

# Equipos de Adsorción – Parte I

## IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

25 de Mayo de 2021



# Relación de Equilibrio: Isoterma de Adsorción

Si el adsorbente y el adsorbato están en contacto por un tiempo suficientemente largo, se establecerá un **equilibrio** entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la cantidad de adsorbato en solución.

Esta relación de equilibrio está descrita por **isotermas** y la definen los siguientes términos:

- $q_e$  = Masa de material adsorbido (en equilibrio) por masa de adsorbente
- $C_e$  = Concentración de equilibrio en solución cuando la cantidad adsorbida es igual a  $q_e$

Las relaciones  $q_e/C_e$  dependen del tipo de adsorción que ocurre, por ejemplo, multicapa, monocapa, química, física, etc.

# Relación de Equilibrio: Isoterma Lineal

A concentraciones muy bajas, las moléculas adsorbidas están **muy espaciadas** sobre la superficie del adsorbente, de modo que una molécula **no tiene influencia sobre otra**. Con ello, es razonable suponer que la concentración en una fase es proporcional a la concentración en la otra:

$$q_e = K_a C_e = K_a P^e$$

Donde:

$q_e$  = Es cantidad de soluto en el adsorbente por masa de adsorbente (masa de soluto/masa de adsorbente)

$K_a$  = Constante Empírica del modelo (parámetro de ajuste)

$C_e$  = Concentración del soluto en la fase fluida que está en equilibrio con  $q_e$

$P^e$  = Presión del soluto en la fase fluida que está en equilibrio con  $q_e$

# Relación de Equilibrio: Isoterma de Langmuir

A concentraciones altas de soluto en la solución, existe un proceso de **adsorción y desorción** del soluto debido a que la **adsorción de una nueva molécula es obstaculizada** por la falta de espacio en la superficie del absorbedor.

Si suponemos que la adsorción ocurre en **una sola capa** y la tasa de adsorción y desorción son iguales y están en un equilibrio, tenemos que la isoterma del sistema es:

$$q_e = \frac{K Q_a^o C_e}{1 + K C_e} = \frac{K Q_a^o P^e}{1 + K P^e}$$

Donde:

$Q_a^o$  = Capacidad de adsorción máxima de adsorbato en una capa (g soluto/g adsorbente)

$K$  = Parámetro empírico (L/mg)

# Relación de Equilibrio: Isoterma BET

Modelo mas generalizado, que asume una cubierta multicapa de adsorbato, donde la isoterma de Langmuir aplica a cada capa, y no existe migración de adsorbato entre capas. Además, asume que existe una energía de adsorción igual para cada capa, excepto para la primera:

$$q_e = \frac{K_B C_e Q_a^o}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (K_B - 1) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

Donde:

$C_s$  = Concentración de saturación (limite de solubilidad) del soluto (mg/L) en la solución

$K_B$  = Parámetro relacionado con la intensidad de enlace para todas las capas

Nota: cuando  $C_e \ll C_s$  y  $K_B \gg 1$  y  $K = K_B/C_s$  la isoterma de BET se acerca a la isoterma de Langmuir

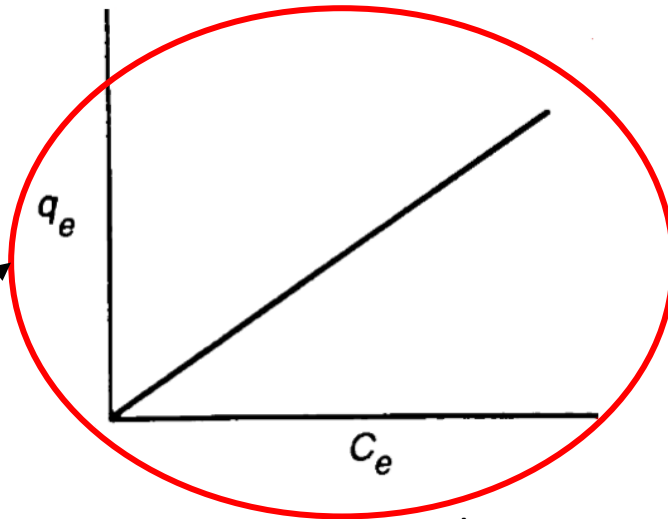
# Relación de Equilibrio: Isoterma de Freundlich

Con el fin de flexibiliza el modelo de la isoterma lineal, Freundlich en 1926 considera la energía de adsorción de la superficie ( $K_F$ ) y la concentración de soluto es una función con respecto a la cantidad de soluto adsorbida por la superficie sólida. Con ello, la isoterma propuesta por Freundlich es igual a:

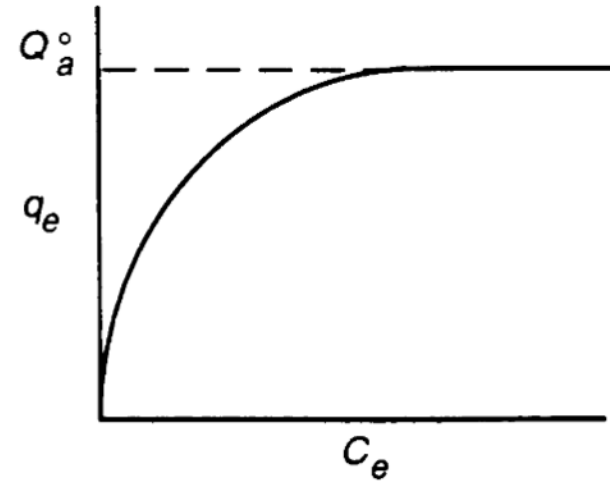
$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde  $n$  y  $K_F$  son constantes específicas del sistema

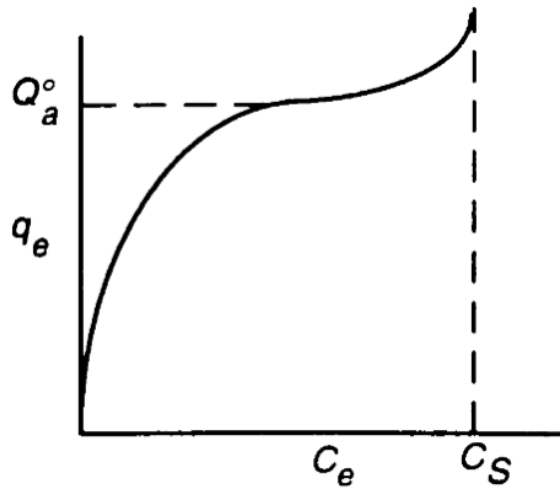
# Relación de Equilibrio: Isoterma de Adsorción



