

Equipos de Adsorción – Parte II

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

27 de Mayo de 2021



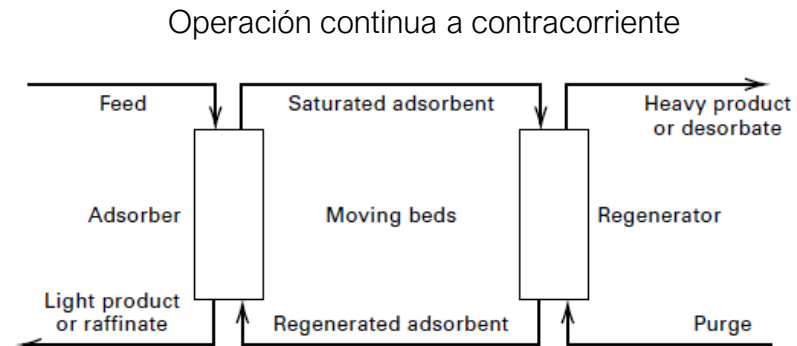
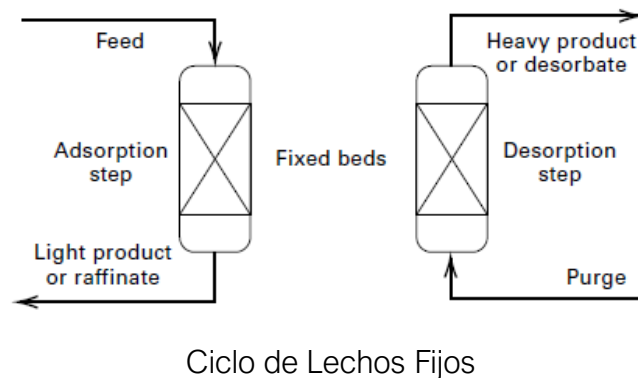
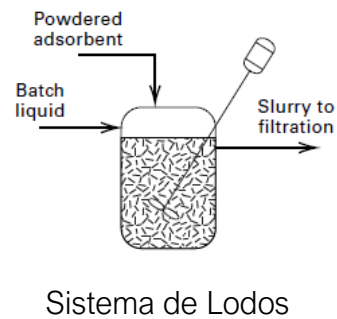
- Resumen de la clase anterior
- Objetivos de la Clase
- Equipos de Adsorción
 - Sistema de Ciclos de Lechos Fijos No Ideal
 - Procesos de Recuperación de Lechos

Equipos de Adsorción

En la industria existe una gran variedad de equipos y configuraciones posibles, como lo son las torres de adsorción de lechos móviles, lechos fijos, container con un adsorbente, etc.

Debido a esta gran variedad el análisis de los equipos de adsorción se debe realizar según el caso que estamos analizando. Por ello, los tipos de equipos se han clasificado en 3:

- Sistemas de Lodos
- Sistemas de Ciclos de Lechos Fijos
- Sistema de Operación continua a contracorriente



Equipos de Adsorción – Sistema de Lodos o Filtración por Contacto

En estos sistemas, el adsorbente se pulveriza y es añadido en conjunto con el fluido a tratar

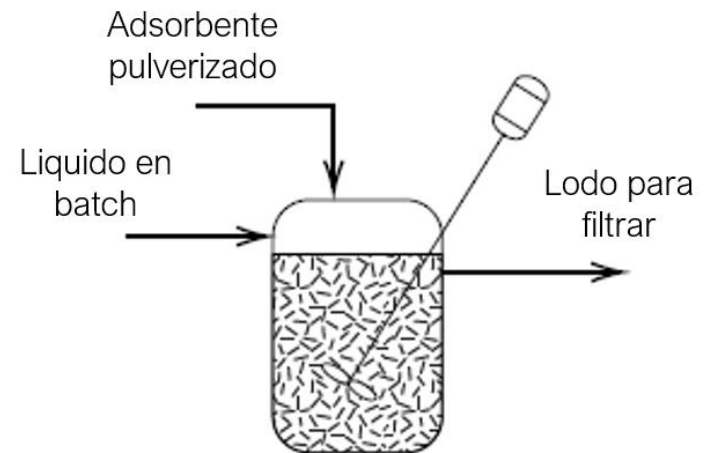
Al pulverizarse, el sólido se deja con un diámetro de partícula menor a 1 mm. Debido a este tamaño de partículas, la resistencia interna a la transferencia de masa (fenómeno de intrafase) es pequeña.

En cuando a la resistencia de transferencia externa de masa desde el seno del fluido a la superficie externa del adsorbente, aún en sistemas bien mezclado, no es pequeña, debido a que las partículas del adsorbente se empiezan a mover con el líquido.

Por lo tanto, la tasa de transferencia de masa es controlada por la transferencia externa de masa.

Finalmente, estos lodos que salen del equipo pasan posteriormente por un proceso de filtración o por un proceso de decantación.

El adsorbente se descarta después del proceso debido a la dificultad de desorber el soluto adsorbido



Equipos de Adsorción – Sistema de Lodos o Filtración por Contacto

En estos sistemas los modos o formas de configurar el equipos más utilizados son:

- Modo Batch: Una cantidad de líquido se pone en contacto con una cierta cantidad de adsorbente por un periodo de tiempo. Luego el recipiente se vacía para que el lodo resultante se pueda filtrar o decantar.
- Modo Continuo: El líquido y el sólido adsorbente son constantemente añadidos y retirados del estanque agitado.

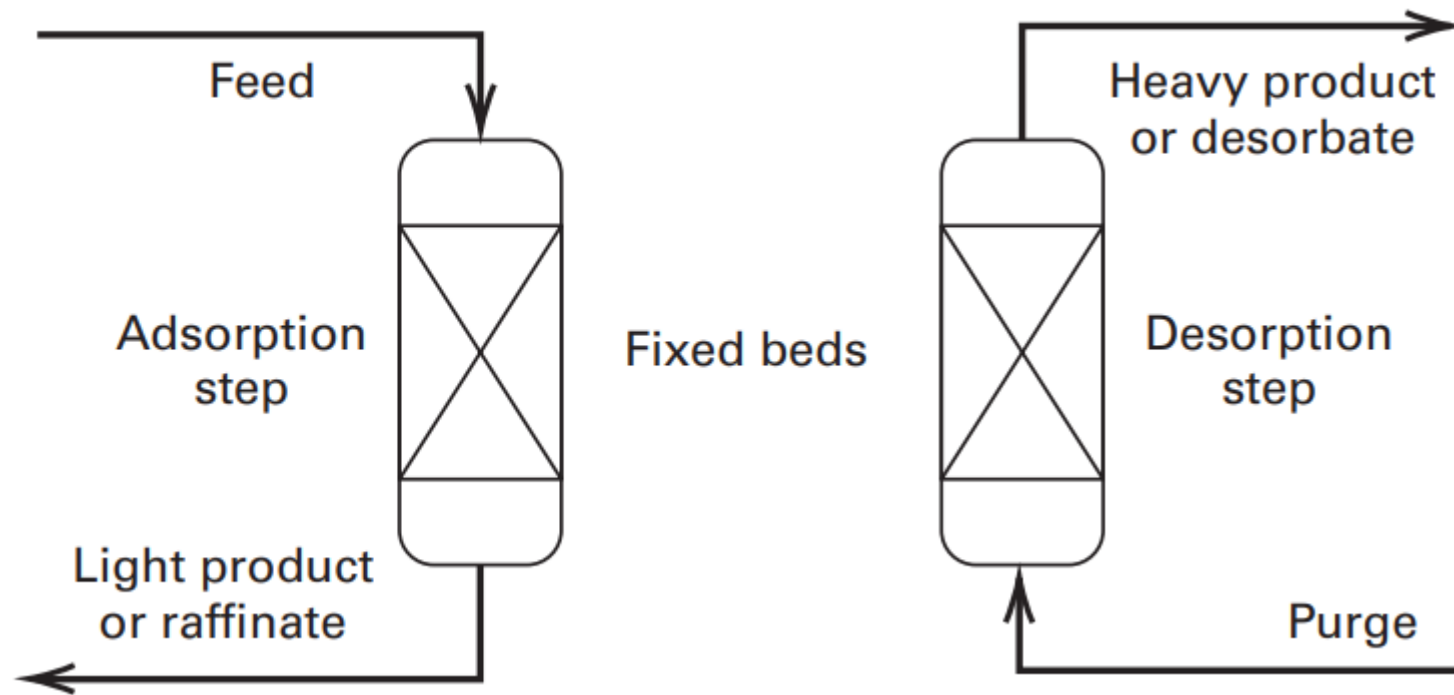
En estos sistemas los supuestos que se hacen son:

- En el recipiente existe una agitación perfecta.
- El sistema está dominado por la transferencia externa de masa (fenómeno de interfase).

Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación

En los sistemas de lodos que operan de manera continua, **siempre** el líquido contendrán soluto no adsorbido.

En cambio, si se utiliza un lecho fijo, es posible obtener un flujo de salida de líquido prácticamente libre de soluto, siempre y cuando el adsorbente no esté en su punto de saturación.

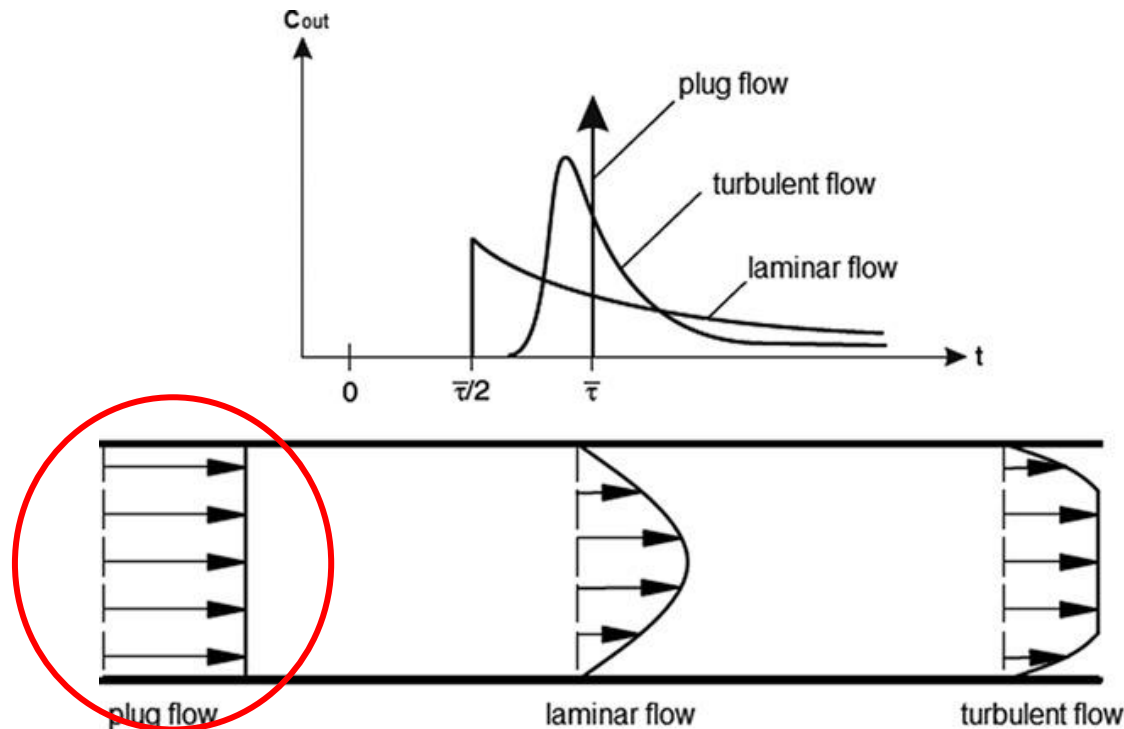


Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

En este sistema un fluido que contiene un soluto adsorbible se hace pasar a través de un lecho fijo (adsorbente).

Y en el caso ideal, podemos asumir lo siguiente:

1. Las resistencias a la transferencia de masa tanto interna como externa son pequeñas
2. Se alcanza un flujo de tipo pistón en la columna



Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

En este sistema un fluido que contiene un soluto adsorbible se hace pasar a través de un lecho fijo (adsorbente).

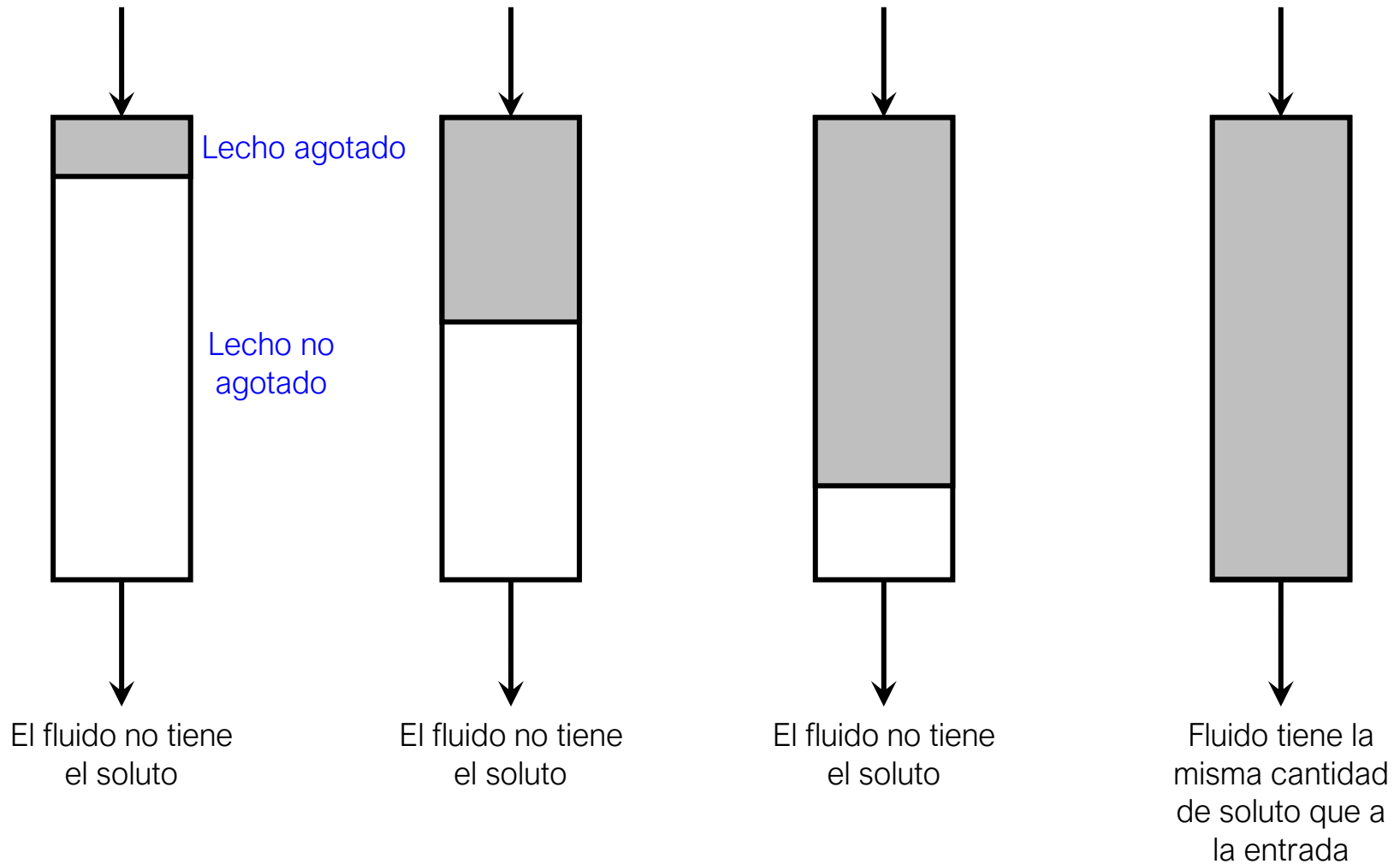
En este sistema, en el caso ideal, podemos asumir lo siguiente:

1. Las resistencias a la transferencia de masa tanto interna como externa son pequeñas
2. Se alcanza un flujo de tipo pistón en la columna
3. La dispersión axial es despreciable
4. El adsorbente inicialmente está libre de soluto
5. La isoterma de adsorción comienza en el origen

Bajo estos supuestos, el equilibrio entre el fluido y el adsorbente se **alcanza instantáneamente**.

