

Introducción a Adsorción

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

20 de Mayo de 2021

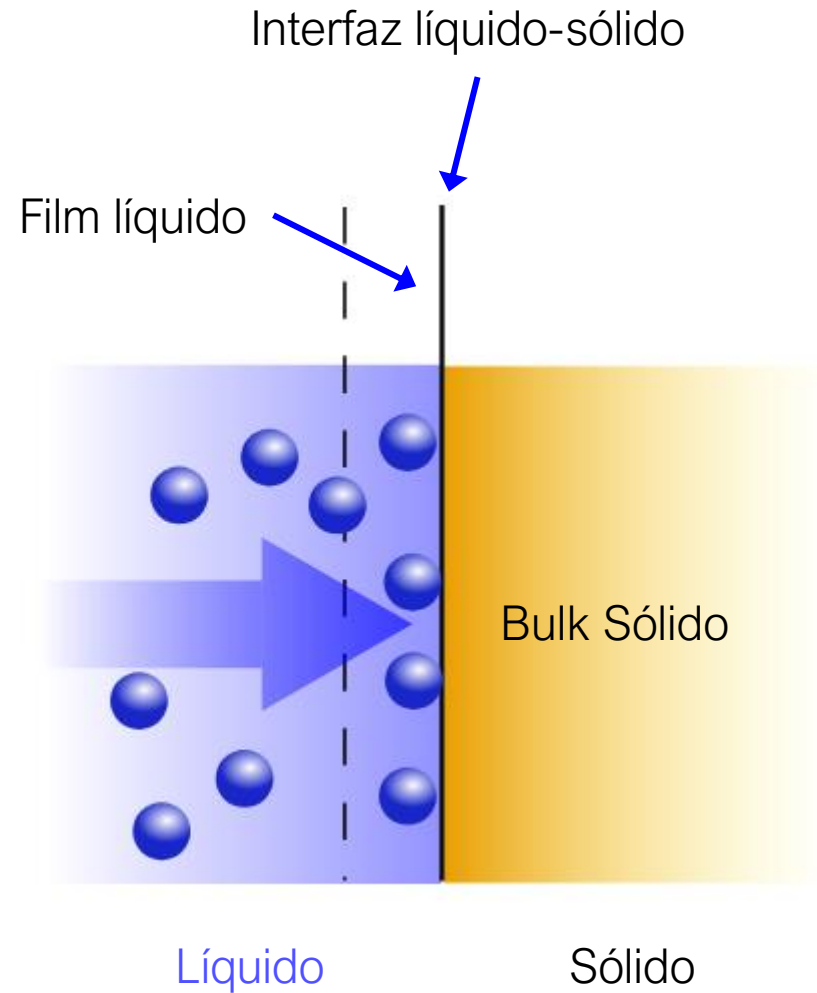
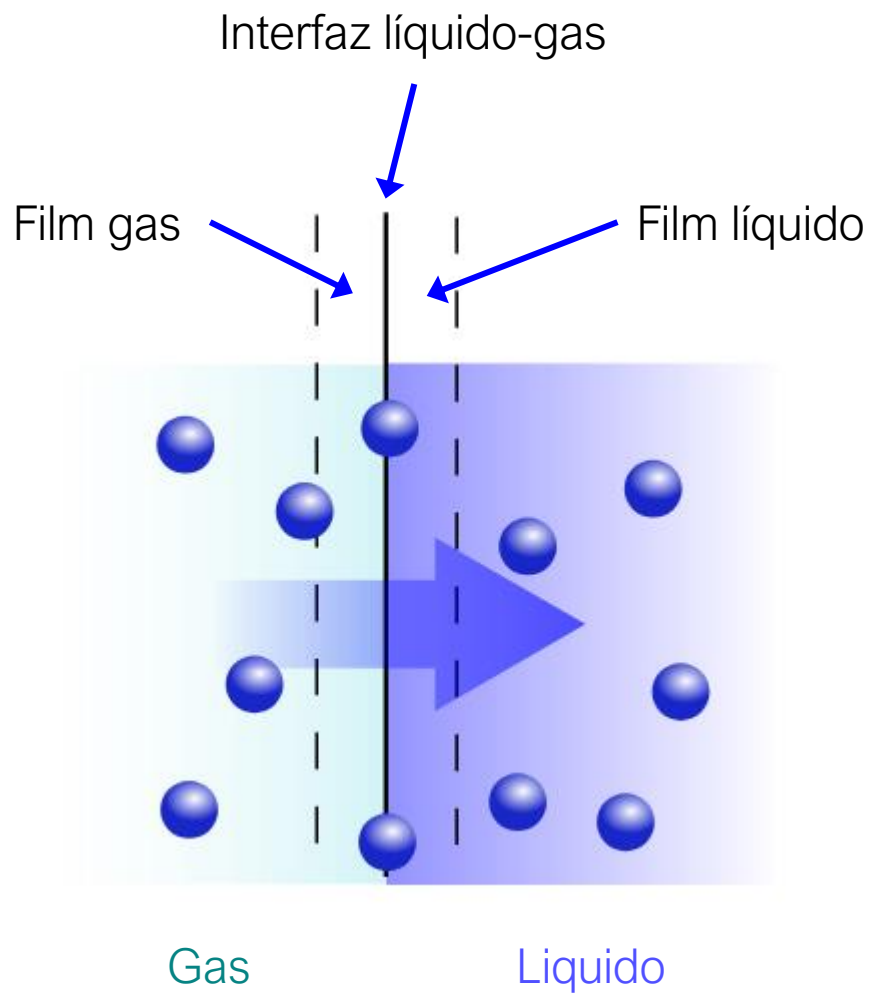


