

Modelos simplificados aplicables a la adsorción en lecho fijo

POR

Enrique González Ferradás (*), Agustín
Miñana Aznar, Manuel Rubio Torres y
José Luis Gómez Carrasco

RESUMEN

Se desarrollan dos modelos simplificados, exponencial y logístico, aplicables a la adsorción en lecho fijo, que permiten establecer la forma de la curva de ruptura con el conocimiento previo de variables de operación y diseño. Posibilitan, además, predecir los tiempos de ruptura y de saturación, con un escaso número de experimentos previos.

INTRODUCCION

Los estudios dirigidos al conocimiento de los mecanismos de transferencia de materia son útiles para, una vez conocidas las ecuaciones cinéticas que rigen el fenómeno, establecer la importancia de las distintas variables del proceso y proporcionar las bases para el diseño del equipo industrial. En campos específicos como los de Contaminación Atmosférica e Higiene Industrial, estos estudios permiten, entre otras cosas, elegir la operación más adecuada para la retención de un contaminante dado, evaluar la eficacia de captación y, en función de ella, comparar los distintos tipos y configuraciones de muestreadores.

(*) Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.



En concreto, la operación de adsorción, en la que se va a centrar este trabajo, se utiliza en los campos citados para:

- a) captación de contaminantes en aire y su cuantificación directa (tubos colorimétricos),
- b) retención y posteriores desorción y análisis (tubos de captación), y
- c) depuración de aire, en mascarillas de protección personal, en sistemas de ventilación por extracción localizada, o en equipos industriales para recuperación o eliminación de gases y vapores.

En estos campos, los sistemas adsorbato-sólido suelen presentar isothermas tipo Langmuir [1], que corresponden a sólidos de gran superficie específica y gases o vapores con fuerzas cohesivas intermoleculares inferiores a las presentadas por el sistema adsorbato-sólido. Este tipo de isothermas cumplen la siguiente ecuación general:

$$c_s^* = \frac{C_s K_1 c_o}{1 + K_1 c_o} \quad [1]$$

en la que c_s^* , es la concentración de adsorbato en el sólido expresado como masa de adsorbato/volumen de adsorbente, en equilibrio con c_o , concentración de adsorbato en el fluido, expresada como masa de adsorbato/volumen de fluido; C_s , el valor máximo asintótico de c_s^* , y K_1 una constante de equilibrio.

PLANTEAMIENTO GENERAL Y OBJETIVOS

Para concretar el estudio se supone un sistema formado por un lecho fijo, de longitud L , de partículas adsorbentes situado en el interior de un tubo de sección uniforme de área A , y un gas inerte conteniendo un componente transferible de concentración constante, c_o . Se supone que la concentración c_o es pequeña, lo que equivale a admitir que el caudal total de alimentación, q , no se afecta por la adsorción del componente activo.

Transcurrido un cierto tiempo desde el comienzo de la entrada de gas al lecho fijo, los perfiles de concentraciones de adsorbato en el gas y en el sólido podrían ser los representados en la figura 1. En esta situación, se admite que el lecho adsorbente presenta zonas bien diferenciadas (1, 2):

1. Zona saturada, de longitud L_s , en la que la concentración de adsorbato en el gas coincide con la de entrada, c_o , y la del sólido alcanza el valor de equilibrio, c_s^* . Es obvia la inactividad de esta zona (la transferencia neta de materia es nula).