Isoterma Lineal

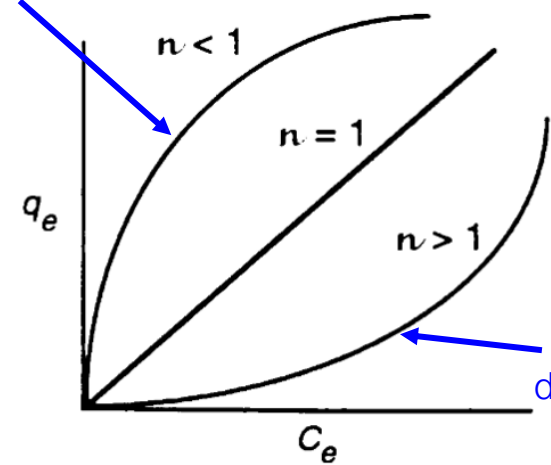


Isoterma Langmuir



Isoterma BET

Isoterma favorable

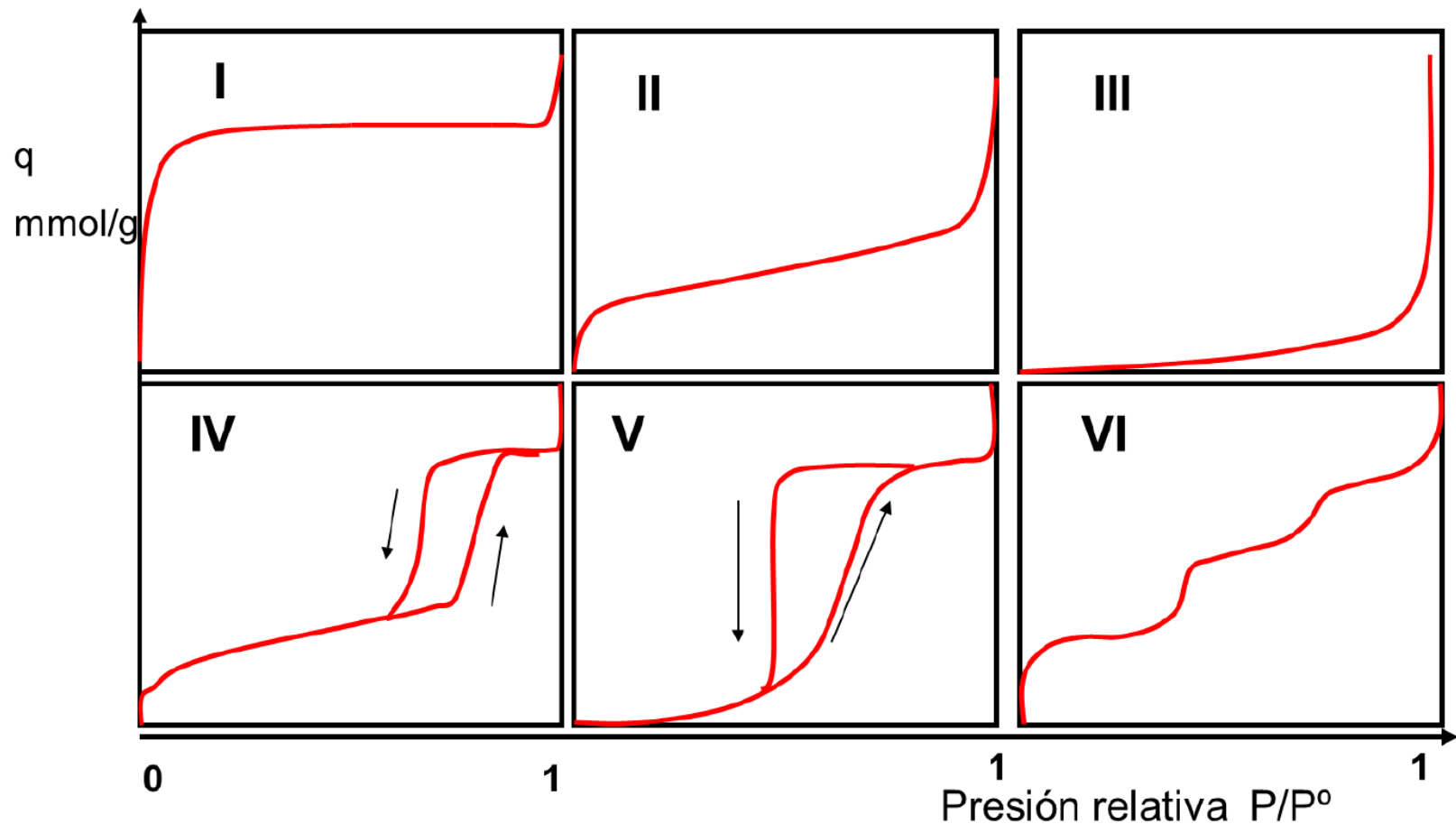


Isoterma desfavorable

Isoterma Freundlich

# Isoterma de Adsorción: Clasificación

La IUPAC a lo largo de los años ha ido clasificando los tipos de isotermas que se pueden obtener en base a las curvas de adsorción de los materiales, y generalmente estas curvas están en términos de  $q_e$  vs  $P/P^0$





# Isoterma de Adsorción: Clasificación

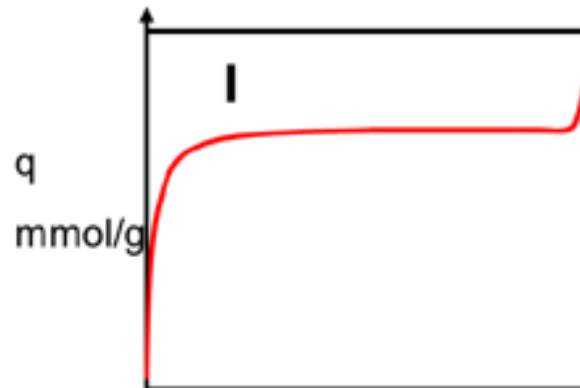
Con ello los tipos de isothermas son:

**Isoterma tipo I** : Es característica de procesos en los que se produce el llenado de microporos.

Se observa que el proceso de adsorción tiene lugar de manera muy importante a bajos valores de presiones relativas y una vez llenados los microporos con el adsorbato, la cantidad adsorbida es constante.

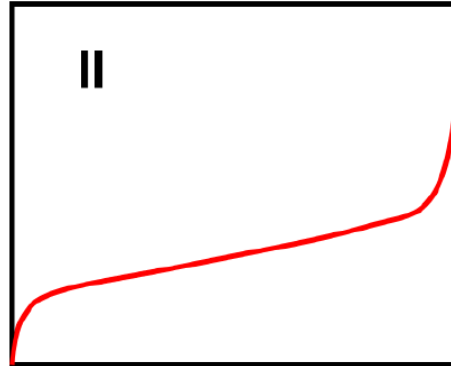
Este tipo de isoterma la presentan aquellos materiales que son principalmente microporosos, como las zeolitas y los carbones activados.

Este tipo de isoterma se ajustan muy bien al modelo de adsorción de Langmuir.

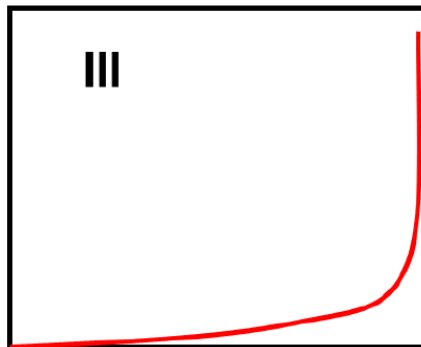


# Isoterma de Adsorción: Clasificación

**Isoterma tipo II:** Es característica de la adsorción sobre sólidos no porosos o macroporoso, en los que la formación de una multicapa de espesor infinito a presiones relativas altas no está impedida.