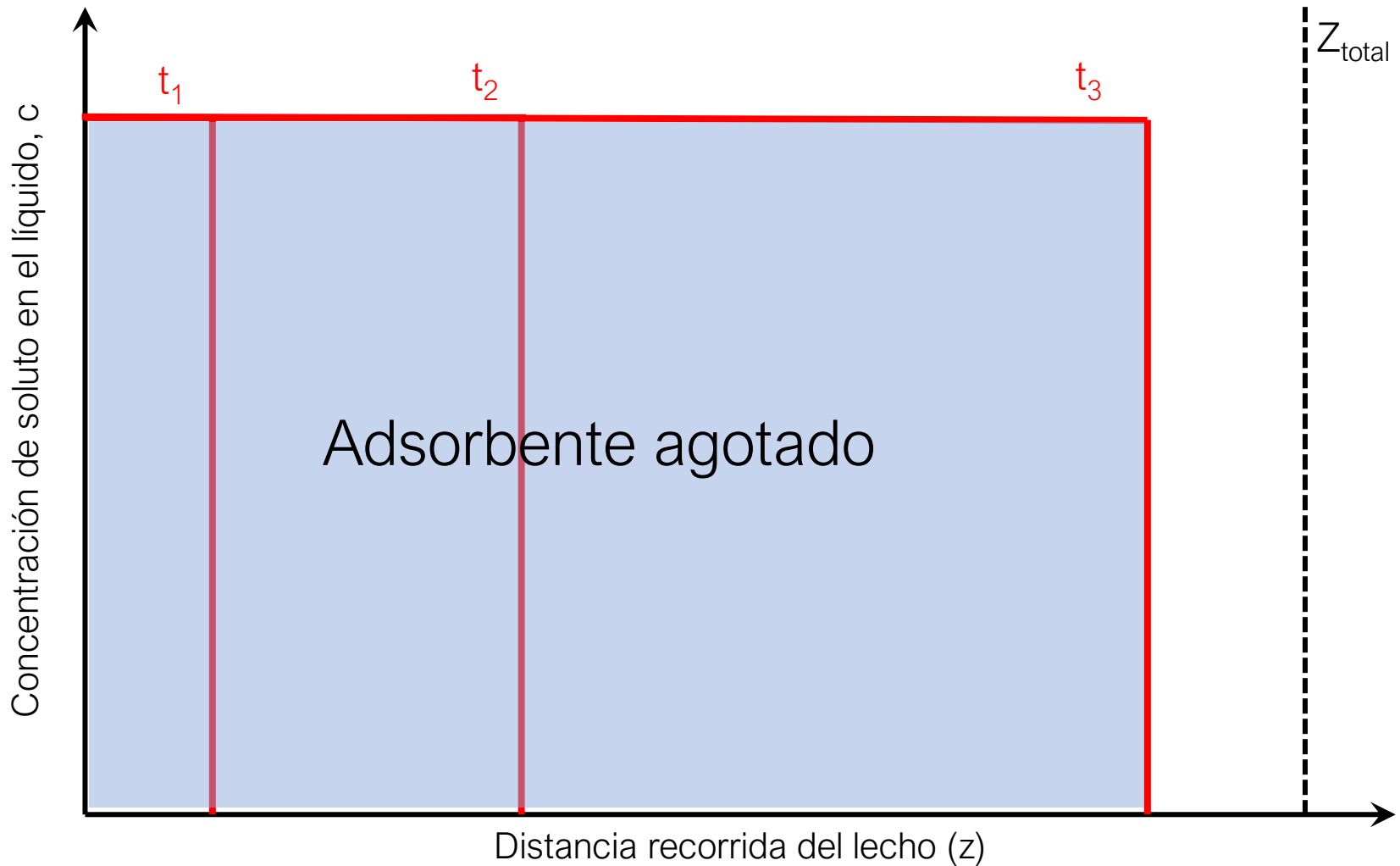
Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

Entonces en este sistema el adsorbente se va agotando por secciones:



Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

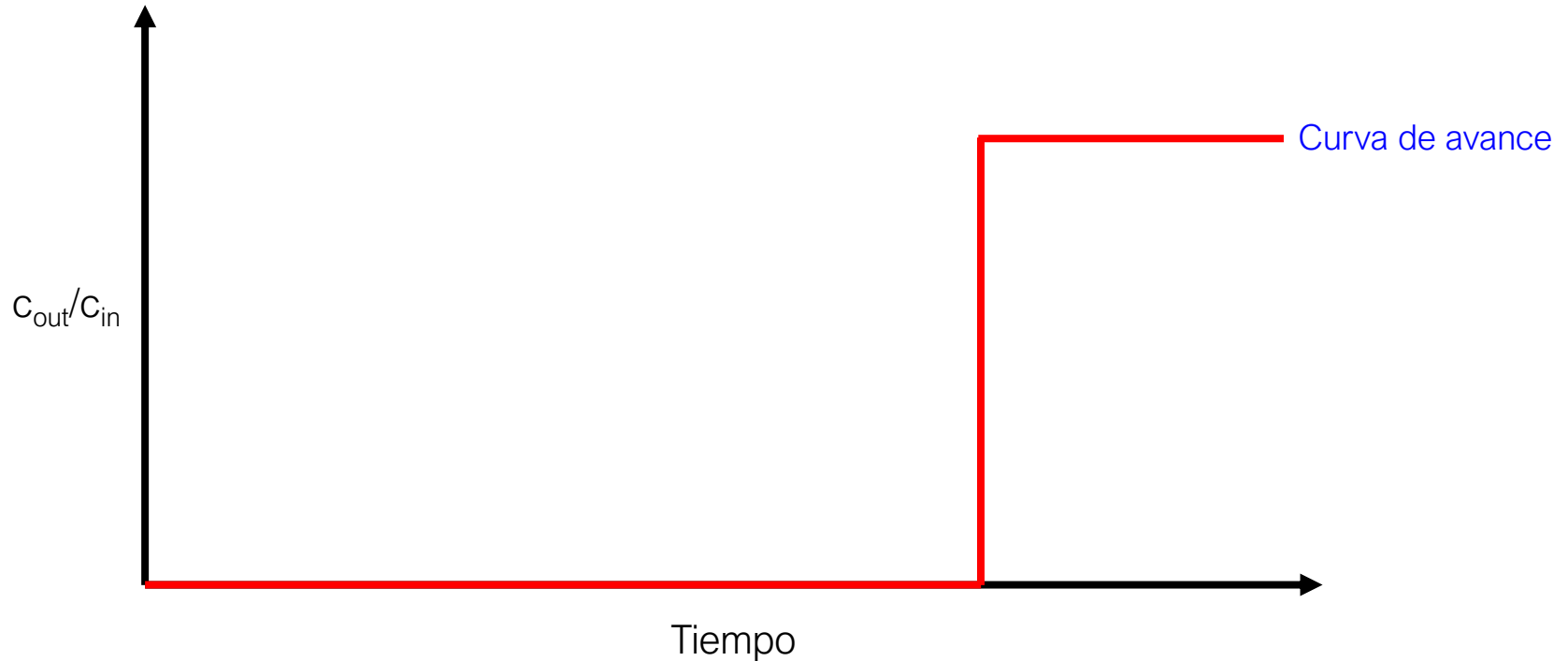
Si hacemos el perfil de concentración de soluto en el lecho tenemos lo siguiente



Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

Cuando el lecho se satura completamente y el fluido que sale del lecho empieza a tener la misma concentración de soluto que tiene el flujo de entrada, decimos que alcanzamos el **punto de ruptura** o **breakpoint**.