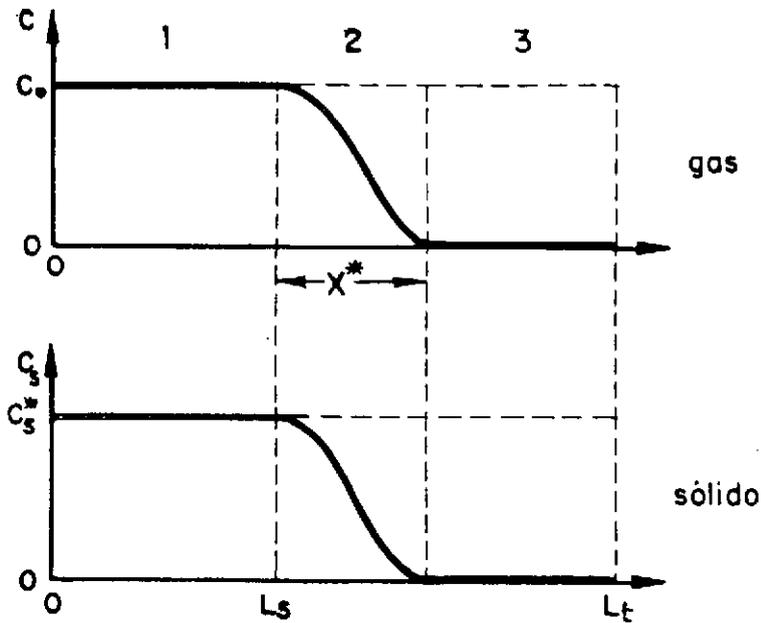


FIGURA 1.—Perfiles de concentraciones de adsorbato en el gas y en el sólido.

2. Zona de adsorción, de longitud X , en la que se produce la transferencia gas-sólido, y cuyas concentraciones varían desde c_0 (en el gas) y c_s^* (en el sólido) hasta cero (si el adsorbente estuviese inicialmente exento de adsorbato). Esta zona se desplaza a través del lecho con una velocidad, v , y un cierto perfil de concentración denominado onda de adsorción; al cabo de un tiempo t_r , conocido como tiempo de ruptura, el extremo de la onda alcanza el final del lecho y comienza a detectarse adsorbato en el gas de salida.

3. Zona descontaminada, aún no alcanzada por el frente de adsorción y, por tanto, cinéticamente inactiva; su extensión se anula cuando la onda alcanza el extremo del lecho; si, a partir de ese instante, se analizan continuamente las concentraciones de adsorbato en el gas de salida y se representan frente al tiempo, se obtiene una curva típica llamada curva de ruptura, que se muestra en la figura 2. Cuando la concentración en el gas alcanza el valor inicial c_0 , para un valor t_s llamado tiempo de saturación, el lecho está saturado de adsorbato y, por tanto, inactivado para proseguir la adsorción.

A la vista de lo anterior, resulta evidente que el interés cinético se centra en la zona de adsorción. Las ecuaciones más generales que reflejan el comportamiento de las fases gaseosa y sólida en esa zona (y por ende en

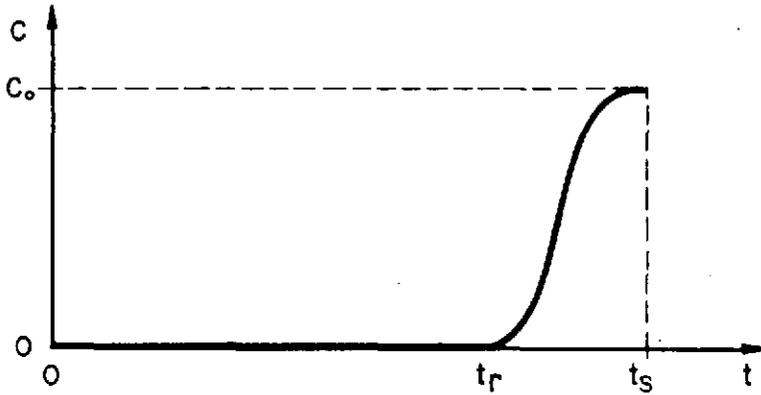


FIGURA 2.—Curva de ruptura típica en los sistemas de adsorción en lecho fijo.

la totalidad del lecho) surgen de balances de materia para cada fase y están suficientemente tratados en la bibliografía (3, 4, 5). Sin embargo, las ecuaciones de balance microscópico resultantes son de difícil integración, por lo que, en general, se acude a soluciones aproximadas aplicables a casos particulares (6, 7).

En este sentido, el presente trabajo pretende el planteamiento y comprobación experimental de dos modelos concretos, exponencial y logístico, que permitan valorar, de forma sencilla, la incidencia de las distintas variables sobre el proceso de adsorción. En ambos se deducirán las ecuaciones correspondientes de la onda de adsorción y, para comprobar el ajuste de los datos experimentales obtenidos (8), las de la curva de ruptura.