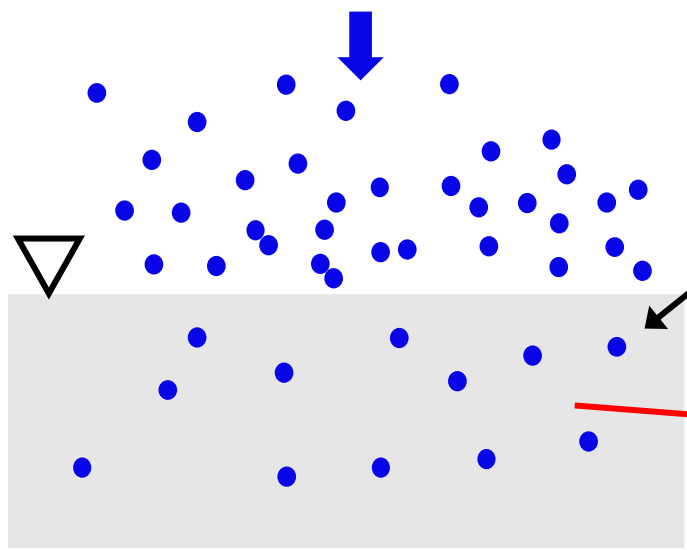
- Objetivos de la Clase
- Introducción a Adsorción
 - Diferencia entre Absorción y Adsorción
 - Tipos de Adsorbentes
 - Equilibrio en la Adsorción: Isoterma de Adsorción

Objetivo de la Clase

- Entender la diferencia entre adsorción y absorción
- Conocer la propiedad fundamental para la adsorción
- Comprender el concepto de Isoterma de Adsorción y los modelos que existen

¿Cuál es la Diferencia entre la Absorción y Adsorción?