**Isoterma tipo III:** Es características de sistemas con una interacción adsorbato-adsorbente muy débil. Es necesario aumentar la presión relativa hasta un cierto valor para que se produzca adsorción en una cantidad apreciable.

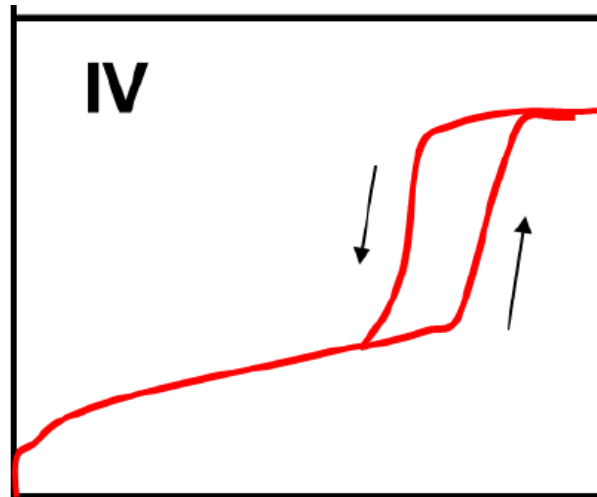


# Isoterma de Adsorción: Clasificación

**Isoterma tipo IV:** Esta isoterma se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis, demostrando que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos.

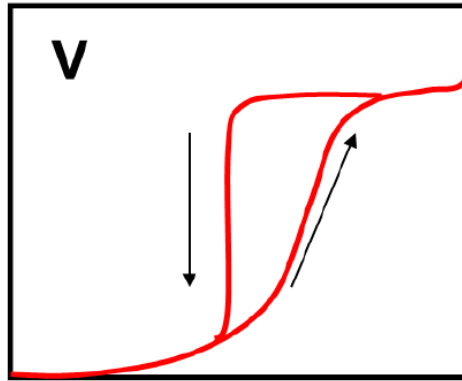
En su etapa inicial esta isoterma es similar a la isoterma II, pero a presiones medias se inicia un nuevo proceso de adsorción correspondiente a la condensación capilar en los mesoporos del material.

Mediante un tratamiento adecuado y utilizando la ecuación de Kelvin es posible obtener información de la distribución de tamaño de poros. Además las diferentes formas de los ciclos de histéresis también se relacionan con las formas de los poros.

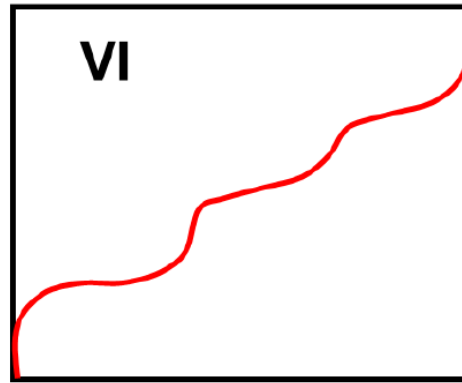


# Isoterma de Adsorción: Clasificación

**Isoterma tipo V:** Como en el caso de la isoterma tipo III, esto es indicativo de interacciones débiles adsorbente-adsorbato. Presenta ciclo de histéresis, asociado también al llenado y vaciados de mesoporos.



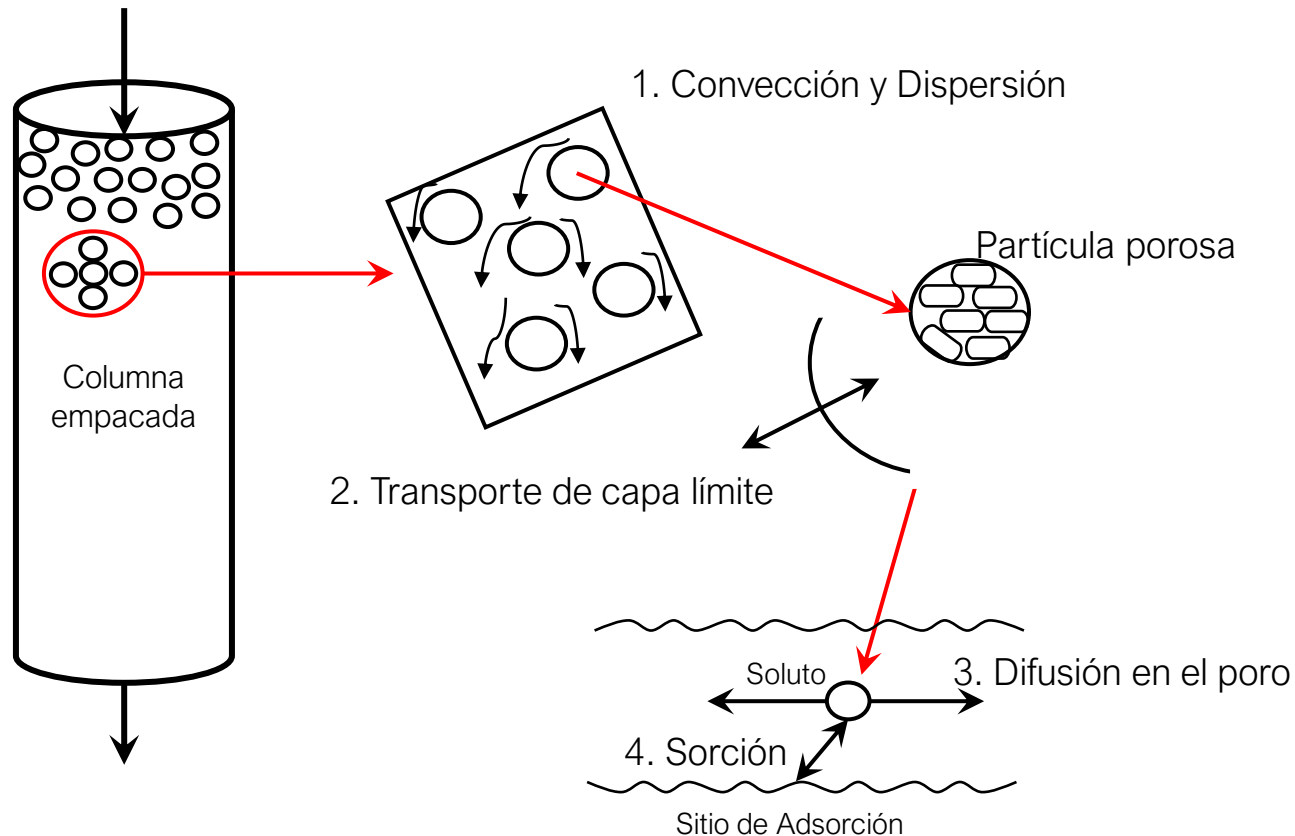
**Isoterma tipo VI:** Adsorción de capa por capa sobre la superficie uniforme, aunque también se observa en sistemas uniformes, en los que se produce algún cambio de densidad o de empaquetamiento en la fase adsorbida a un determinado valor de presión relativa.