En todo caso, y además de las hipótesis propias de cada modelo, ambos parten del supuesto de que el sistema gas/sólido responde a la isoterma de Langmuir por lo que a partir de una cierta longitud de lecho, la onda de adsorción conserva invariables su forma y su velocidad de desplazamiento (1, 5).

BALANCE DE MATERIA

Consecuencia de lo anterior es que las ondas de adsorción referidas al gas y al sólido son de formas semejantes, de manera que si la concentración en el gas en un plano cualquiera del interior de la zona de adsorción es función de la distancia, x , desde ese plano al comienzo de la zona, o sea $c = f(x)$, el perfil correspondiente a c_s será:

$$c_s = \frac{C^*}{c_0} f(x) \tag{2}$$

como puede deducirse de un balance de materia en la región considerada (1).

Aunque el proceso de adsorción en lecho fijo no transcurre en régimen estacionario, si se tienen en cuenta las hipótesis formuladas, puede plantearse un balance de adsorbato sobre una zona diferencial de espesor dx , situada a una distancia x del principio del frente de adsorción, tal como se muestra en la figura 3. La ecuación del balance es:

$$\left(\frac{q}{A} - v \right) Ac = \left(\frac{q}{A} - v \right) A(c + dc) + (-r_a)dV_p \tag{3}$$

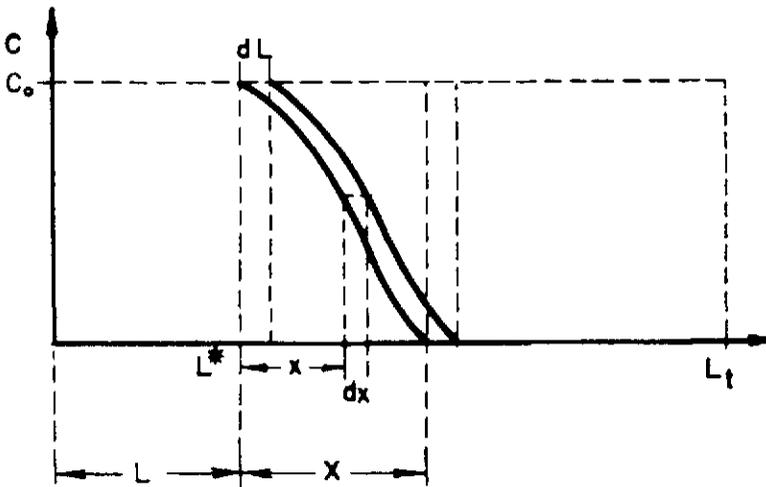


FIGURA 3.—Desplazamiento de la onda de adsorción al cabo de un tiempo dt .

El primer miembro representa el flujo másico de adsorbato que entra en la superficie móvil situada a $L + x$ del principio del lecho, mientras que el primer sumando del segundo miembro representa el flujo másico que sale a través del plano móvil situado en $L + x + dx$. El otro sumando es la cantidad de adsorbato retenida por unidad de tiempo en el volumen de partículas, dV_p , contenidas en dx .

Desarrollando la anterior expresión, y teniendo en cuenta que $dV_p = (1 - \epsilon)Adx$, (ϵ , porosidad del lecho), resulta

$$\left(\frac{q}{A} - v \right) \frac{dc}{dx} + (-r_n) (1 - \varepsilon) = 0 \quad [4]$$

La velocidad de transferencia de materia, $-r_n$, puede escribirse en la forma habitual de

$$(-r_n) = k_g (c - c_i) \quad [5]$$

siendo c_i la concentración del gas en la interfase sólido-fluido y k_g el coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase gaseosa. La dificultad de determinar la concentración de interfase obliga a introducir alguna hipótesis que relacione c_i con la concentración local, c , del gas. Las diferencias entre los modelos exponencial y logístico surgen, precisamente, de las distintas interpretaciones física y matemática de la hipótesis.

