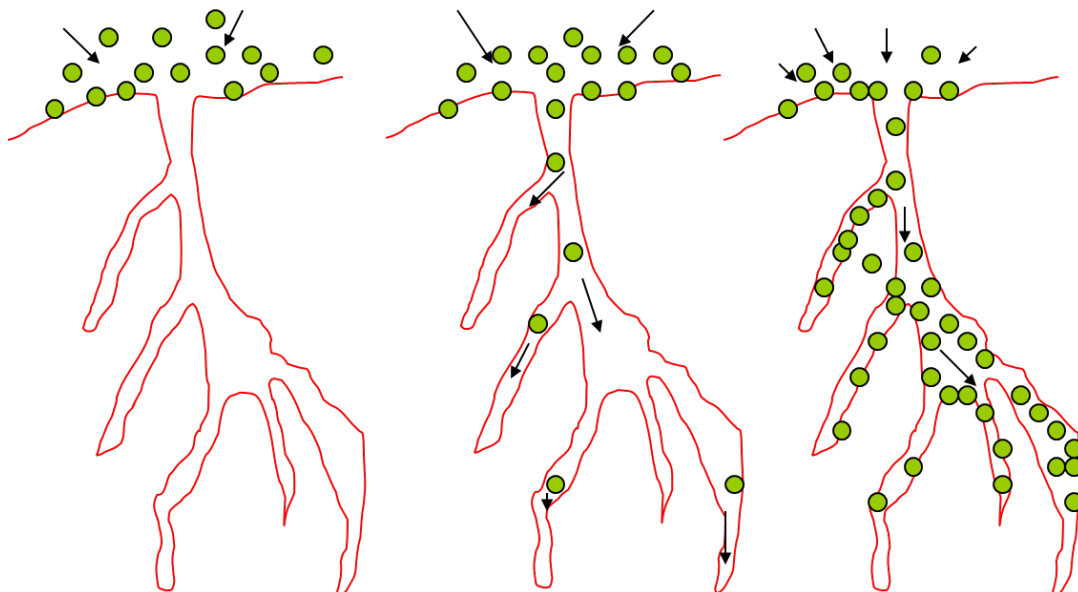
Aunque sería de todo punto interesante disponer de ecuaciones que nos dieran la velocidad del proceso de adsorción, éstas hasta el presente no tienen ningún valor general. Por eso, en cada caso hay que determinarla experimentalmente para el ejemplo particular y condiciones de trabajo de que se trate.

Adsorción sobre Carbón activado (AC) generalmente se modela como un proceso de tres pasos consecutivos. Estos pasos son de transporte de película (a través de la capa límite estancada sobre la partícula AC); transporte del soluto a través de los poros internos, y finalmente adsorción a la superficie del sitio. Uno o más de estos pasos pueden limitar la velocidad de adsorción de soluto. En la mayoría de los casos, el proceso real de adsorción no limita el proceso. En algunos casos los límites son de transporte de película y en otros casos (lo más probable) de tamaño de poros que pone límites a la difusión. En general, en todo proceso de adsorción pueden considerarse 3 etapas de transferencia del soluto.

Paso 1: Difusión hacia la Superficie Adsorbente

Paso 2: Migración hacia los Poros del Adsorbente

Paso 3: Crecimiento de la Monocapa de Adsorbato



a) Transferencia Externa

El soluto en fase fluida, con una concentración C , se transfiere hasta la interfase fluido - sólido, en la que la concentración es C_i . La densidad de flujo de materia viene dada por la ecuación:

En la que k_f es el coeficiente de transferencia de materia en la fase externa.

$$N = k_f (C - C_i)$$

b) Difusión en el interior del Sólido

Para una partícula sólida esférica de radio r_i , la densidad de flujo de materia en la pared del sólido viene expresada por:

$$N = -D_e \frac{C_s}{r}$$

Siendo C_s la concentración del soluto en el sólido y D_e la difusividad efectiva del soluto.

c) Etapa de Adsorción

Para el caso más sencillo, expuesto anteriormente se tiene:

$$r = k_1 C_s (m_0 - m_s) - k_2 m_s$$

En el equilibrio se tiene:

$$\frac{m_s}{m_0} = \frac{K C_s}{1 + K C_s}$$

Generalmente, la primera de estas etapas es la controlante, con lo que lógicamente se supone que en la etapa de adsorción se llega al equilibrio. Por lo tanto, si controla la etapa de transferencia de materia se cumple que $C_i = C_s$, y su valor es constante a lo largo de todo el sólido.