# Consideraciones para la transferencia de masa

En la adsorción, para analizar la transferencia de masa hay que tener ciertas consideraciones.

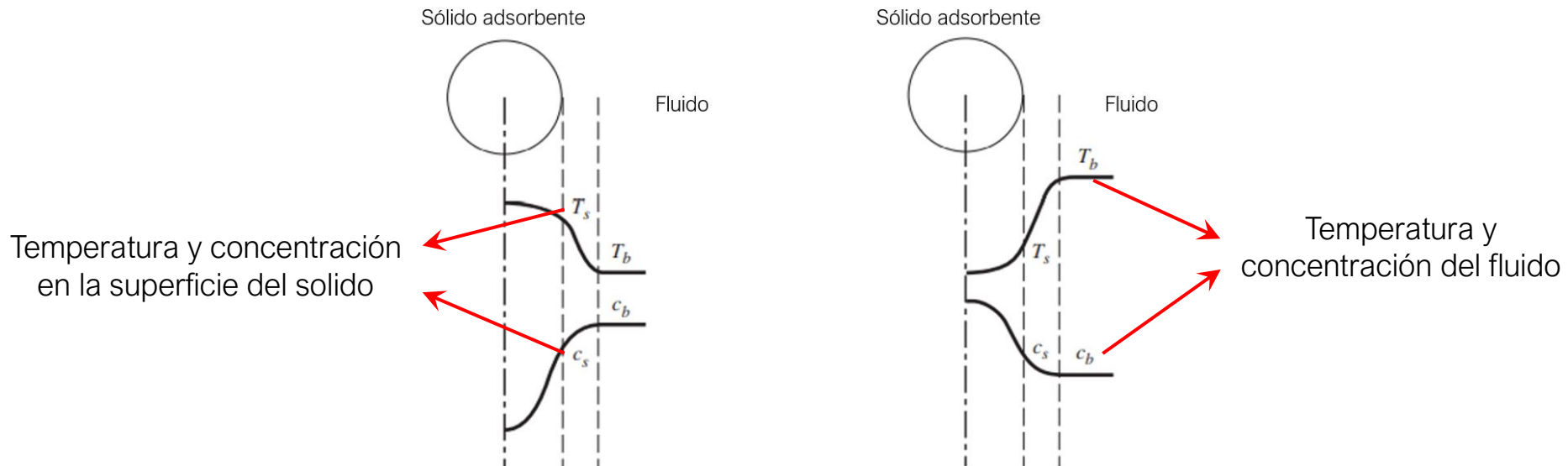
Por ejemplo, si revisamos un lecho empacado cualquiera, es posible identificar 4 procesos que limitan la transferencia de masa.



# Consideraciones para la transferencia de masa

Los 4 procesos limitantes son:

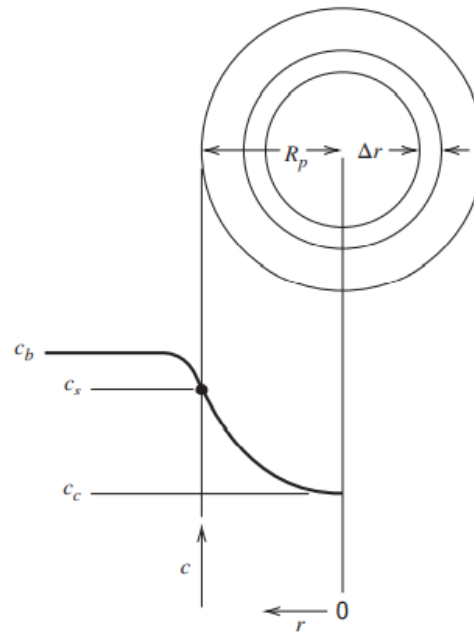
1. El soluto viaja por la columna empacada debido al movimiento del fluido y debido a este movimiento ocurre transferencia de masa por **convección** y debido a la diferencia de concentración en diferentes puntos existe una transferencia por **difusión**.
2. El soluto se transfiere desde el seno del fluido a la superficie más externa del sólido adsorbente mediante una transferencia externa de masa (fenómeno de **interfase**)



# Consideraciones para la transferencia de masa

Los 4 procesos limitantes son:

3. El soluto difunde dentro de la red de poros que tiene el adsorbente y con ello el soluto se mueve a la zona más interna de la estructura porosa mediante la transferencia interna de masa (fenómeno de **intrafase**)



4. El soluto es adsorbido en la superficie interna del adsorbente

# Diferencia entre Quimisorción y Fisisorción

Con estos 4 procesos limitantes es posible distinguir 2 tipos de procesos de adsorción:

- Quimisorción: Esta clase de adsorción genera nuevos enlaces cambiando la estructura de la superficie del sólido y el soluto. Por lo tanto, ocurren reacciones químicas entre el soluto y el adsorbente.
- Fisisorción: En esta adsorción, la fuerza principal que une la superficie con el soluto son interacciones de Van der Waals. Por lo tanto, no hay cambios de estructura en el adsorbente y el soluto. Con esta situación, esta adsorción solo depende de cuántas colisiones existen entre el soluto y la superficie y la orientación del soluto al momento de colisionar.

Cuando estudiamos catálisis heterogénea buscamos que ocurra una Quimisorción y que la etapa que domine sea la reacción química (Proceso limitante es el 4<sup>to</sup>)

En los procesos de separación de compuestos, buscamos, en general, una Fisisorción ya que solo queremos “secuestrar” el soluto. Nos vamos a centrar en estos procesos

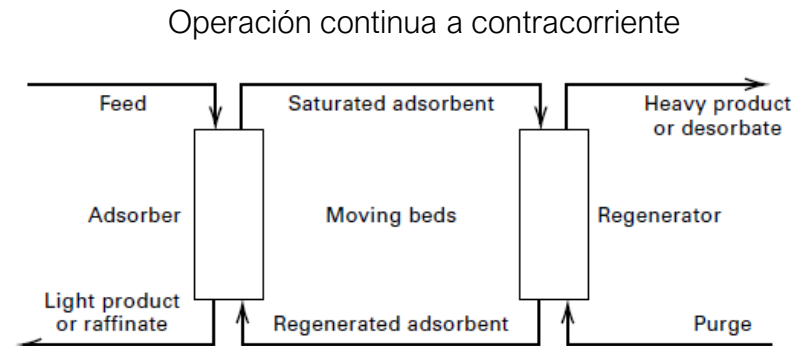
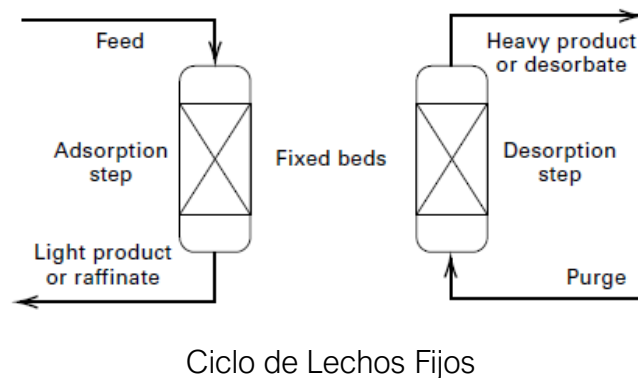
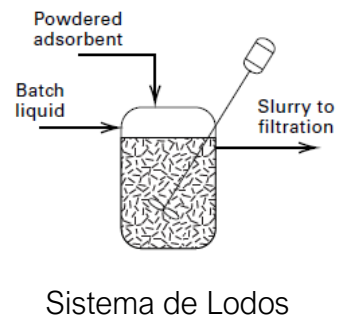