MODELO EXPONENCIAL

Admitiendo que la concentración en la interfase, c_i , es directamente proporcional a la concentración del gas en cada punto considerado, puede escribirse

$$\frac{dc_i}{dc} = k_c \quad ; \quad c_i = k_c c \quad [6]$$

con lo que la ecuación [5] queda:

$$-r_n = k_g (c - c_i) = k_g (c - k_c c) = k^* c \quad [7]$$

Sustituyendo ahora el valor de $-r_n$ en la ecuación [4], e integrado entre los límites

$$\begin{array}{ll} c = c_0 & x = 0 \\ c = c & x = x \end{array}$$

se llega a:

$$\frac{c}{c_0} = \exp \left[- \frac{k^*(1 - \varepsilon)}{\frac{q}{A} - v} x \right] \quad [8]$$

que se simplifica al considerar que, en la mayor parte de los casos prácticos, la velocidad de desplazamiento, v , de la onda de adsorción es lo suficientemente pequeña frente a la velocidad de circulación del gas, como

transferencia de materia el caudal también influye positivamente sobre k (pudiendo llegar a neutralizar el aumento de la anchura del frente), se estima, a priori, que en estas operaciones gas/sólido, la influencia es de poca magnitud por controlar la difusión en los poros o la adsorción superficial (6, 7).

2. En el mismo sentido, la ecuación no es aplicable en el entorno de $x = 0$ ($c = c_0$), ya que, según la ecuación [7], en ese entorno la velocidad de adsorción sería máxima, siendo así que en realidad debe tender a cero por estar el sólido prácticamente saturado.

* * *

Ecuación de la curva de ruptura.

Ante la evidente dificultad de comprobar la validez de la ecuación [9] de forma experimental, la etapa siguiente es la deducción de la ecuación

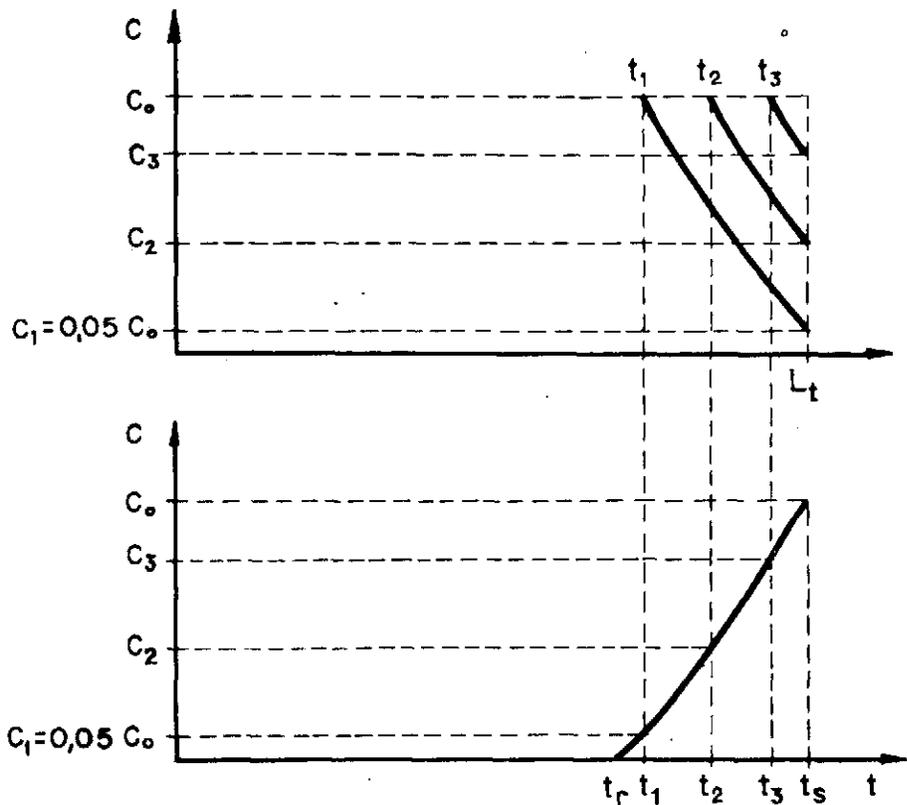


FIGURA 5.—Avance de la onda de adsorción (superior) y curva de ruptura correspondiente (inferior).

de la curva de ruptura que, por representar la variación de la concentración de adsorbato en el efluente de la columna, sí puede constatarse fiablemente.