Y este punto de ruptura viene acompañado de una **curva de avance del lecho** (breakthrough curve)



Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

Como se aprecia en la curva de avance, el avance de la onda de soluto en el sólido depende del tiempo, y es determinada por el balance de masa y el equilibrio de adsorción (isoterma).

Con ello, tenemos que antes de que ocurra el punto de ruptura, la cantidad de soluto adsorbido por el sólido es igual a la cantidad de soluto que ingresó en la columna, por consiguiente:

$$Q_{in}c_{in}t_{ideal} = q_{in}S \frac{Z_{avance,ideal}}{Z_{total}}$$

Donde:

Q_{in} = Es el flujo volumétrico de alimentación del fluido

c_{in} = Concentración de soluto en la alimentación

q_{in} = Cantidad de soluto en el adsorbente por unidad de masa del adsorbente que está en equilibrio con la concentración de alimentación (c_{in})

S = Masa total de adsorbente en el lecho

Z_{total} = Altura total del lecho

$Z_{avance,ideal}$ = Posición de la curva de avance

t_{ideal} = El tiempo necesario para alcanzar el avance $Z_{avance,ideal}$

Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

Con ello, podemos definir el término de altura de lecho utilizada o LES como:

$$LES = Z_{avance,ideal} = \frac{Q_{in}c_{in}t_{ideal}}{q_{in}S} Z_{total}$$

Y también definimos como el término de masa de sólido adsorbente utilizado (WES) como:

$$WES = S \cdot \frac{LES}{Z_{total}}$$

Adicionalmente, podemos definir los términos complementarios de altura de lecho no utilizada (LUB) y masa de lecho no utilizada (WUB):

$$LUB = Z_{total} - LES$$

$$WUB = S - WES$$

Objetivo de la Clase

- Entender el concepto de punto de ruptura y curva de avance en un lecho fijo
- Comprender el balance de materia en un lecho fijo no ideal
- Conocer los métodos de recuperación de lechos más comunes en la industria

Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación No Ideal

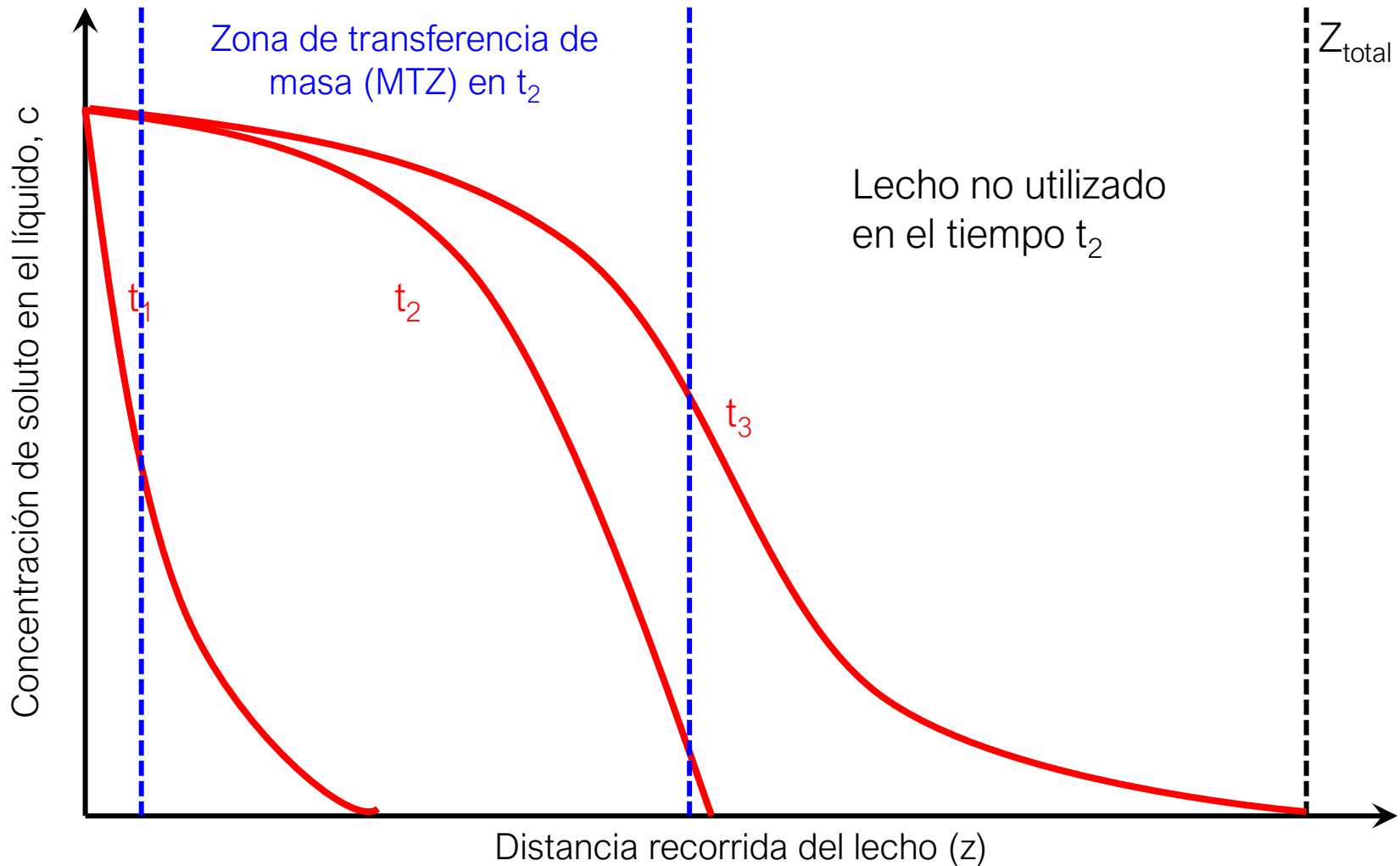
En el caso no ideal, los supuestos se aplicamos anteriormente, no son necesariamente válido.

En particular tenemos que en el caso no ideal:

- La resistencia a la transferencia interna (y a veces externa) no son despreciables.
- La dispersión axial puede ser significativa, en especial, a bajas velocidades del flujo del fluido.
- El equilibrio entre la cantidad de soluto en el sólido y la concentración de soluto en el fluido **no se alcanza de manera instantánea.**