# Equipos de Adsorción

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

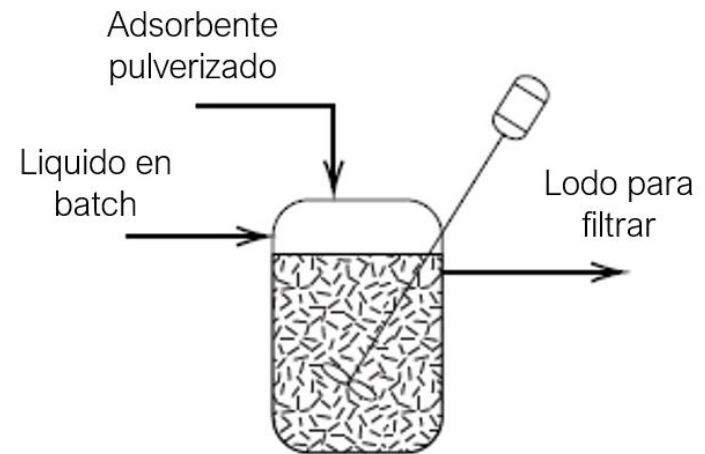
Al pulverizarse, el sólido se deja con un diámetro de partícula menor a 1 mm. Debido a este tamaño de partículas, la resistencia interna a la transferencia de masa (fenómeno de intrafase) es pequeña.

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

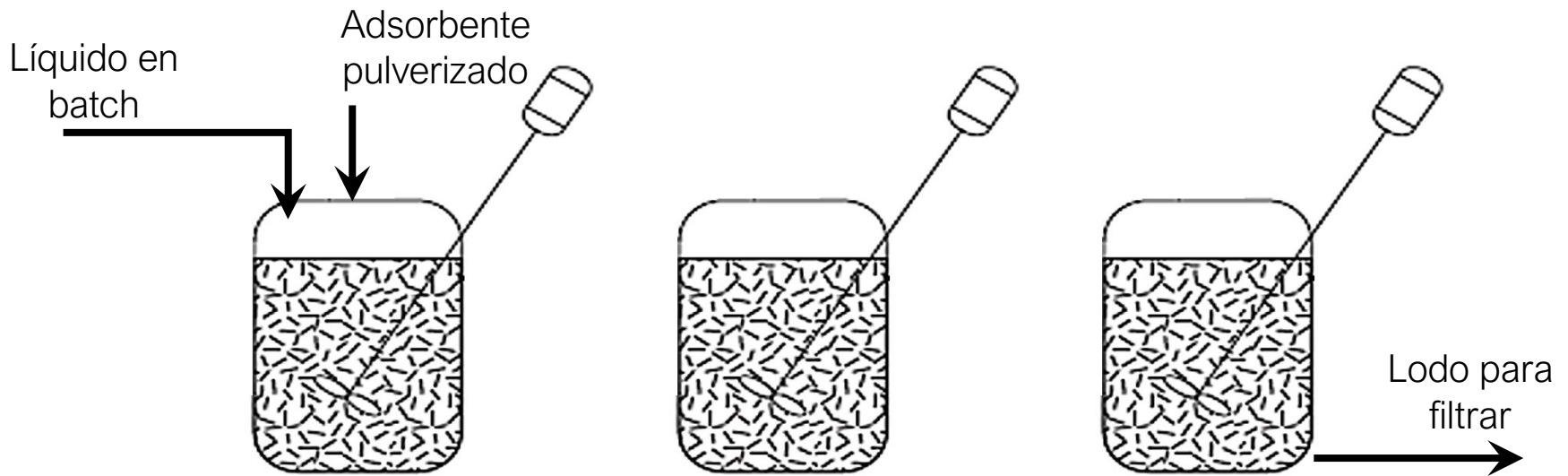
En estos sistemas los modos o formas de configurar el equipos más utilizados son:

- 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).

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Batch



Con esta configuración y considerando que el volumen de control es constante, tenemos que la tasa de adsorción de soluto al estar controlada por la transferencia externa de masa, nos permite decir que la variación de soluto en el tiempo es:

$$-\frac{dc}{dt} = k_c a (c - C_e)$$

Donde  $c$  es la concentración de soluto en el líquido,  $C_e$  es la concentración de soluto en equilibrio con el soluto en el sólido ( $q_e$ ),  $k_c$  es el coeficiente de transferencia externa de masa en la fase líquida.  $a$  es el área superficial externa del adsorbente por unidad de volumen de líquido.

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Batch

¿Qué hacemos para encontrar  $C_e$ ?

Para hacerlo necesitamos saber como va ocurriendo la variación de  $q_e$  en el tiempo, para ello, nos tenemos que apoyar en el balance de materia en cualquier momento del tiempo en el equipo:

$$c_{in}Q + q_{in}S = cQ + q_eS$$

Donde:

$Q$  = Es el volumen de líquido, generalmente, se supone que constante ya que se utiliza para sistemas diluidos

$S$  = Masa de adsorbente.

$c_{in}$  = Es la concentración del soluto en el líquido

$q_{in}$ ,  $q_e$  = Cantidad de soluto en el sólido al inicio y en equilibrio por unidad de masa de adsorbente, respectivamente

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Batch

¿Qué hacemos para encontrar  $C_e$ ?

Para hacerlo necesitamos saber como va ocurriendo la variación de  $q_e$  en el tiempo, para ello, nos tenemos que apoyar en el balance de materia en cualquier momento del tiempo en el equipo:

$$c_{in}Q + q_{in}S = cQ + q_eS$$

Ahora consideramos, que al inicio el sólido está libre de soluto, entonces el balance es:

$$c_{in}Q = cQ + q_eS$$

Ahora tenemos que hacer uso de la isoterma del sistema para poder obtener una relación entre  $q_e$  y  $C_e$ . Por ejemplo, si asumimos una isoterma lineal:

$$q_e = K_a C_e$$

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Batch

Volviendo a la ecuación de balance de materia en cualquier momento del tiempo:

$$c_{in}Q = cQ + q_e S$$

$$c_{in}Q = cQ + (K_a C_e)S$$

Si hacemos un reordenamiento y despejamos  $C_e$ :

$$C_e = \frac{c_{in}Q - cQ}{K_a S}$$

Ahora contamos con una función  $C_e = f\{c\}$ , y por tanto podemos volver a la variación de soluto en el líquido:

$$-\frac{dc}{dt} = k_c a (c - C_e)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_c a \left( c - \left[ \frac{c_{in}Q - cQ}{K_a S} \right] \right)$$