Así, cuando la onda alcance el extremo del tubo o columna, comenzará a detectarse adsorbato en el gas de salida, situación que refleja la figura 5 en la que se representan la posición de la onda de adsorción en tres instantes, t_1 , t_2 , t_3 , y el perfil correspondiente de la curva de ruptura.

Realizando un balance de adsorbato en la zona inicial de la onda (figura 3) y teniendo en cuenta que el contenido de adsorbato en el gas intersticial es despreciable frente al retenido por el sólido, se obtiene

$$qc_0 dt = c_s^* A (1 - \epsilon) dL \quad [11]$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{qc_0}{c_s^* A (1 - \epsilon)} \quad [12]$$

y puesto que la onda se mueve con velocidad y forma constantes, $dL/dt = dx/dt$, será

$$\frac{dx}{dt} = \frac{qc_0}{c_s^* A (1 - \epsilon)} \quad [13]$$

que integrada entre los límites $t = t_s$ a $x = 0$ y $t = t$ a $x = x$ lleva a

$$x = \frac{qc_0}{c_s^* A (1 - \epsilon)} (t_s - t) \quad [14]$$

Al particularizar esta ecuación para valores determinados de t se obtienen la anchura real de la zona de adsorción y la anchura corregida. Así, para $t = t_r$, la anchura real será:

$$X^* = \frac{qc_0}{c_s^* A (1 - \epsilon)} (t_s - t_r) \quad [15]$$

y para $t = t_1$, la anchura corregida

$$X = \frac{qc_0}{c_s^* A (1 - \epsilon)} (t_s - t_1) \quad [16]$$

que igualada a la expresión [10], permite determinar el valor de k , según:

$$k = 2,996 \frac{c_s^* (1 - \epsilon)}{c_0 (t_s - t_1)} \quad [17]$$

Por otro lado, sustituyendo el valor de x de la ecuación [14] en la ecuación [9], se obtiene el perfil de la curva de ruptura en función del tiempo de saturación t_s :

$$c = c_0 \exp \left[-\frac{kc_0(t_s - t)}{c_s^*(1 - \varepsilon)} \right] \quad [18]$$

Conviene, sin embargo, deducir la ecuación de la curva de ruptura en función sólo del tiempo de operación, esto es, evitando la presencia de t_s . Para ello puede establecerse un balance global de adsorbato en la columna, en la forma

$$c_s^*(1 - \varepsilon)L_tA = qc_0t_s - q \int_0^{t_s} c_0 \exp \left[-\frac{kc_0(t_s - t)}{c_s^*(1 - \varepsilon)} \right] dt \quad [19]$$

cantidad total cantidad cantidad de
 de adsorbato = adsorbato — adsorbato a
 retenida de entrada la salida

que puede integrarse a

$$c_s^*(1 - \varepsilon)L_tA = qc_0t_s - qc_0 \frac{c_s^*(1 - \varepsilon)}{kc_0} \left[1 - \exp \left(-\frac{kc_0t_s}{c_s^*(1 - \varepsilon)} \right) \right] \quad [20]$$

Los resultados experimentales ofrecidos en la segunda parte de este trabajo, demuestran que $\exp[-kc_0t_s/c_s^*(1 - \varepsilon)]$ toma valores despreciables frente a la unidad, por lo que, suprimiendo ese término, puede despejarse el valor del tiempo de saturación

$$t_s = \frac{c_s^*(1 - \varepsilon)}{c_0} \left[\frac{L_tA}{q} + \frac{1}{k} \right] \quad [21]$$

Si ahora se sustituye este valor en la expresión [18], se obtiene finalmente la ecuación generalizada de la curva de ruptura.