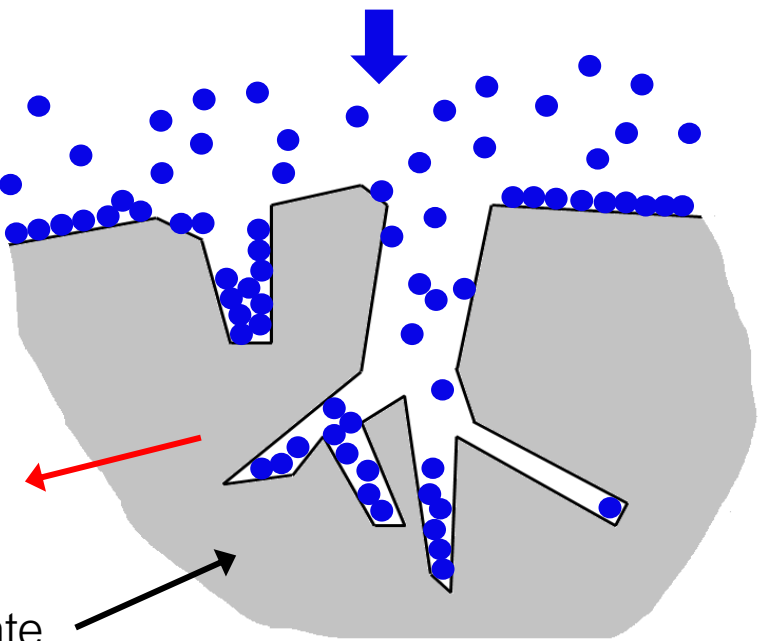


Absorción

Adsorbato

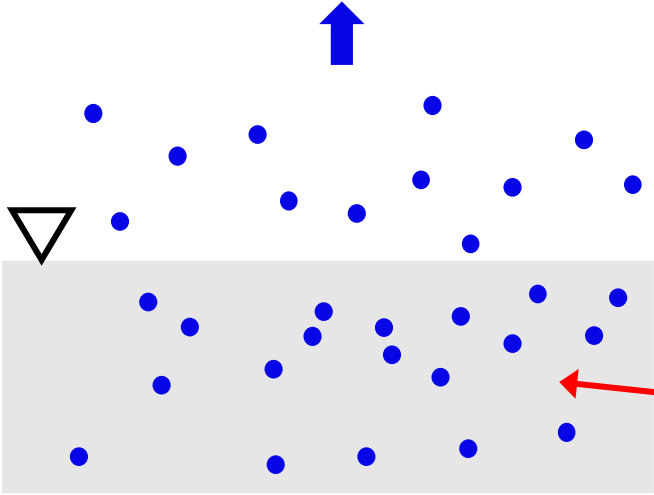
Absorbente

Liberación de calor



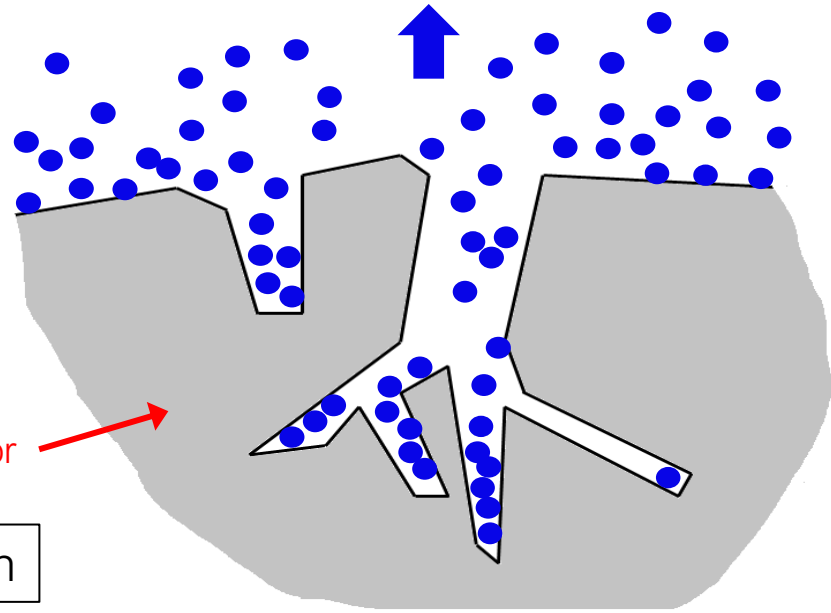
Adsorbente

Adsorción



Adición de calor

Desorción



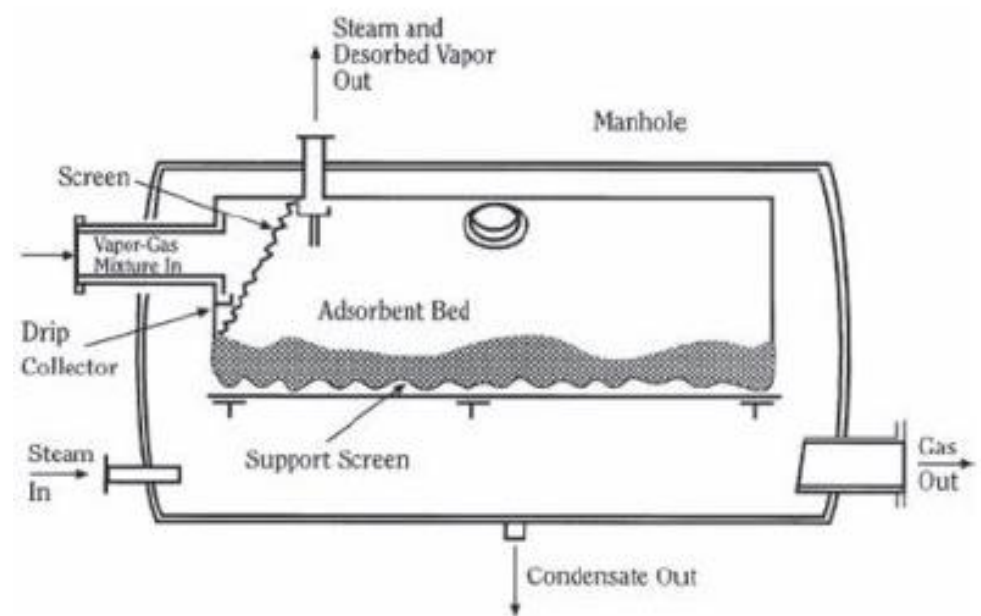
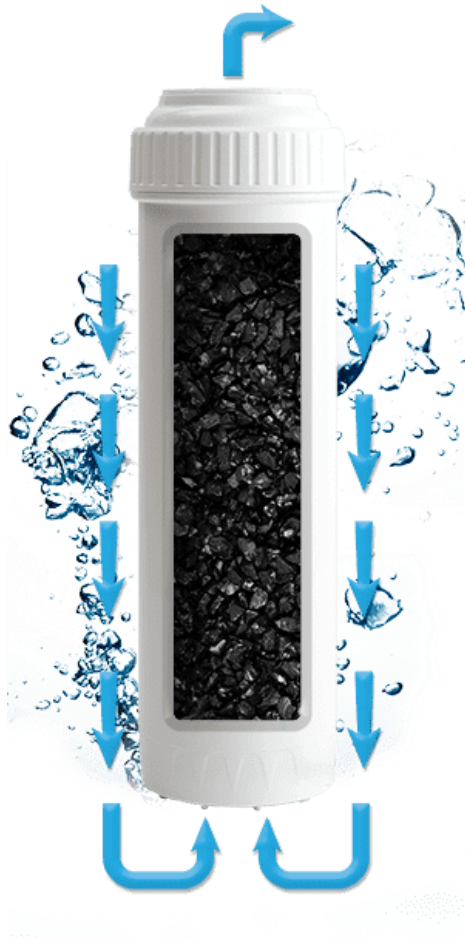
¿Qué es la Adsorción?

Tal como se ha visto a diferencia de la absorción el proceso de adsorción es un **fenómeno superficial**.

Es así como en la industria se disponen, en general, de 4 operaciones unitarias para realizar la separación:

- **Destilación:** Nos aprovechamos de la diferencia de volatilidad
- **Extracción Líquido-Líquido:** Aprovechamos de la diferencia en el coeficiente de distribución y selectividad
- **Absorción:** Utilizamos la diferencia de solubilidad de los compuestos en diferentes fases
- **Adsorción:** Explotamos la **afinidad** que tiene un compuesto por **“adherirse”** a la superficie de un bulk sólido.

¿Qué es la Adsorción?



En ambos casos, el material clave es el **adsorbente** y cuan **afín** es con el compuesto de interés

Tipo de Adsorbentes

A lo largo de los años se han utilizado y desarrollado diferentes adsorbentes dependiendo del propósito del proceso:

Gel de Sílice:

Aplicaciones: Secado de gases, solventes orgánicos, aceites, etc.



Alúmina Activada:

Aplicaciones: Secado de gases, solventes orgánicos, aceites, etc.