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Batch

Si integramos la ecuación anterior:

$$\int_{c_{in}}^c \left( c - \left[ \frac{c_{in}Q - cQ}{K_a S} \right] \right)^{-1} dc = \int_{t_{in}}^t -k_c a dt$$

Obtenemos que:

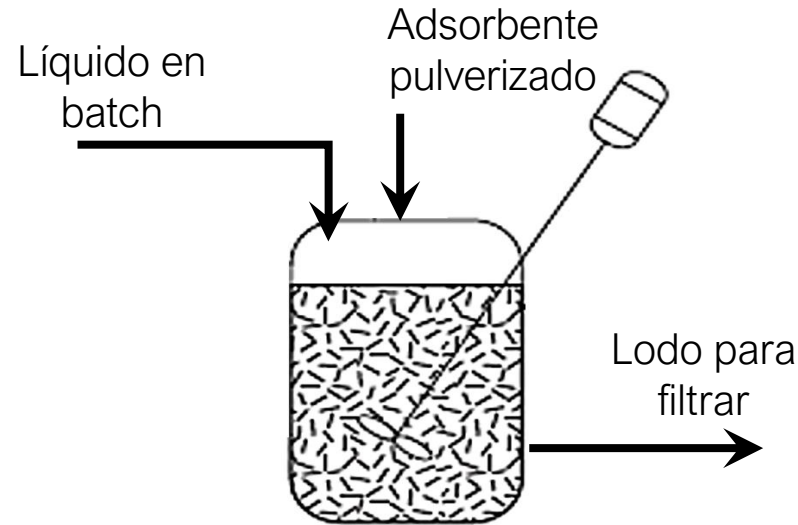
$$c = \frac{c_{in}}{\left( 1 + \frac{Q}{K_a S} \right)} \left[ \exp \left( -k_c a \left[ 1 + \frac{Q}{K_a S} \right] t \right) + \frac{Q}{K_a S} \right]$$

En esta ecuación, tenemos que si hacemos tender el tiempo a infinito ( $t \rightarrow \infty$ ), obtenemos que:

$$c = \frac{c_{in}}{\left( 1 + \frac{Q}{K_a S} \right)} \left( \frac{Q}{K_a S} \right)$$



# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Continuo



En este sistema, como el líquido y el sólido se añaden y se retiran del sistema, la variación de soluto en el líquido en **estado estacionario** considerando la transferencia externa de masa es el proceso controlante es:

$$0 = \frac{c_{in} - c_{out}}{t_{residencia}} - k_c a (c_{out} - C_e)$$

$$\frac{c_{in} - c_{out}}{t_{residencia}} = k_c a (c_{out} - C_e)$$

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Continuo

Si hacemos un reordenamiento de la ecuación de variación de soluto en el líquido:

$$c_{out} = \frac{c_{in} + k_c a t_{residencia} C_e}{1 + k_c a t_{residencia}}$$

Igual que ocurría en el modo batch, necesitamos una relación para  $C_e$ . Para ello hacemos el balance de soluto en el equipo:

$$c_{in}Q + q_{in}S = c_{out}Q + q_{out}S$$

Ahora los términos  $Q$  y  $S$  son flujos de líquido y sólido.

Si consideramos que el adsorbente no tiene soluto al inicio ( $q_{in} = 0$ ), entonces:

$$c_{in}Q = c_{out}Q + q_{out}S$$

Como este equipo llegó al estado estacionario, podemos considerar que  $q_{out}$  está en equilibrio con  $C_e$  y la relación viene dada por la isoterma del sistema.

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Continuo

Ahora si asumimos que el sistema tiene una isoterma lineal:

$$q_{out} = K_a C_e$$

Y si combinamos esta ecuación de isoterma con la ecuación de balance:

$$c_{in}Q = c_{out}Q + (K_a C_e)S$$

$$C_e = \frac{c_{in}Q - c_{out}Q}{K_a S}$$

Y si volvemos a la ecuación de variación de soluto en el tiempo:

$$\frac{c_{in} - c_{out}}{t_{residencia}} = k_c a \left( c_{out} - \left[ \frac{c_{in}Q - c_{out}Q}{K_a S} \right] \right)$$

$$c_{out} = c_{in} \left( \frac{\left( 1 + k_c a t_{residencia} \frac{Q}{K_a S} \right)}{1 + k_c a t_{residencia} + k_c a t_{residencia} \frac{Q}{K_a S}} \right)$$

# Sistema de Lodos o Filtración por Contacto – Modo Continuo

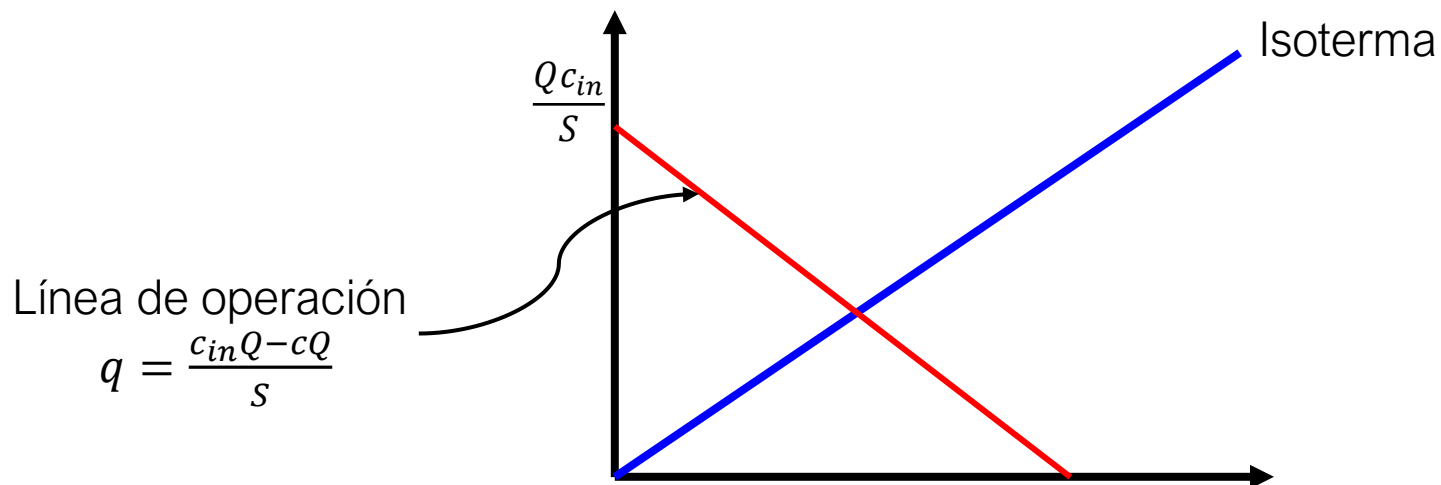
Adicionalmente, en este sistema podemos obtener que utilizando el balance de materia obtenemos una relación de  $q_{out}$ :