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{kc_0}{c_s^*(1 - \varepsilon)} t - \left(\frac{kL_tA}{q} + 1 \right) \quad [22]$$

MODELO LOGISTICO

La hipótesis básica de este modelo es que

$$\frac{dc_1}{dc} = k'_c c \quad [23]$$

que integrada para $c = 0$, $c_1 = 0$ y $c = c_0$, $c_1 = c_1$ lleva a

$$c_1 = \frac{k'_c}{2} c^2$$

Considerando que $c_1 = c_0$ cuando $c = c_0$, puede hallarse el valor de k'_c , resultando finalmente

$$c_1 = \frac{c^2}{c_0} \quad [24]$$

De esta forma puede calcularse el valor correspondiente de $(-r_a)$ mediante la ecuación [5], que sustituido en la ecuación [4] y tras su integración lleva a

$$\text{Ln} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = \frac{k_g(1-\epsilon)}{q} x - B \quad [25]$$

$$\frac{v}{A}$$

en la que B es una constante de integración. A través de las mismas consideraciones que en el caso del modelo exponencial ($v \ll q/A$), la expresión anterior puede escribirse como

$$\text{Ln} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = \frac{k'A}{q} x - B \quad [26]$$

Por otra parte, hay que tener en cuenta que:

1. Cuando $x = 0$, $c = c_0$, lo que implica $B = \infty$ y, en consecuencia, la anchura de la onda sería infinita. Con fines prácticos, conviene fijar un límite superior de c , por ejemplo, $c = 0,95 c_0$, con lo que B toma el valor 2,944, obteniéndose así:

$$\text{Ln} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = \frac{k'A}{q} x - 2,944 \quad [27]$$

2. Del mismo modo que en el modelo exponencial, cuando $c = 0$, $x = \infty$, por lo que conviene también fijar un límite inferior para c , $c = 0,05 c_0$, que acota la anchura de la onda y permite calcular su valor corregido.

$$X = 5,889 \frac{q}{k'A} \quad [28]$$

del que, obviamente, pueden deducirse las mismas implicaciones prácticas que en el caso del modelo exponencial.

* * *

Ecuación de la curva de ruptura.

Esta ecuación se obtiene sustituyendo el valor de x en función de t , según la ecuación [14], en la ecuación [27], resultando

$$\text{Ln} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = \frac{k'c_0}{c_s^*(1-\varepsilon)} (t_s - t) - 2,944 \quad [29]$$

que es la ecuación de la curva de ruptura. Para generalizarla hay que realizar un balance global de adsorbato para encontrar t_s , de forma similar al planteado en el modelo anterior, tal como se muestra en el Apéndice.

$$t_s = \frac{c_s^*(1-\varepsilon)}{c_0} \left[\frac{L_t A}{q} - \frac{2,944}{k'} \right] \quad [30]$$

Por sustitución de este valor en [29] se deduce la ecuación de la curva de ruptura generalizada

$$\text{Ln} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = - \frac{k'c_0}{c_s^*(1-\varepsilon)} t + \frac{k'L_t A}{q} \quad [31]$$

COMENTARIOS

Las expresiones [22] y [31] representan las ecuaciones simplificadas de la curva de ruptura según los modelos exponencial y logístico, respectivamente, planteados a lo largo del presente trabajo. Como puede verse, permiten predecir la forma de dicha curva conociendo, exclusivamente,

parámetros de operación y diseño, y propiedades del sistema adsorbato-sólido. Las únicas variables difíciles de determinar, k y k' , pueden conocerse mediante un reducido número de ensayos previos, tal como se desarrolla en otro trabajo (8), que contiene, además, una comprobación del grado de ajuste de ambos modelos a los datos experimentales obtenidos.

* * *

APENDICE: Cálculo del tiempo de saturación para el modelo logístico.

A partir de la ecuación [29] del texto puede escribirse

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = a - bt \quad \text{[I]}$$

en la que

$$a = \frac{k'e}{c_s^*(1-\epsilon)} t_s - 2,944 \quad \text{y} \quad b = \frac{k'e}{c_s^*(1-\epsilon)}$$

A partir de [I] se deduce que

$$c = \frac{C_0}{1 + e^{a-bt}} \quad \text{[II]}$$

y la cantidad de adsorbato a la salida del lecho, al cabo de un tiempo t , será:

$$N = qc_0 \int_0^t \frac{dt}{1 + e^{a-bt}} \quad \text{[III]}$$

La integral puede resolverse por cambio de variable ($1 + e^{a-bt} = u$) quedando finalmente

$$N = \frac{qc_0}{b} \text{Ln} \left[\frac{e^a(1 + e^{a-bt})}{(1 + e^a)e^{a-bt}} \right] \quad \text{[IV]}$$