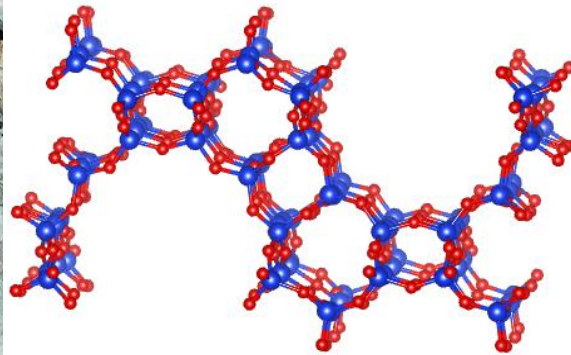
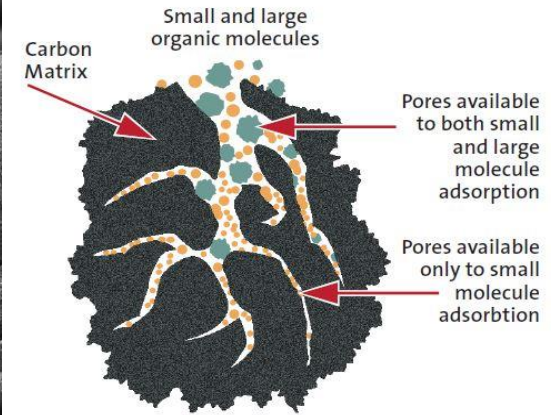
Eliminación de HCl del Hidrógeno.

Eliminación de Flúor de la alquilación

Tipo de Adsorbentes

Carbón Activado:

Aplicaciones: Eliminación de SO_x y NO_x . Purificación del Agua. Remoción de olores, etc.



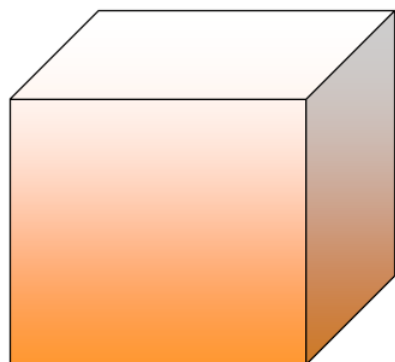
Zeolita:

Aplicaciones: Remoción de compuestos desde un azeótropo. Eliminación de olores. Eliminación de SO_x y NO_x .

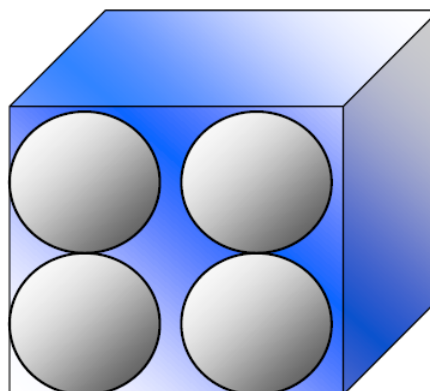
Características de los Absorbentes

Hay propiedades importantes a considerar al momento de seleccionar un adsorbente:

- Superficie Específica (S_A): Área de contacto disponible por unidad de masa (por ejemplo, m^2/g)



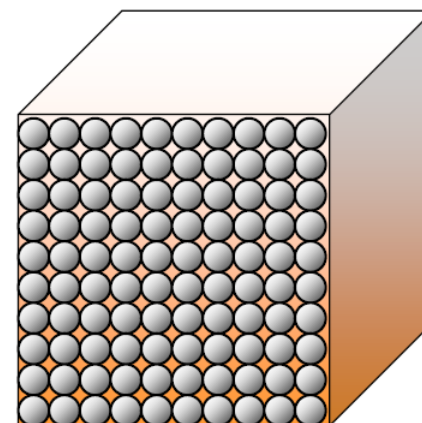
$$S_A = 6 \text{ cm}^2$$



4 poros

$$S_{\text{Externa}} = 4.4 \text{ cm}^2$$

$$S_{\text{Interna}} = 6.3 \text{ cm}^2$$



100 poros

$$S_{\text{Externa}} = 4.4 \text{ cm}^2$$

$$S_{\text{Interna}} = 31.4 \text{ cm}^2$$

Es posible obtener sólidos con S_A igual a $2000 \text{ m}^2/g$

Características de los Absorbentes

Hay propiedades importantes a considerar al momento de seleccionar un adsorbente:

- Porosidad (η): Es la fracción de espacio vacío que presenta un material sólido.

$$\eta = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r}$$

Donde:

ρ_{ap} es la densidad aparente del adsorbente, es decir, considera el volumen geométrico del absorbente sin considerar la existencia de poros. Por lo tanto, es la densidad del adsorbente considerando que carece de volumen interno

ρ_r es la densidad real del adsorbente, por lo tanto, consideramos los poros del sistema

Características de los Absorbentes

Tamaño de Poro: Generalmente se mide el diámetro promedio que tienen los poros dentro del absorbente, para ello se puede utilizar un porosímetro o bien utilizar la histéresis de una isoterma de adsorción.