Cinética del Intercambio Iónico

Al igual que ocurre con los procesos de adsorción física, en el intercambio iónico se pueden considerar diferentes etapas en la transferencia de materia. De esta forma, las etapas a considerar son:

- Transferencia de materia externa del ión A, desde el seno de la disolución hasta la superficie de la resina.
- Difusión del ión A a través de los poros de la resina, hasta llegar a los puntos de intercambio.
- Reacción de intercambio iónico, en la que el ión A es intercambiado por el ión B, de forma tal que A queda ligado a la resina, mientras que B pasa a la fase fluida.
- Difusión del ión B a través de los poros de la resina, hasta alcanzar la superficie de la misma
- Transferencia de materia externa del ión B, desde la superficie de la resina hasta el seno de la disolución.

La etapa controlante es la más lenta. Generalmente, las etapas de difusión, o bien las de transferencia externa de materia son las que controlan el proceso global:

$$(-r) = k_A (C_A - C_A^i) = k_B (C_B^i - C_B)$$

En la que el subíndice i indica las concentraciones en la interfase y se cumple que C_A^i está en equilibrio con C_B^i .

Adsorbentes industriales.-

En general, los adsorbentes son sólidos porosos, de gran superficie y, los más activos, amorfos. A pesar de estas propiedades generales, no es posible dar normas concretas que permitan predecir si un cuerpo será o no buen adsorbente.

Físicamente, son sustancias pulverulentas o granulares. El tamaño de grano suele oscilar entre 0,5-20 mm. Para hacer mayor la permeabilidad -mínima compacidad- se suele trabajar siempre con tamaños uniformes. Cuando el lecho es estático, el tamaño máximo del adsorbente viene fijado en cierto modo por el de la en la que va situado, de manera que se cumpla la relación

$$\text{diám. Partícula} / \text{diám. Columna} = < 0,1$$

para evitar la formación de canales laterales e irregularidades de distribución del fluido. Como es natural, cuanto menor sea el diámetro de la partícula mayor será la superficie específica del producto, y mejor será su aprovechamiento; pero la permeabilidad del lecho disminuye mucho con el diámetro. Una solución de compromiso es dar forma esférica a los granos pequeños (forma de máxima porosidad), lo que se ha conseguido muy perfectamente en la industria.

Aparte lo anterior, los gránulos de adsorbente (o ion cambiador) deben ser resistentes, indeformables, no hincharse por el contacto con los líquidos con los que se hayan de emplear, etc. La densidad y punto de fusión son datos a veces interesantes.

Químicamente, deberán resistir a los adsorbatos y sus disoluciones, y a los agentes regenerantes, aun a las temperaturas a que hayan de practicarse la regeneración.

Clasificación industrial.-

Los adsorbentes industriales se suelen clasificar en:

Carbones (vegetales o animales).-

La activación de estos productos suele consistir en eliminar de sus poros las materias adsorbidas durante la carbonización. Esto se consigue, bien carbonizando primeramente la madera y sometiéndola luego a la acción del CO₂ del vapor de agua, a 800-1000° C, o bien por vía química, carbonizando la madera impregnada en disolución de Cl₂Zn, PO₄H₃ + SO₄H₂, Cl₂Fe, NaOH u otros varios.

Tierras.-

Comprende las tierras de Batán o de Almería, las bentonitas, montmorillonitas y otras tierras arcillosas. Se han de incluir aquí también las bauxitas, la magnesia, etc., convenientemente preparadas, como las anteriores.

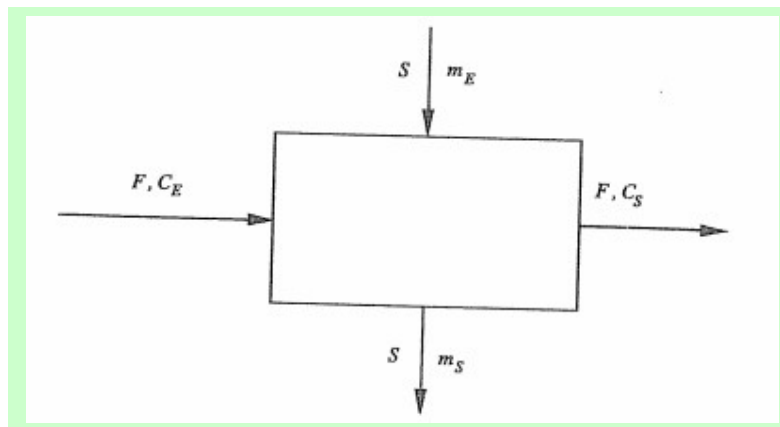
Geles inorgánicos, como los de sílice, alúmina y otros.