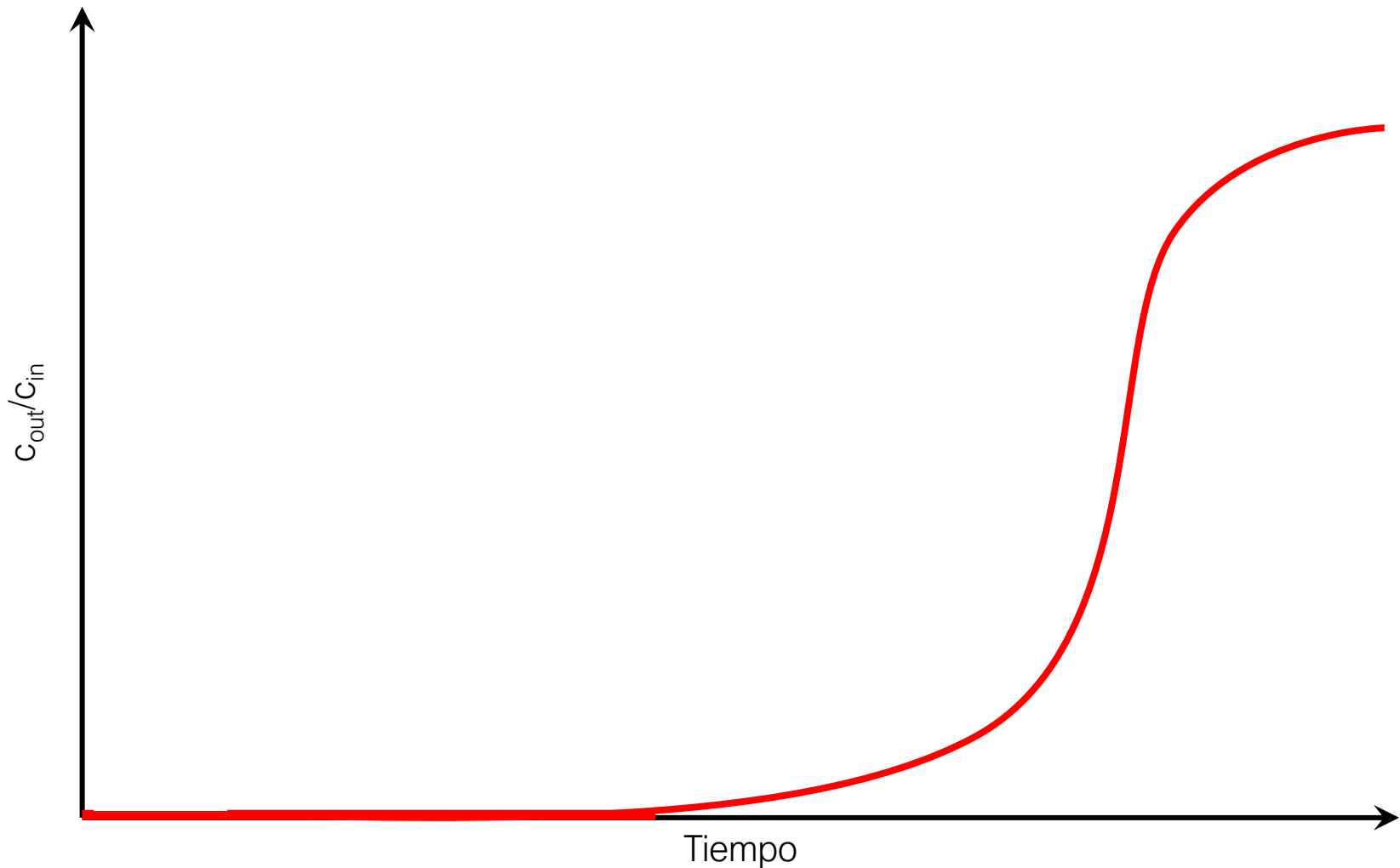
Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación No Ideal

En particular, como el sistema le toma tiempo alcanzar el equilibrio, la concentración de soluto a lo largo del lecho en algún punto del tiempo es:



Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación No Ideal

Y la curva de avance del sistema o breakthrough curve del sistema no ideal, ahora tiene una forma de S que es característica de estos sistemas

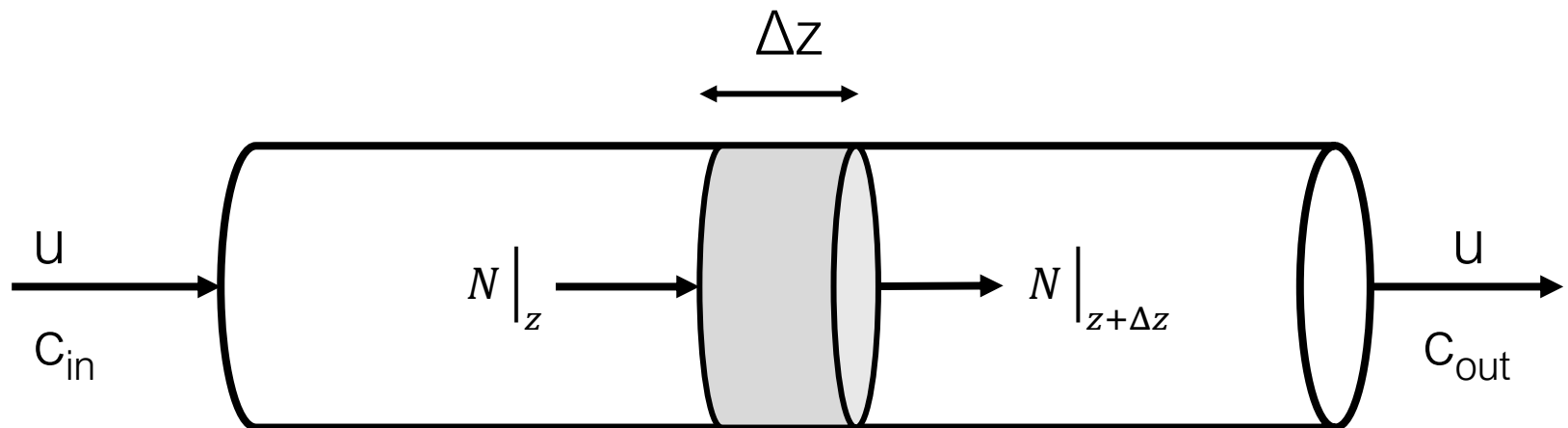


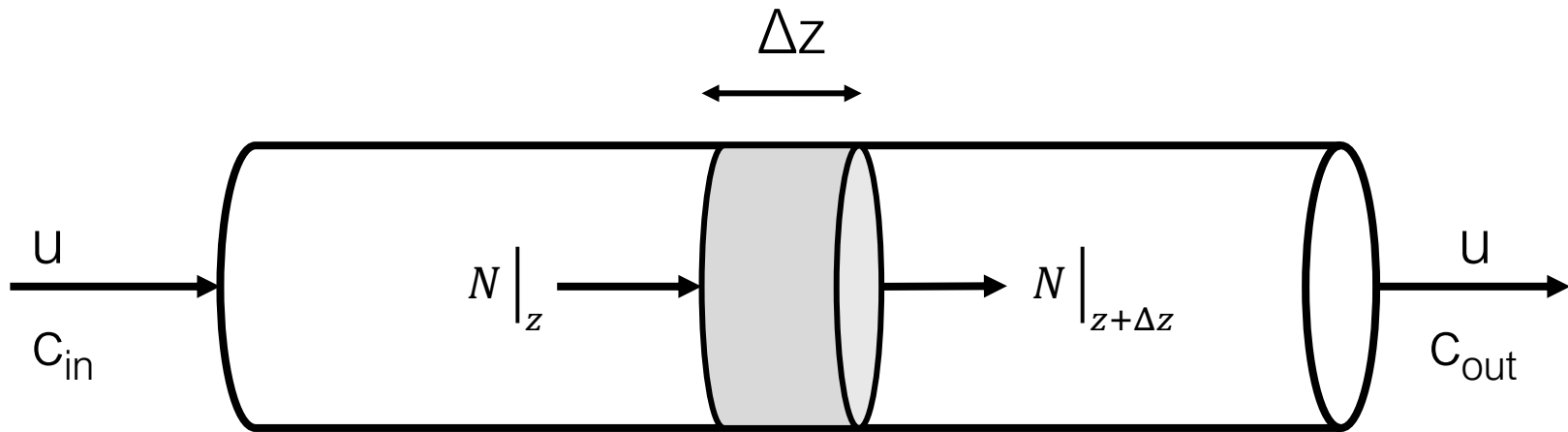
Lechos Fijos o Percolación No Ideal – Balance de Materia

Para poder construir el balance de materia de un lecho fijo tenemos que hacer las siguientes consideraciones:

1. Se mantiene el flujo de tipo pistón
2. El flujo se desplaza a través del lecho con una velocidad constante e igual a u .