$$q_{out} = \frac{c_{in}Q - c_{out}Q}{S}$$

Y si lo hacemos más general, tenemos que la ecuación es:

$$q = \frac{c_{in}Q - cQ}{S}$$

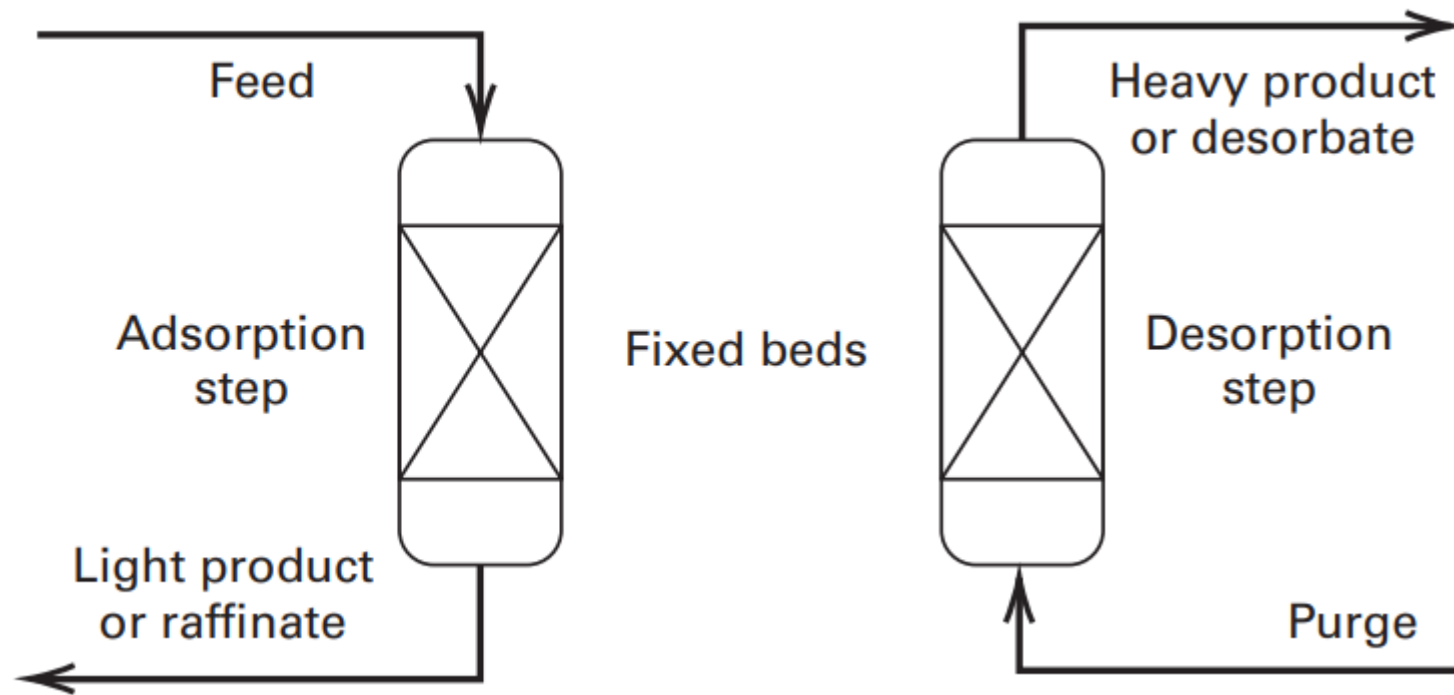
Esta ecuación gráficamente se ve:



# 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.

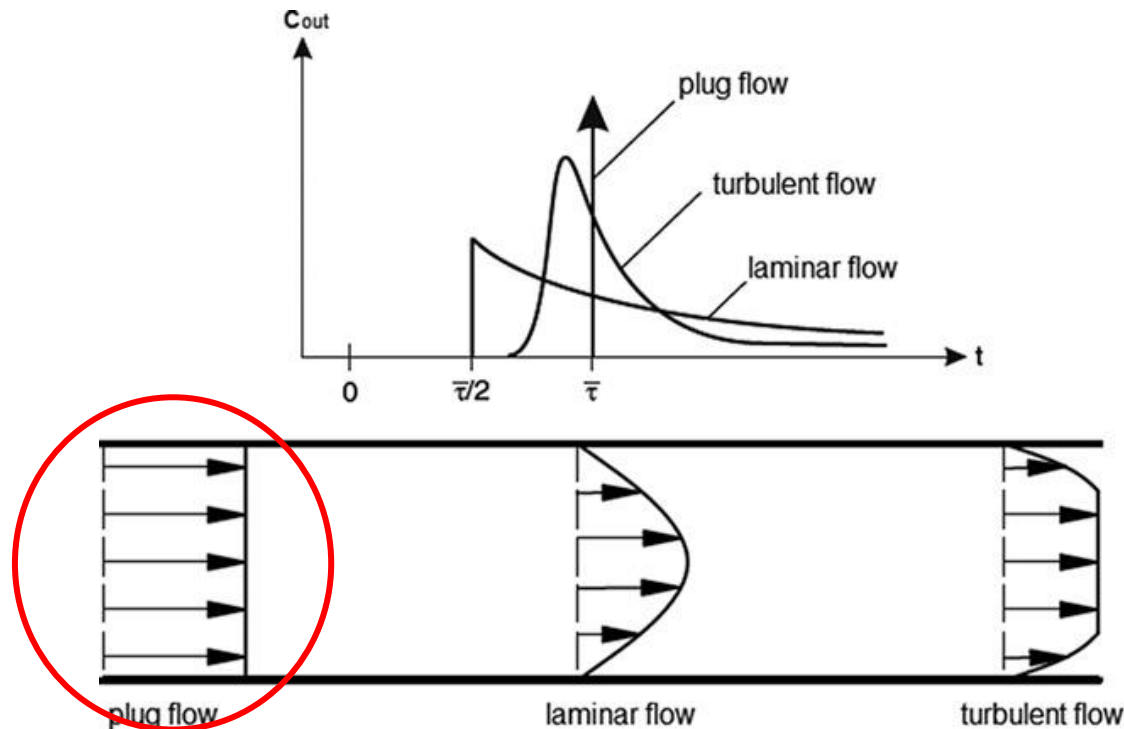


# Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

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).