EQUIPOS DE ADSORCION

En los procesos de adsorción e intercambio iónico, al igual que en otros tipos de operaciones unitarias de transferencia de materia, se puede operar en etapas, tanto en continuo como en discontinuo. Las formas más usuales de operación `por etapas son en etapa simple, o bien en múltiples etapas, tanto en contacto simple repetido como en múltiple en contracorriente.

Contacto simple único

Es el modo más sencillo de operación. En una etapa se introduce una corriente de fluido con el soluto y otra corriente del sólido. El soluto pasa a la corriente sólida, disminuyendo de este modo su concentración en la fase fluida. Las corrientes de fluido y de sólido que abandonan la etapa se supone que se encuentran en equilibrio; es decir, se supone una etapa ideal.



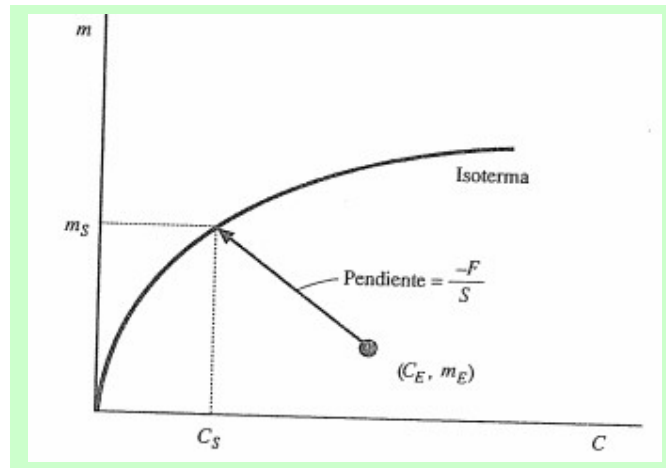
Los caudales máxicos de las corrientes fluida y sólida son F y S , respectivamente. Además C y m son las concentraciones de las corrientes fluida y sólida. Se considera que, los caudales máxicos de las corrientes fluida y sólida apenas varían entre la entrada y la salida, y se consideran constantes. Al realizar un balance de soluto en el sistema, se cumple que:

$$F (C_E - C_S) = S (m_S - m_E)$$

En las que el subíndice E denota la entrada y el S la salida. Al reordenar esta expresión se obtiene la ecuación:

$$m_S = - \frac{F}{S} C_S + \left(m_E + \frac{F}{S} C_E \right)$$

Que en el diagrama $m - C$ es la ecuación de una recta de pendiente $-F/S$. Por lo que, si se conocen las condiciones de las corrientes de entrada, las concentraciones de las corrientes que dejan la etapa S pueden determinar en el diagrama $m - C$.



Para ello, desde el punto representativo de las corrientes de entrada ($m_E; C_E$) se traza una recta de pendiente $-F/S$, y en el corte con la ecuación de equilibrio (isoterma de adsorción) se obtienen las concentraciones de las corrientes de salida ($m_S; C_S$).

Si la operación se desarrolla en discontinuo, es conveniente utilizar cantidades totales y concentraciones:

$$V (C_I - C_F) = S (m_F - m_I)$$

En la que V es el volumen total de fluido y S la cantidad total de sólido; mientras que los subíndices I y F indican la concentración inicial y final.

Contacto Simple Repetido

Como su nombre lo indica, en este tipo de operación se utilizan diferentes etapas, en las que, la fase fluida que abandona una etapa sirve de alimento para la siguiente. Se considera que las corrientes de fluido y de sólido que abandonan cada etapa se supone que se encuentran en equilibrio; es decir, se comportan como una etapa ideal, con lo cual, las concentraciones de las corrientes de fluido y de sólido que abandonan una etapa cualquiera, lo hacen en equilibrio. Generalmente el sólido que alimenta a cada etapa está exento de soluto, con lo que $m_E = 0$ y además, la cantidad de sólido que se utiliza en cada etapa es el mismo ($S_1 = S_2, = \dots = S_N = S$).

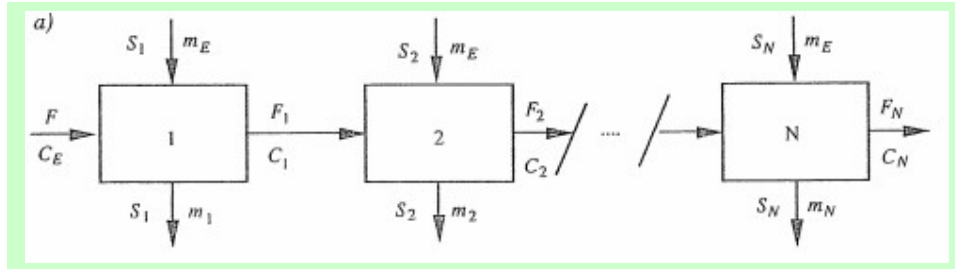
Al realizar un balance de soluto en una etapa i cualquiera:

$$F (C_{i-1} - C_i) = S (m_i - m_E)$$

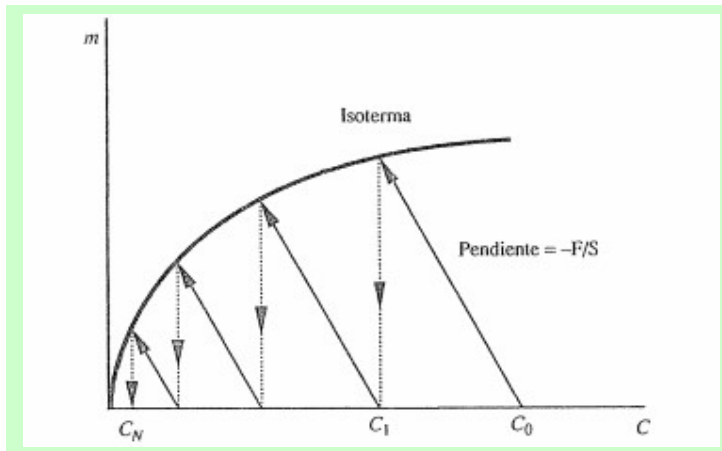
Que reordenada se puede expresar como:

$$m_i = -\frac{F}{S} C_i + \left[m_E + \left(\frac{F}{S} \right) C_{i-1} \right]$$

Si se desean determinar las concentraciones de las corrientes que salen de cada etapa, se operará del siguiente modo.



En el diagrama $m - C$ se fija el punto de las corrientes de entrada $(m_E; C_0)$ desde este punto se traza una recta de pendiente $-F/S$, el corte con la ecuación de equilibrio (isoterma de adsorción) se obtienen las concentraciones de las corrientes de salida $(m_1; C_1)$. Desde el punto $(m_1; C_1)$ se traza una recta con la misma pendiente $-F/S$ y el corte con la ecuación de equilibrio (isoterma de adsorción) determina las concentraciones de las corrientes de salida $(m_2; C_2)$ de las corrientes que abandonan la segunda etapa.



El proceso se continúa hasta la etapa N , que permite obtener la concentración de soluto C_N en la fase fluida.

En el caso que se conozca la concentración final de la fase fluida y se desee determinar el número de etapas necesarias, el modo de operación es análogo. Se iniciará el proceso gráfico en el punto $(m_E; C_0)$, se irán trazando las rectas de pendiente $-F/S$, hasta que se rebase la concentración final C_N en la que el

número de rectas de pendiente $-F/S$ trazadas, es justamente el número de etapas N necesarias para rebajar el contenido del soluto de la corriente fluida desde C_0 a C_N .

Columnas de lecho móvil

En ciertos casos, la etapa de adsorción o intercambio iónico consta de una columna cilíndrica en la que se alimenta la fase fluida, y se hace circular en contracorriente la fase sólida. Se supone que el sólido se mueve a lo largo de la columna en flujo pistón.

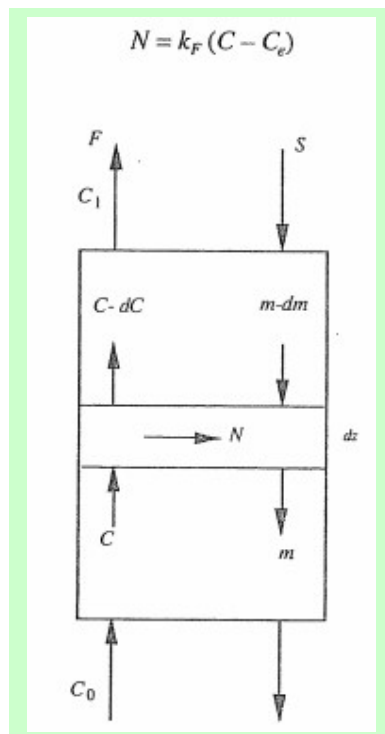
Si se realiza un balance de soluto en un diferencial de altura dz se obtiene

$$v A \varepsilon C = v A \varepsilon (C + dC) + N A dz (1 - \varepsilon) a_s$$

En el que v es la velocidad lineal de circulación del fluido, A es la sección transversal de la columna ε la porosidad del sólido de la columna, a_s es la superficie específica del lecho sólido, mientras que N es la densidad de flujo de soluto que se transfiere, siendo su valor:

$$N = k_f (C - C_i)$$

Siendo k_f la constante de transferencia de materia, y C_i la concentración de soluto en la interfase fluido-sólido. El cálculo de C_i puede resultar complicado, y es conveniente expresar esta transferencia en función de la concentración del fluido C_e , que está en equilibrio con el sólido.