Con eso tenemos el siguiente sistema:





El volumen que ocupa el fluido en el lecho es todo lo que no ha utilizado el sólido, es decir:

$$V_f = \epsilon A \Delta z$$

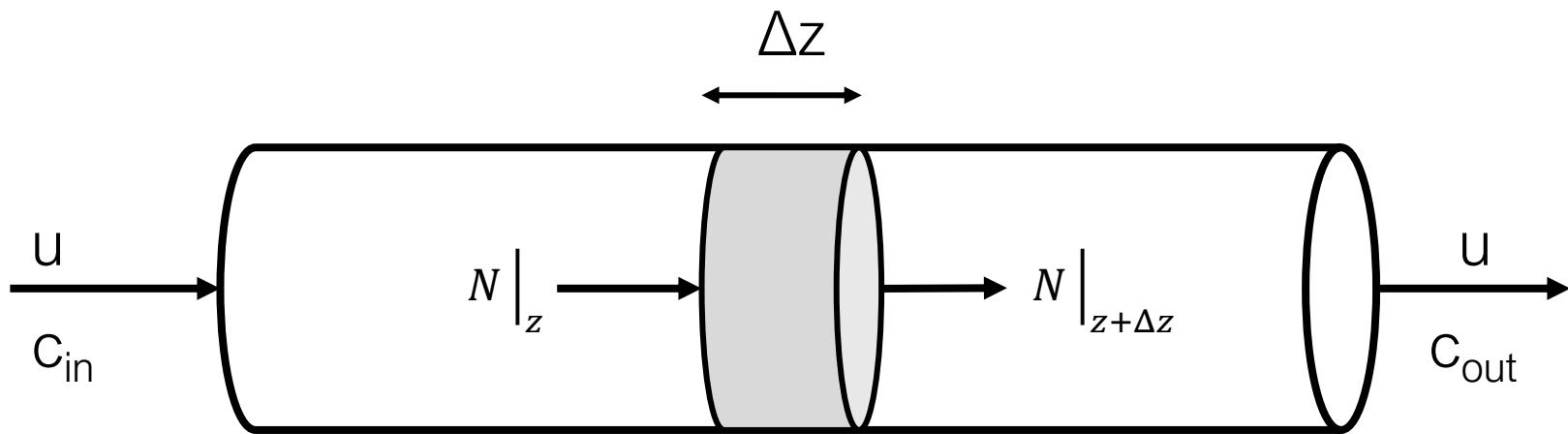
Donde:

V_f = El volumen que ocupa el fluido en el volumen de largo Δz

ϵ = Fracción de espacio vacío en el lecho

A = Área transversal al flujo que pasa por el lecho

Con esta definición de volumen de líquido, tenemos que el volumen de sólido en el mismo volumen de control es ($V_s = (1 - \epsilon) A \Delta z$)



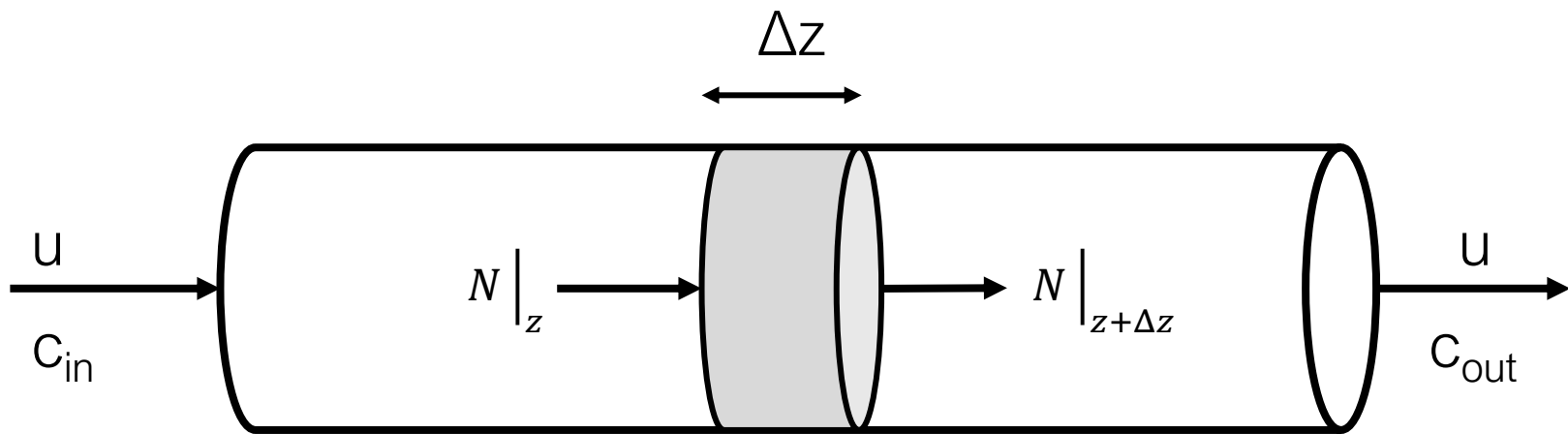
Con estas definiciones podemos hacer el balance diferencial de soluto en la fase fluida del sistema:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon A \Delta z c) = \epsilon A N \Big|_z - \epsilon A N \Big|_{z+\Delta z} - (1 - \epsilon) A \Delta z \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$$

Donde:

$N|_z, N|_{z+\Delta z}$ = Flujo de soluto que ingresa y sale del volumen de control, respectivamente.

\bar{q} = Cantidad promedio de soluto adsorbida por el adsorbente por unidad de masa



Con estas definiciones podemos hacer el balance diferencial de soluto en la fase fluida del sistema:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon A \Delta z c) = \epsilon A N_i \Big|_z - \epsilon A N_i \Big|_{z+\Delta z} - (1 - \epsilon) A \Delta z \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$$