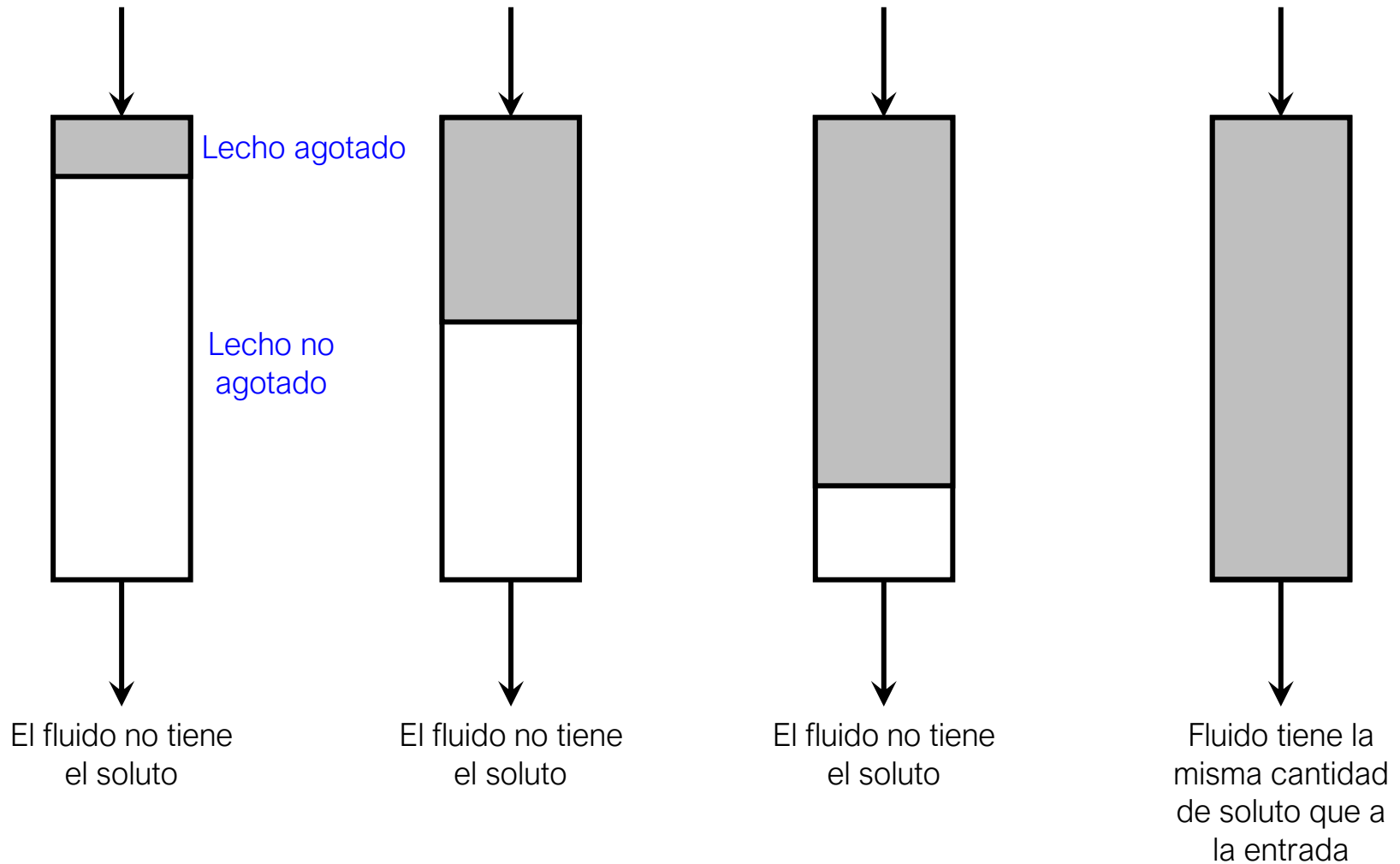
En este sistema, en el caso ideal, podemos asumir lo siguiente:

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:

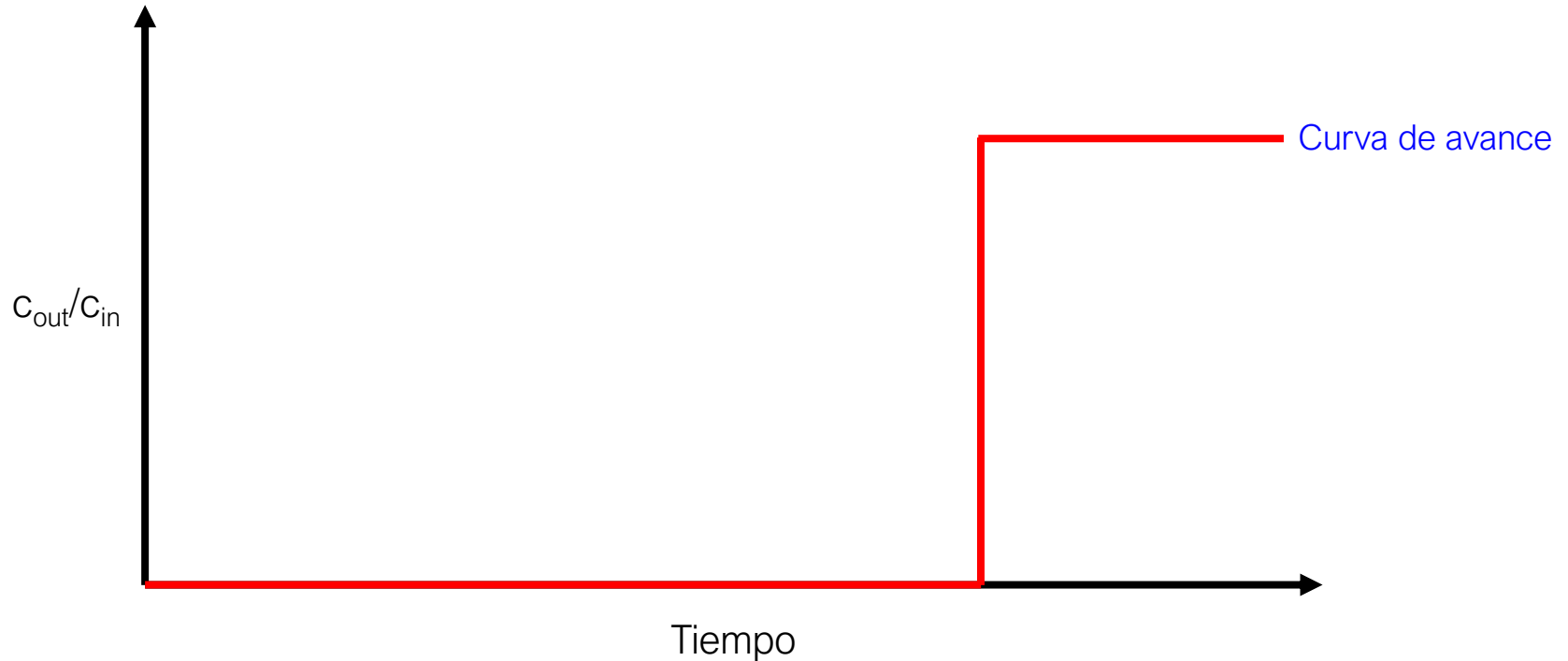




# Equipos de Adsorción – Lechos Fijos o Percolación Ideal

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):

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

$$WUB = S - WES$$

# Conceptos Revisados en la Clase

- Entender el concepto de Isotherma de Adsorción y sus interpretaciones
- Comprender los procesos limitantes para la transferencia de masa en el proceso de adsorción
- Diferenciar Quimisorción y Fisisorción
- Entender los balances que ocurren en los equipos de adsorción de lodos y lechos fijos ideales

# Equipos de Adsorción – Parte I

## IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

25 de Mayo de 2021