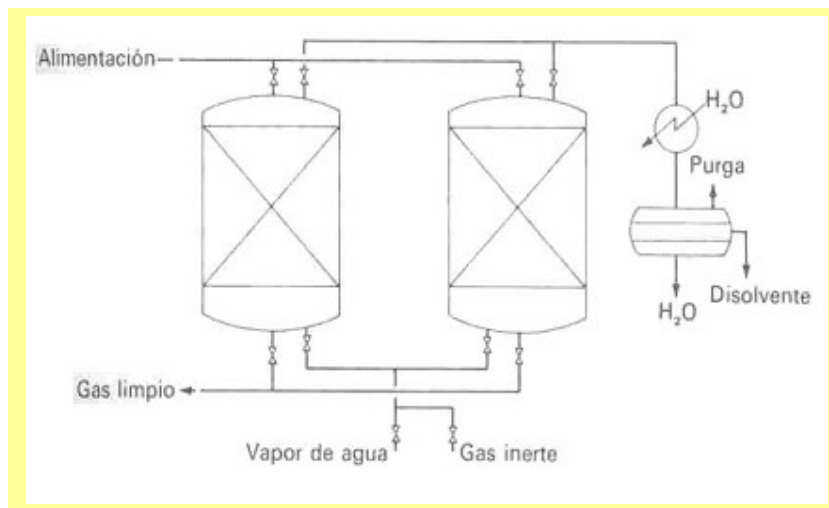


Por lo tanto, al sustituir esta expresión en el balance de soluto, se puede obtener la altura de la columna si se integra la ecuación resultante:

$$z = \int_0^z dz = \frac{v \varepsilon}{k_f a_s (1 - \varepsilon)} \int_{C_1}^{C_0} \frac{dC}{C - C_e}$$

Generalmente, esta integral no presenta solución analítica y debe resolverse numérica o gráficamente.

Adsorbedores o columnas de lecho fijo. Son quizás los dispositivos más utilizados en los procesos de adsorción e intercambio iónico. En la figura se muestra un sistema de equipo típico utilizado para la adsorción de vapores de disolventes. Las partículas de adsorbente se colocan en un lecho de 0,3 a 1,2 m de espesor soportado sobre un matiz o placa perforada. La alimentación gaseosa o líquida circula en sentido descendente a través de uno de los lechos mientras que el otro se encuentra en regeneración. El flujo descendente es preferible debido a que el flujo ascendente a velocidades elevadas puede dar lugar a la fluidización de las partículas, lo que provoca colisiones y formación de finos. Cuando la concentración de soluto en el gas de salida alcanza un cierto valor, o bien para un tiempo previamente establecido, se accionan automáticamente las válvulas con el fin de dirigir la alimentación al otro lecho e iniciar la secuencia de regeneración.



La regeneración puede realizarse con gas inerte caliente, pero generalmente es preferible utilizar vapor de agua cuando el disolvente no es miscible con agua. El vapor de agua condensa en el lecho aumentando la temperatura del sólido y suministrando la energía necesaria para la desorción. El disolvente se condensa, se separa del agua y, con frecuencia, se seca antes de su reutilización. El lecho puede entonces enfriarse y secarse con un gas inerte, no siendo necesario disminuir la temperatura de todo el lecho hasta la temperatura ambiente. Si el gas limpio puede tolerar algo de vapor de agua, la evaporación de agua durante el ciclo de adsorción ayudará a enfriar el lecho ya eliminar parcialmente el calor de adsorción.

El tamaño del lecho adsorbente está determinado por la velocidad de flujo de gas y por el tiempo de ciclo deseado. El área de la sección transversal se calcula generalmente de tal forma que se obtenga una velocidad superficial de 0,15 a 0,45 m/s, que da lugar a una caída de

presión de pocas pulgadas de agua por pie de lecho cuando se utilizan adsorbentes típicos (4 x 10 mallas o 6 x 16 mallas).

Para velocidades de flujo muy grandes puede instalarse un lecho rectangular en la parte central de un cilindro horizontal en vez de utilizar un tanque vertical con un diámetro mucho mayor que el espesor del lecho. El espesor de lecho y la velocidad de flujo generalmente se seleccionan para proporcionar un ciclo de adsorción de 2 a 24 h. Utilizando un lecho más largo se puede ampliar el ciclo de adsorción a varios días pero la mayor caída de presión y la mayor inversión necesaria harán la operación probablemente antieconómica. Algunas veces se recomienda un espesor de lecho de solamente 1 pie (30,48 cm) para disminuir la caída de presión y el tamaño del adsorbedor, pero los lechos de poca longitud no producen una separación completa y requieren más energía para la regeneración.