Así, la masa total de adsorbato retenida entre 0 y t_s será

$$c_s^*(1-\epsilon)LtA = qc_0t_s + \frac{qc_0}{b} \text{Ln} \left[\frac{(1 + e^a)e^{a-bt_s}}{e^a(1 + e^{a-bt_s})} \right] \quad \text{[V]}$$

El término bajo logaritmo puede transformarse como sigue:

$$\frac{1 + e^a}{e^a} \frac{e^{a-bt_s}}{1 + e^{a-bt_s}} = \left(\frac{1}{e^a} + 1 \right) \frac{e^{a-bt_s}}{1 + e^{a-bt_s}}$$

Teniendo en cuenta que hay evidencia experimental de que a suele ser mayor de 10, $1/e^a$ es despreciable frente a 1. Por otra parte, e^{a-bt_s} es del orden de $5 \cdot 10^{-2}$, que coincide con el nivel de aproximación establecido para acotar la anchura del frente de adsorción, por lo que se puede tomar $1 + e^{a-bt_s}$ prácticamente igual a 1, con lo que la ecuación [V] se simplifica a:

$$c_s^*(1 - \varepsilon)L_tA = qc_s t_s + \frac{qc_0}{b} (-2,944)$$

y sustituyendo b por su valor:

$$c_s^*(1 - \varepsilon)L_tA = qc_0 \left[t_s - \frac{2,944 c_s^*(1 - \varepsilon)}{k'c_0} \right] \quad \text{[VI]}$$

expresión que permite despejar el tiempo de saturación.

$$t_s = \frac{c_s^*(1 - \varepsilon)}{c_0} \left[\frac{L_tA}{q} + \frac{2,944}{k'} \right] \quad \text{[VII]}$$

NOMENCLATURA

- A área de la sección transversal del lecho adsorbente.
 B constante de integración.
 C_s valor mínimo asintótico de c_s^* en la isoterma de equilibrio.
 c concentración de componente activo en la fase gas en la zona de adsorción.
 c_i concentración de componente activo en la fase gas, en la interfase gas-sólido.
 c_o concentración de componente activo en la fase gas, a la entrada del lecho.
 c_s concentración de adsorbato en el sólido.
 c_s^* concentración de adsorbato en el sólido, de equilibrio.
 K_1 constante de equilibrio, isoterma de Langmuir.
 k constante de proporcionalidad, modelo exponencial.
 k' constante de proporcionalidad, modelo logístico.
 k_g coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gaseosa.
 L_s longitud de la zona saturada del lecho.
 L_t longitud total del lecho.
 q caudal de fase gaseosa.
 $-r_a$ velocidad de adsorción, por unidad de volumen de partículas.
 t tiempo.
 t_r tiempo de ruptura.
 t_s tiempo de saturación.
 V_p volumen de partículas.
 v velocidad de desplazamiento del frente de adsorción.
 X anchura corregida del frente de adsorción.
 X^* anchura real del frente de adsorción.
 x distancia desde el principio del frente de adsorción a un plano cualquiera del mismo.
 ϵ porosidad del lecho.

BIBLIOGRAFIA

- (1) LIGHTFOOT, E. N.; SÁNCHEZ-PALMA, R. J., y EDWARDS, D. O., *New Chemical Engineering Separation Techniques*, Interscience Publ., New York (1962).
- (2) SIRCAR, S., y GUPTA, R., *AIChE Journal*, 27, 4, 806 (1981).
- (3) SCHWEITZER, P. H. (Ed.), *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, McGraw-Hill Co., New York (1979).
- (4) JOHANSSON, R., y NERETNIEKS, I., *Chem. Eng. Sci.*, 35, 4, 979 (1980).
- (5) KUANG-TSAN LIU y WEBER, W. J., *Journal WPCF*, 53, 10, 1541 (1981).
- (6) COULSON, J. M., y RICHARDSON, J. F., *Chemical Engineering*, vol. 3, Pergamon Pres, Oxford (1971).
- (7) TREYBAL, R. E., *Operaciones de transferencia de masa*, McGraw-Hill Co., México (1980).
- (8) GONZÁLEZ, E.; MIÑANA, A.; RUBIO, M., y GÓMEZ, J. L., *Afinidad* (pendiente de publicación).