También se puede hacer una aproximación simple para estimar el tamaño de poro, considerando que el sistema tiene n_p poros de radio promedio igual a r_p y largo promedio igual a L_p , entonces:



Porosímetro

$$\text{Volumen de poro } (V_p) = n_p \pi r_p^2 L_p$$

$$\text{Área superficial } (S_A) = 2n_p \pi r_p L_p$$

$$r_p = \frac{2V_p}{S_A}$$

Características de los Absorbentes

Tamaño de Poro: Generalmente se mide el diámetro promedio que tienen los poros dentro del absorbente, para ello se puede utilizar un porosímetro o bien utilizar la histéresis de una isoterma de adsorción.

Tipo	Tamaño de la hendidura (w) o diámetro de poro	Característica
Microporo	$w \leq 2 \text{ nm}$	Potenciales de pared superpuestos
Mesoporo	$2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$	Condensación capilar
Macroporo	$w \geq 50 \text{ nm}$	Efectivamente plana hasta $p \rightarrow P^S$

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

Muchas de las teorías iniciales se centraron en la adsorción utilizando un sistema gas-sólido. Las razones de esto se debería a que se conocía de **mejor manera** el comportamiento de los gases y sus propiedades termodinámica como para postular ecuaciones relativas a la concentración del adsorbato en el gas y en la superficie.

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:

$$q_e \left[\frac{g \text{ de adsorbato}}{g \text{ de adsorbente}} \right] = K_a C_e$$

Esta ecuación, es análoga a la ley de Henry para los sistemas líquido-gas. Donde C es la cantidad de adsorbato en el flujo (kg de adsorbato/m³ del fluido) y K_a obedece la ecuación de van't Hoff, y por tanto:

$$K_a = K_0 e^{-\Delta H/RT}$$

Donde ΔH es el cambio de entalpía por mol de adsorbato que es transferido desde el gas a la superficie. **Lamentablemente**, hay muy pocos sistemas que son tan simples.

Relación de Equilibrio: Isoterma de Langmuir

A concentraciones altas en el gas, el número de moléculas adsorbidas incrementa pronto hasta el punto en donde la **adsorción de una nueva molécula es obstaculizada** por la falta de espacio en la superficie del adsorbente.

Adicionalmente, a medida que son adsorbidas moléculas, al mismo tiempo otras moléculas son desorbidas si ellas tienen suficiente energía de activación.

A una temperatura fija, la tasa de desorción será proporcional al área superficial ocupada por el adsorbato. Y cuando la tasa de adsorción y desorción son iguales, existe un equilibrio dinámico. Y si suponemos que el sistema se confina a una **monocapa molecular**, el equilibrio se puede escribir como:

$$q_e = \frac{K Q_a^0 C_e}{1 + K C_e} = \frac{K Q_a^0 P^e}{1 + K P^e}$$

Donde:

Q_a^0 = Capacidad de adsorción máxima de adsorbato en una capa (g soluto/g adsorbente)

C_e = Concentración de equilibrio en solución cuando la cantidad adsorbida es igual a q_e (mg/L)

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)