↙

Variación de soluto
en el tiempo en el
fluido

↙

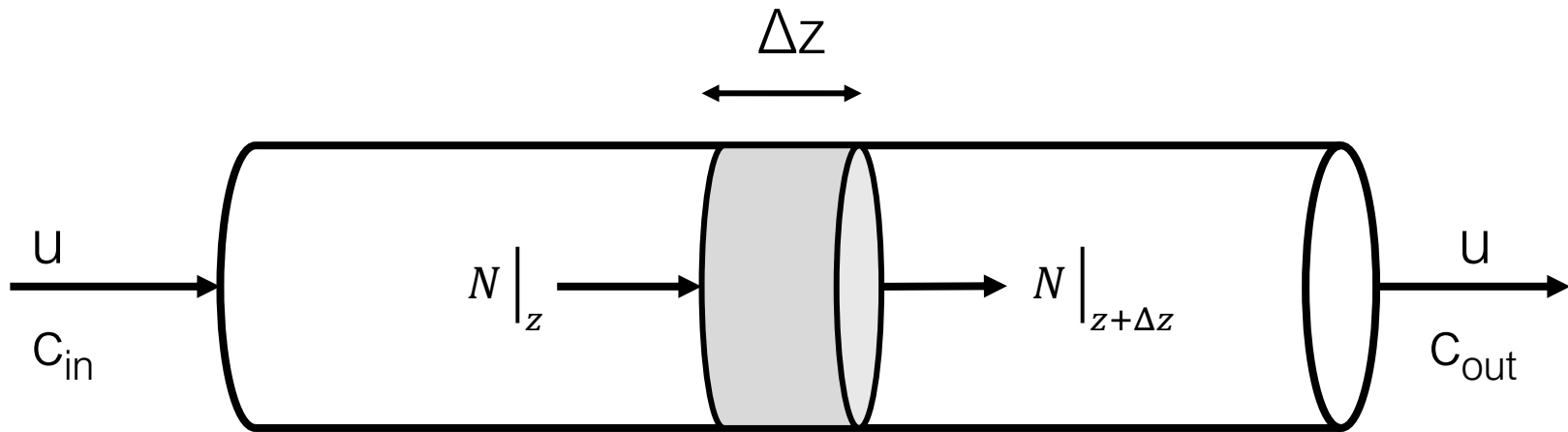
Razón de
masa de
solute que
ingresa

↙

Razón de
masa de
solute que
sale

↙

Masa de soluto que
fue adsorbida por el
sólido

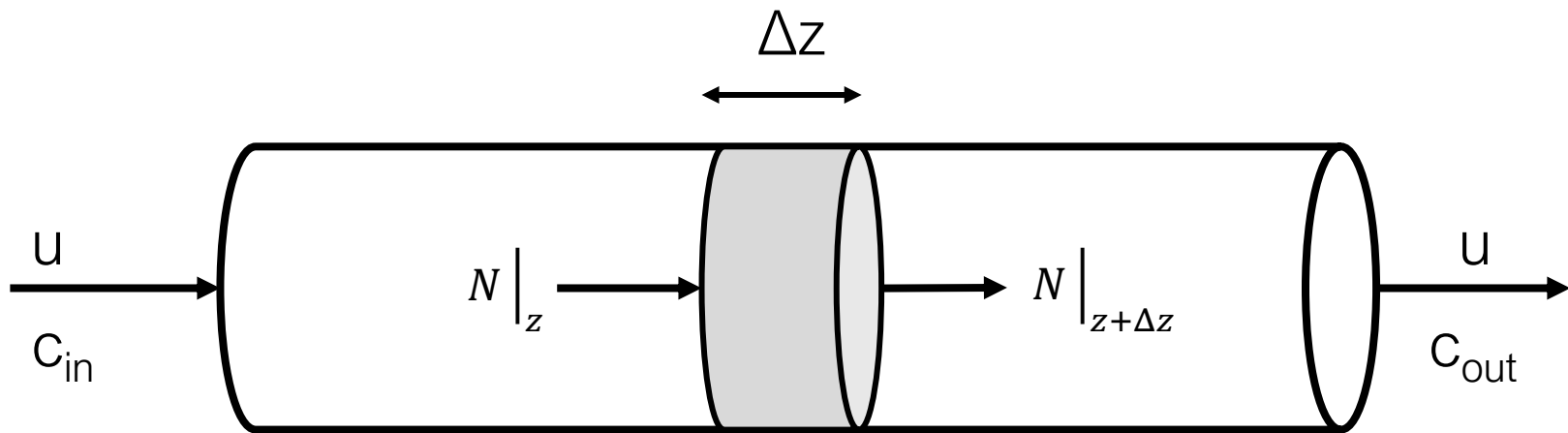


Ahora si asumimos que el término $(\epsilon A \Delta z)$ no cambia con el tiempo, podemos extraer el término de la deriva y con ello podemos dividir por dicho término y tender $\Delta z \rightarrow 0$, obteniendo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial N}{\partial z} - \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$$

Pero sabemos que debido al movimiento del fluido existe transferencia de masa por convección y por diferencia de concentración existe transferencia de masa por difusión, por lo tanto:

$$\frac{\partial N}{\partial z} = \overset{\text{Convección}}{u \frac{\partial c}{\partial z}} - \underset{\text{Difusión}}{D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}}$$



Con ello, la ecuación diferencia parcial del sistema (PDE) es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \left(u \frac{\partial c}{\partial z} - D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$$

Reordenando, obtenemos que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

Como se puede observar, esta ecuación no es simple de resolver debido a que necesitamos conocer el término de D_{eff} , conocer como varía \bar{q} en el tiempo considerando la **forma geométrica de la partícula sólida y la isoterma de adsorción** y **resolver una PDE** que se tendría que resolver por método de elementos finitos (FEM) o volúmenes finitos, por ejemplo

Para resolver esta ecuación de manera analítica hay que tratar de hacer simplificaciones de esta ecuación, estas simplificaciones son las siguientes:

1. Se puede considerar despreciable el término de difusión en comparación a los demás términos de transferencia de masa
$$\left(D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \approx 0 \right)$$
2. Se puede implementar un modelo de fuerza motriz para considerar el término de $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$

Las dos formas más comunes de considerar el término $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ son:

- Modelo Lineal o de Primer Orden
- Modelo de Segundo Orden

Modelo Lineal o de Primer Orden

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q^* - \bar{q})$$

donde k es el coeficiente global de transferencia, q^* es la cantidad de soluto en el adsorbente en equilibrio con el soluto en el fluido

Modelo de Segundo Orden

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q^* - \bar{q})^2$$

donde k es el coeficiente global de transferencia, q^* es la cantidad de soluto en el adsorbente en equilibrio con el soluto en el fluido

Solución Aproximada de Klinkenberg

Klinkenberg demostró que si de la ecuación diferencial parcial del lecho fijo, se asumía dispersión axial despreciable, un modelo lineal para la variación de \bar{q} y una isoterma lineal ($q = K_a c$), podíamos obtener la siguiente solución aproximada:

$$\frac{c}{c_{in}} \approx \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right]$$

Donde:

$$\xi = \frac{kK_a z}{u} \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \quad \text{Distancia adimensional}$$

$$\tau = k \left(t - \frac{z}{u} \right) \quad \text{Tiempo adimensional corregido}$$

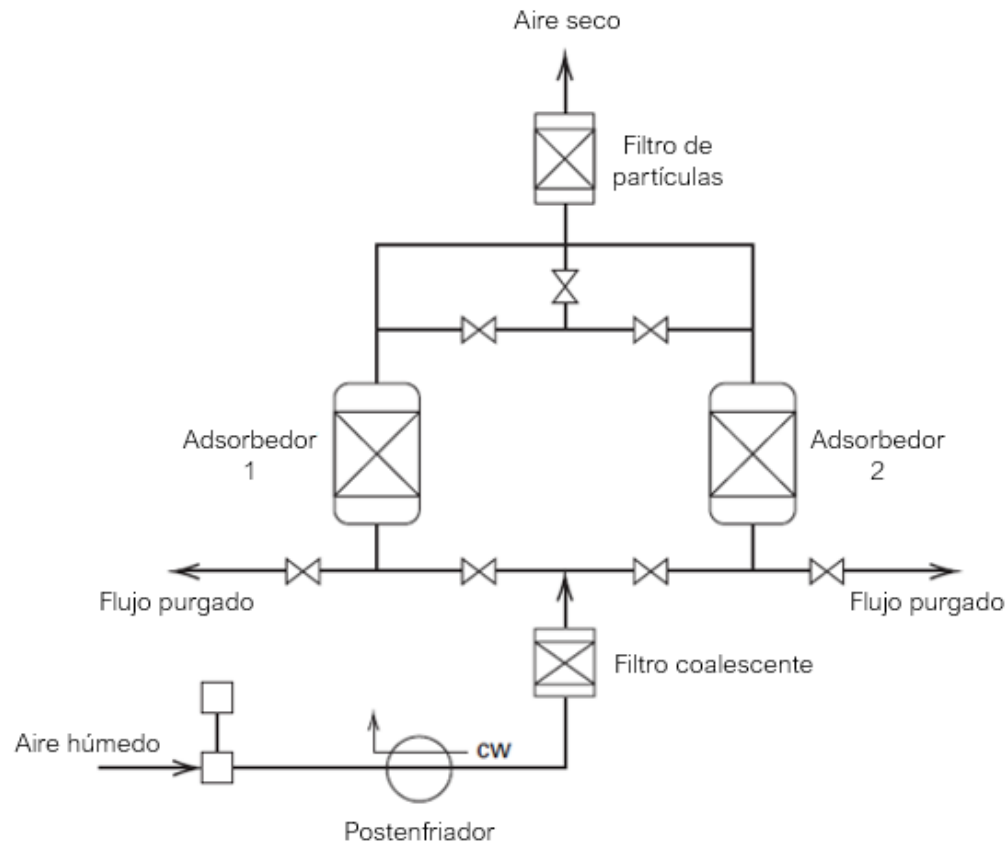
Y la función de error (erf) es igual a:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \quad y \quad \operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$$

Procesos de Regeneración del Lecho

En los equipos de lechos fijos o continuos es muy común querer reutilizar el adsorbente de los equipos, con el fin de aprovechar al máximos el sólido poroso.