Equipo para el secado de gases.

El equipo para el secado de gases es similar al que se muestra en la figura anterior, con la diferencia de que se utiliza gas caliente para la regeneración. El gas húmedo procede del lecho que se está regenerando y puede descargarse a la atmósfera o bien separar la mayor parte del agua en un condensador y recircular el gas al lecho a través de un sistema de calefacción. Para secaderos pequeños se instalan con frecuencia calentadores eléctricos dentro del lecho para suministrar la energía de regeneración. Cuando la regeneración se realiza a presión mucho más baja que la adsorción, puede no ser necesario suministrar calor toda vez que la baja presión favorece la desorción. Si un secadero de gases opera a varias atmósferas de presión durante el ciclo de adsorción, se puede conseguir una regeneración casi completa pasando parte del gas seco a través del lecho, a la presión atmosférica, sin calentamiento previo. Parte del calor de adsorción, que está almacenado en el lecho como calor sensible, se utiliza para la desorción y el lecho se enfría durante la regeneración. La cantidad de gas que se necesita para la regeneración es solamente una fracción del gas de alimentación del ciclo de adsorción, puesto que el gas que sale a 1 atm tendrá una fracción molar de agua mucho mayor que el gas de alimentación. Aplicando el mismo principio, la regeneración a vacío ofrece una alternativa a la regeneración con vapor de agua o con gases calientes cuando la adsorción se realiza a la presión atmosférica.

Si se realiza un balance de soluto en un diferencial de altura de columna dz se observa que el término de entrada es igual al de salida, más la parte acumulada en el líquido retenido en la fracción porosa de dz y la acumulada en el sólido:

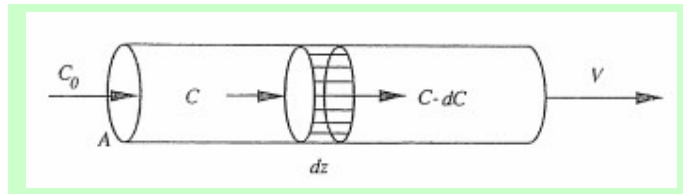
$$v A \varepsilon C = v A \varepsilon (C + dC) + \frac{d}{dt} [\varepsilon A dz C + (1 - \varepsilon) A dz \rho_p m]$$

En la que v es la velocidad lineal de circulación del fluido, A es la sección transversal de la columna ε la porosidad del sólido de la columna, C es la concentración del soluto en la fase fluida, m concentración del soluto en la

fase sólida ρ_p es la densidad de las partículas del adsorbente o de la resina de intercambio.

Al desarrollar el término de acumulación, reordenando, la ecuación anterior puede expresarse como:

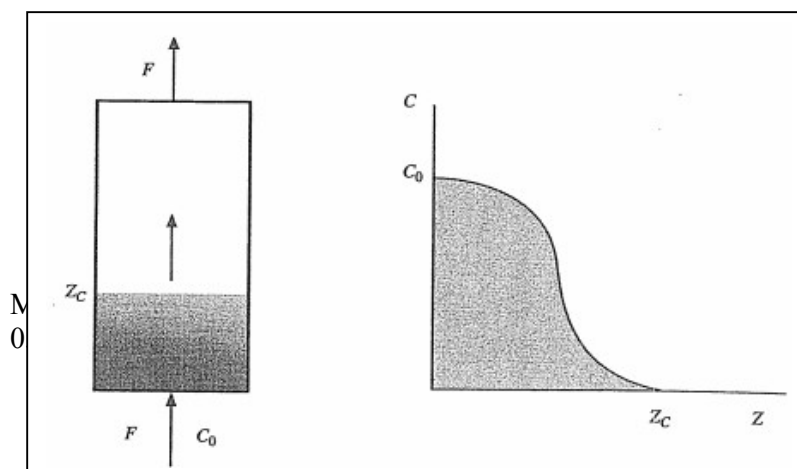
$$v \frac{dC}{dz} - \frac{dC}{dt} = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \rho_p \frac{dm}{dt}$$



Un ejemplo importante de adsorción desde una fase líquida lo constituye el uso de carbón activo para separar contaminantes de aguas residuales. También se utiliza para separar trazas de sustancias orgánicas del abastecimiento municipal de agua para mejorar el sabor y reducir la posibilidad de formación de compuestos tóxicos en la etapa de cloración. Para estas aplicaciones los lechos de carbón tienen varios metros de diámetro y hasta 10 de altura, pudiendo operar varios lechos en paralelo. Los lechos de gran espesor se requieren para asegurar un adecuado tratamiento ya que la velocidad de adsorción en líquidos es mucho más lenta que en gases. También hay que retirar del lecho el carbón agotado para proceder a su regeneración, de forma que son deseables períodos relativamente largos entre las operaciones de regeneración.