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

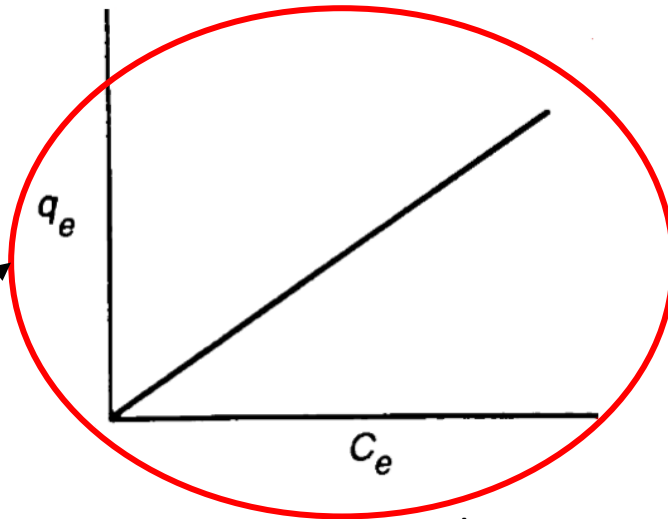
La adsorción de líquidos se comprende menos que la adsorción de gases. En principio, las ecuaciones derivadas para los gases deberían ser aplicables a los sistemas líquidos, excepto cuando se está produciendo condensación capilar.

Este modelo es comúnmente utilizado para el caso especial de energías de superficie heterogéneas, donde el término de energía (K_F) varía en función de la cobertura de la superficie. La isoterma de Freundlich es particularmente útil cuando el material adsorbente proviene de mezclas de desechos.

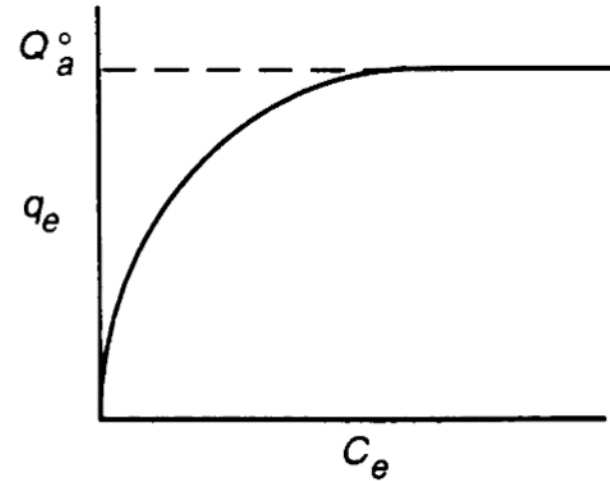
$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde n y K_F son constantes específicas del sistema

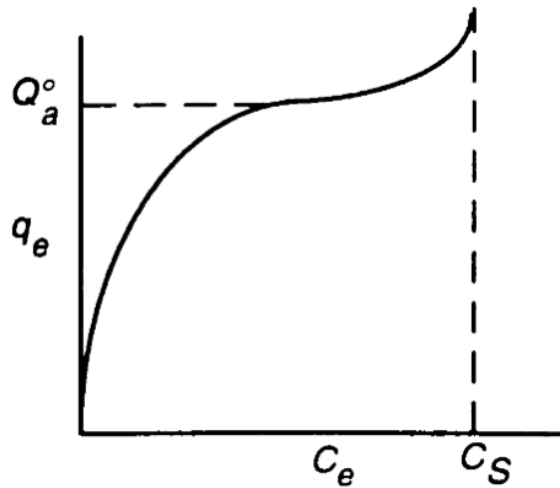
Relación de Equilibrio: Isoterma de Adsorción



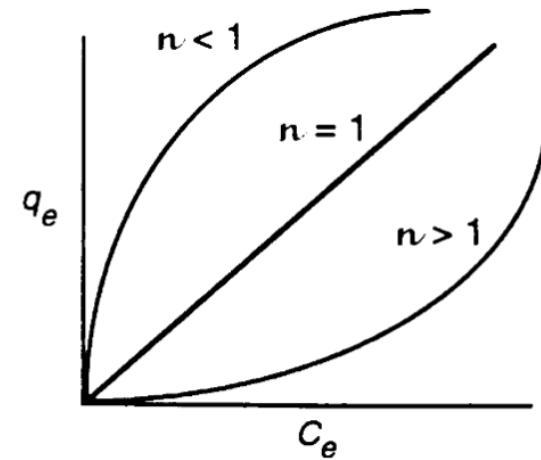
Isoterma Lineal



Isoterma Langmuir



Isoterma BET



Isoterma Freundlich

- Entender la diferencia entre adsorción y absorción
- Conocer la propiedad fundamental para la adsorción
- Comprender el concepto de Isoterma de Adsorción y los modelos que existen

Introducción a Adsorción

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

20 de Mayo de 2021