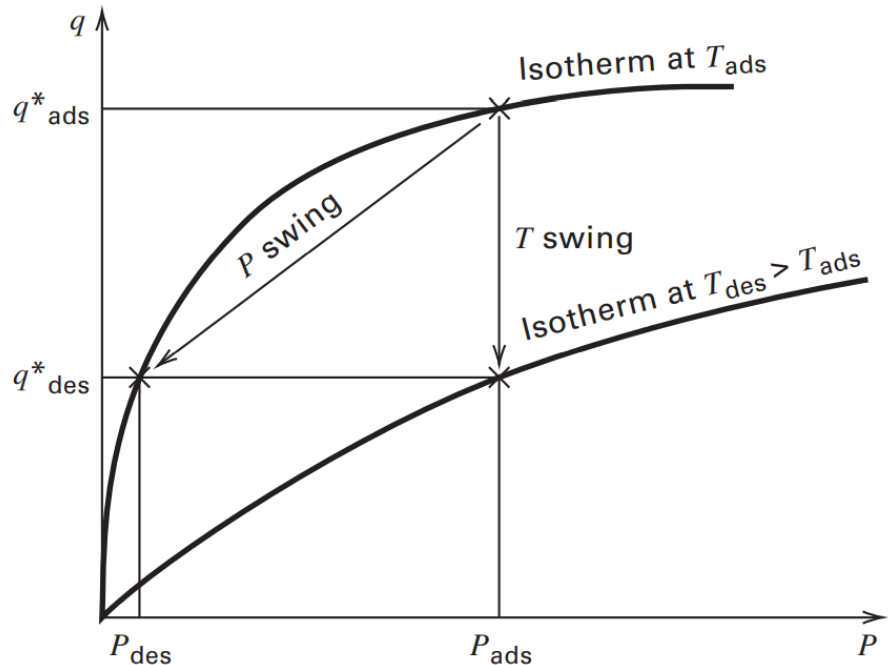
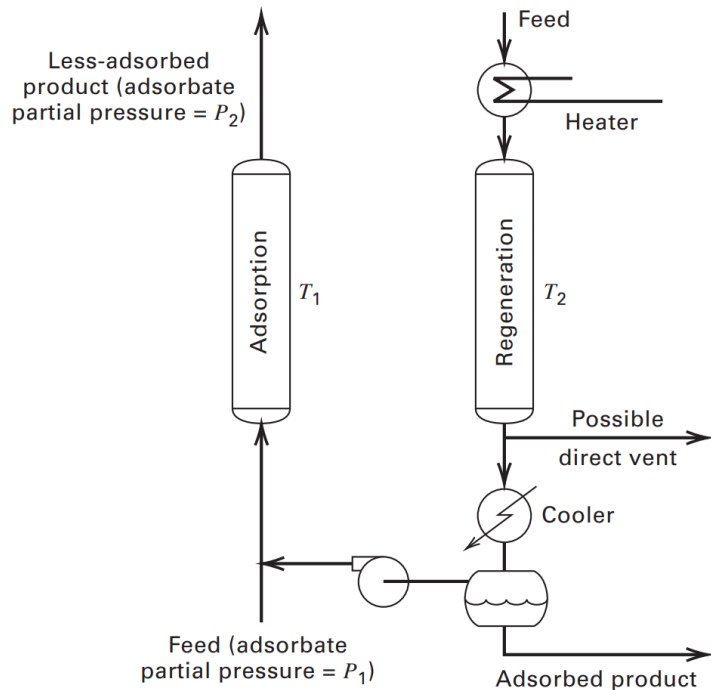
En el caso de los lechos fijos una configuración habitual es tener pares de equipos de adsorción y hacerlos trabajar en un ciclo de adsorción y desorción:



Regeneración del Lecho por cambios de Temperatura

Cuando se regenera el lecho por un proceso térmico se denomina proceso de adsorción por cambios de temperatura (Thermal (temperature)-swing-adsorption (TSA)).

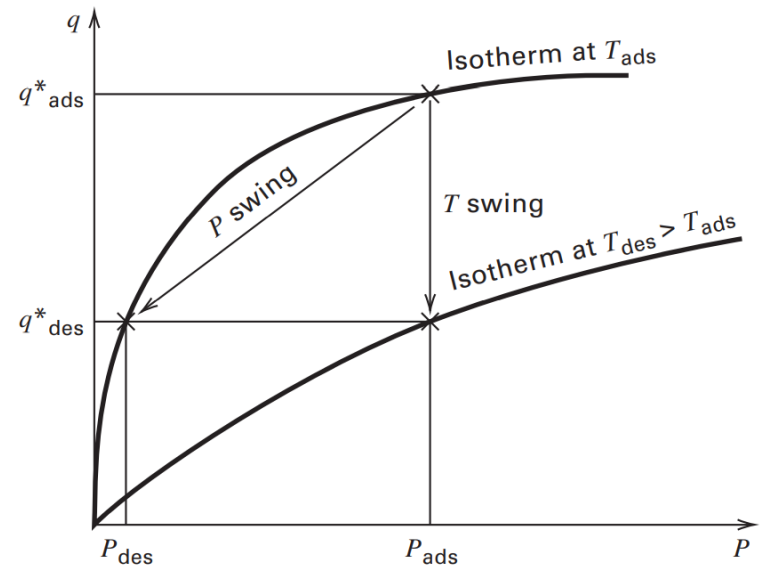
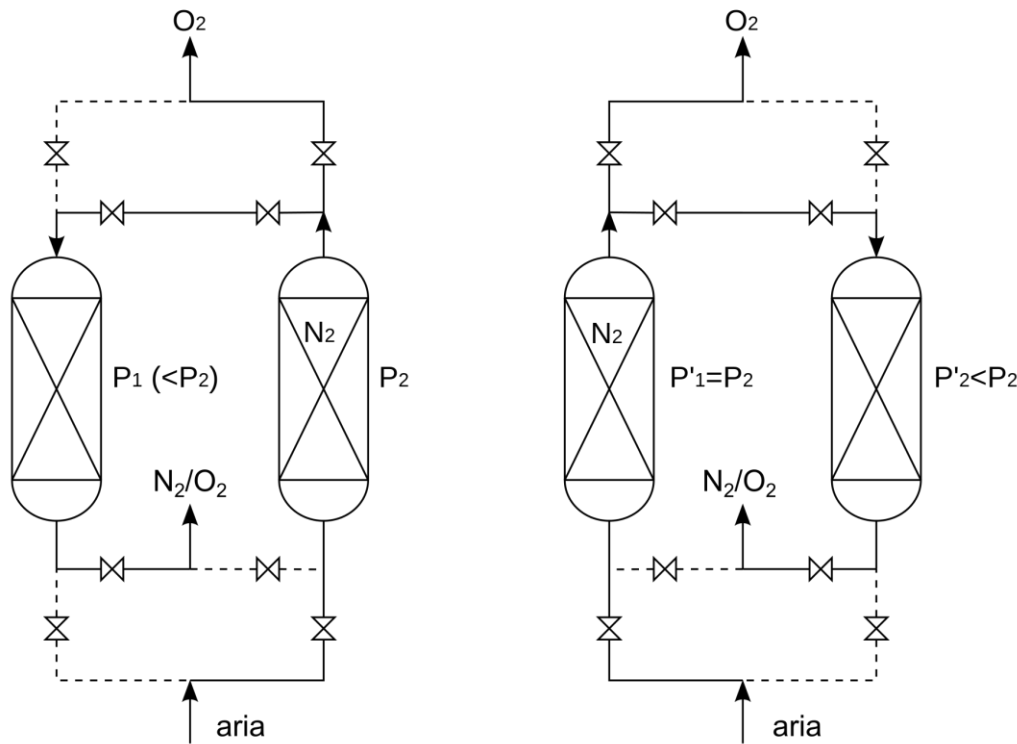
En este proceso el adsorbente es recuperado mediante una desorción que ocurre a una mayor temperatura que la utilizada en el proceso de adsorción. Es decir nos aprovechamos que el proceso de **desorción es endotérmico**.



Regeneración del Lecho por cambios de Presión

Cuando se regenera el lecho por un proceso de variación en la presión se denomina proceso de adsorción por cambios de presión (pressure-swing-adsorption (PSA)).

En este proceso el adsorbente es recuperado mediante una desorción que ocurre a una presión menor que la utilizada en el proceso de adsorción. Generalmente, la desorción se realiza a presión atmosférica y la adsorción a altas presiones



Conceptos Revisados en la Clase

- Entender el concepto de punto de ruptura y curva de avance en un lecho fijo
- Comprender el balance de materia en un lecho fijo no ideal
- Conocer los métodos de recuperación de lechos más comunes en la industria

Equipos de Adsorción – Parte II

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

27 de Mayo de 2021