Adsorbedores de tanque agitado. Un método alternativo para el tratamiento de aguas residuales consiste en añadir carbón en polvo a un tanque con la disolución, utilizando agitadores mecánicos e inyectores de aire para mantener las partículas en suspensión. Con partículas finas la adsorción es mucho más rápida que con carbón granular, pero en cambio se requiere un equipo de gran tamaño para separar, por sedimentación o filtración, el carbón agotado. El tratamiento con carbón en polvo puede realizarse por cargas, o también de forma continua añadiendo una determinada cantidad de carbón a la corriente residual y retirando continuamente el carbón agotado.

FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN

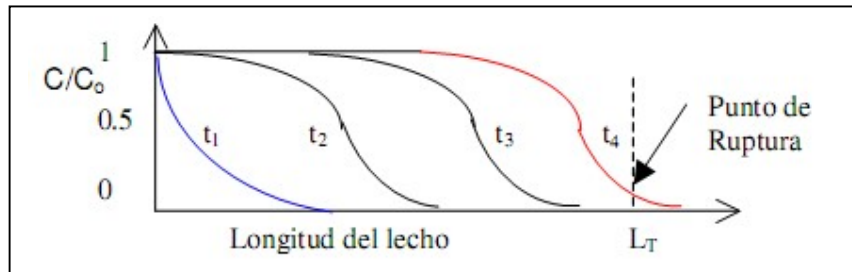


Modelos de concentración en lechos fijos. Se define la zona de intercambio a la parte del lecho fijo donde se produce la

Ing. Héctor A. Perez

transferencia de materia. Cuando la corriente fluida contiene un soluto con una concentración C_0 y se introduce en una columna con un adsorbente o una resina de intercambio, el soluto pasa a la fase sólida, y la corriente fluida abandona la columna exenta de ese soluto. Las primeras capas de sólido son las que se saturarán más pronto, creándose en la columna un perfil de concentración de la fase fluida.

En la adsorción en lecho fijo las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo y la posición en el lecho. Al principio la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con adsorbente fresco. Si al comienzo el sólido no contiene adsorbato, la concentración en el fluido disminuye exponencialmente con la distancia hasta prácticamente cero antes de alcanzar el extremo final del lecho. Este perfil de concentración se representa por la curva t_1 de la figura, donde C/C_0 es la relación de concentraciones correspondiente al fluido y a la alimentación.



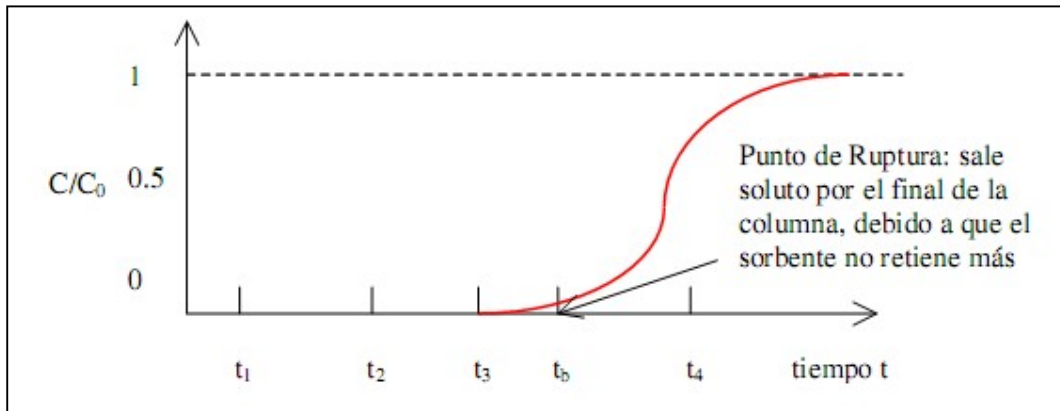
Después de pocos minutos el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado, y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. El gradiente de concentración adquiere la forma de S, tal como se muestra en la curva t_2 . La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada zona de transferencia de materia, y sus límites frecuentemente se toman como $C/C_0 = 0,95$ a $0,05$.

Con el tiempo la zona de transferencia de materia se mueve hacia la parte inferior del lecho, tal como muestran los perfiles t_3 y t_4 . Perfiles similares podrían trazarse para la concentración media de adsorbato sobre el sólido, encontrándose sólido prácticamente saturado a la entrada, una gran variación en la región de transferencia de materia, y concentración cero al final del lecho.

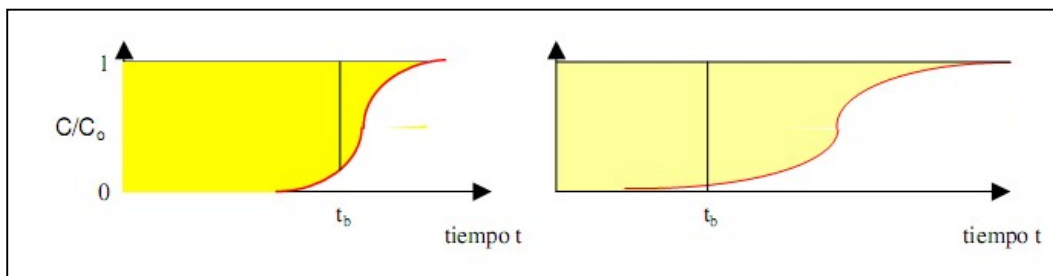
Curvas de ruptura.

Pocos lechos fijos tienen sensores internos que permiten la determinación de perfiles como los representados anteriormente en la figura. Sin embargo, estos perfiles se pueden predecir y utilizar para calcular la curva de concentración frente al tiempo para el fluido que abandona el lecho. La curva que se muestra en la figura recibe el nombre de curva de ruptura. Para los tiempos t_1 y t_2 la concentración a la salida es prácticamente cero, tal como se aprecia también en la figura anterior. Cuando la concentración alcanza el valor límite permisible, o punto de ruptura, se interrumpe el flujo o bien se conduce a otro lecho de adsorbente fresco. Con

frecuencia el punto de ruptura se toma como una concentración relativa de 0,05 o 0,10 y, puesto que solamente la última porción de fluido tratado posee la concentración más elevada, la fracción media de soluto separado desde el comienzo hasta el punto de ruptura es con frecuencia 0,99 o superior.

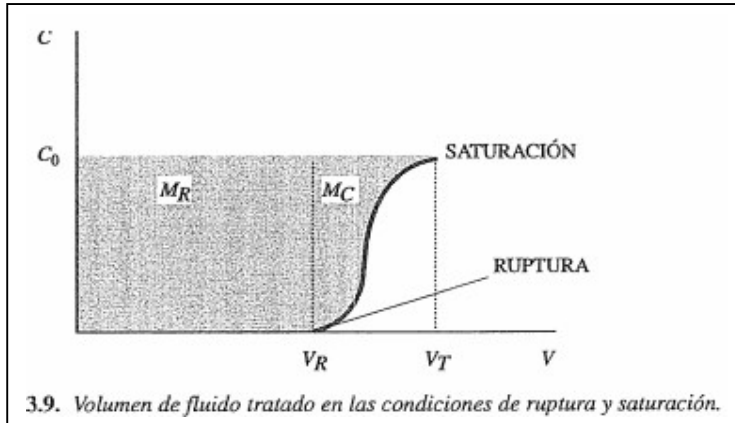


Si la adsorción se continuase más allá del punto de ruptura, la concentración aumentaría rápidamente hasta aproximadamente 0,5 y después se acercaría más lentamente hasta 1,0, tal como se observa en la figura. Esta curva en forma de S es similar a la de los perfiles de concentración interna. Mediante un balance de materia se puede demostrar que el área limitada por la curva y la ordenada para $C/C_0 = 1,0$ es proporcional a la cantidad total de soluto adsorbido si todo el lecho alcanza el equilibrio con la alimentación. El área hasta el tiempo t_b del punto de ruptura representa la cantidad real adsorbida. Si la zona de



transferencia de materia es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca, como en la figura, y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de materia coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura está muy extendida, como en la figura, y se utiliza menos de la mitad de la capacidad del lecho. Es deseable una estrecha zona de transferencia de materia para una utilización eficaz del adsorbente y para reducir los costos de energía en la regeneración. En el caso ideal de

existir resistencia a la transferencia de materia y dispersión axial, la zona de transferencia de materia sería infinitamente estrecha y la curva de ruptura sería una línea vertical desde 0 hasta 1,0 cuando todo el sólido está saturado.



Al representar la concentración de soluto de la corriente fluida frente al volumen de fluido tratado permite obtener fácilmente el volumen que ha sido tratado para formar la zona de cambio, que será la diferencia entre el volumen tratado para llegar al punto de saturación y

el necesario para llegar al punto de ruptura. También pueden obtenerse las cantidades de soluto retenido o intercambiados por el sólido en distintos puntos de la operación.