

96 [redacted]
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TEORÍA DE LA ADSORCIÓN Y
APLICACIONES INDUSTRIALES

Trabajo Monográfico de Actualización
para obtener el título de
INGENIERO QUÍMICO

p r e s e n t a

NICOLAS MARTINEZ OCAMPO



México, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

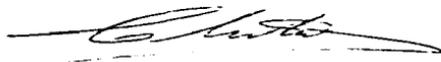
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema:

Presidente:	Prof. Antonio Reyes Chumacero
Vocal:	Prof. Natalia Elvira de la Torre Aceves
Secretario:	Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
1er Suplente:	Prof. Ana Isabel Carranco Pérez
2o Suplente:	Prof. Luis Miguel Trejo Candelas

Sitio donde se desarrolló el tema:
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del tema:
Carlos Mauricio Castro Acuña



Sustentante:
Nicolás Martínez Ocampo



A mis padres:

María de Jesús y Fernando, por darme la vida y haberme orientado por el camino del esfuerzo y rectitud.

A mis hermanos:

Por haberme comprendido en los momentos difíciles de mi vida, especialmente a mi hermana Bertha.

A mi esposa María Angelina:

Por su ayuda y comprensión en el tiempo que tenemos de conocernos.

A mis hijos, Claudia Bibiana y Fernando Adolfo:

Porque me hicieron sentir que era necesario culminar esta etapa de mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Por haberme brindado la oportunidad de estudiar y orientar mi vida.

A mis profesores de la Facultad de Química:

Por la enseñanza que me brindaron.

A mi asesor Mauricio Castro Acuña:

Por el tiempo y paciencia que me brindó, además por ser un gran profesor y magnífica persona.

A mi jurado:

Porque siempre encontré apoyo y comprensión en ellos.

INDICE.	PAGINA
INTRODUCCION	1
1. ADSORCION	
1.1 Definiciones	3
1.2 Tipos de adsorción	4
1.3 Adsorción en sistema sólido-gas	9
1.4 Adsorción en fase líquida	10
1.5 Medición de la adsorción	13
2 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCION	
2.1 Isoterma de Langmuir	16
2.2 Isoterma de Freundlich	19
2.3 Isoterma de Temkin	21
2.4 Isoterma de Fowler	23
2.5 Isoterma de BET	25
3 TIPOS DE ADSORBENTES	
3.1 Carbón activado	36
3.2 Sílica gel	37
3.3 Alumina activada	38
3.4 Bauxita activada	38
3.5 Tamices moleculares	40
4 APLICACIONES Y METODOS DE SEPARACION POR ADSORCION	
4.1 Aplicaciones en fase líquida	49
4.2 Aplicaciones en fase gaseosa	50

	<u>PAGINA</u>
4.3 Métodos de separación por adsorción	53
4.4 Métodos de regeneración	55
4.5 Elección del método de regeneración	57
5 PROCESOS INDUSTRIALES	
5.1 Adsorción selectiva de parafinas normales por tamices moleculares	60
5.2 Adsorción de vapores orgánicos por carbón activado	66
6 CONCLUSIONES	71
BIBLIOGRAFIA	75

INTRODUCCION

Entre las primeras investigaciones sobre el fenómeno de adsorción se encuentran las de C.W. Scheele en 1773 y Abbé F. Fontana en 1777, quienes enfocaron su estudio a la retención de gases en carbón vegetal. T. Lowitz en 1785, descubrió que el carbón vegetal retenía la materia colorante de ciertas soluciones.

En 1794, una refinería inglesa de azúcar empleó carbón vegetal para retirar el color, siendo una de las primeras veces que la adsorción fue aplicada como una operación unitaria.

El término de adsorción se introdujo por primera vez por H. Kayser y E. du Bois-Reymond en 1881¹. La adsorción, desde su descubrimiento hasta ahora, es usada en muchos procesos industriales.

La adsorción es la acumulación o aumento de concentración de una sustancia en la frontera o región que separa dos fases, comúnmente llamada interfase. La acumulación o concentración depende de la presión, temperatura, naturaleza del adsorbato y del adsorbente. En sistemas sólido-líquido o sólido-gas la fase sólida es conocida como adsorbente y el gas o líquido unidos a la superficie del sólido se llaman adsorbatos.

Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas por fuerzas de distinta naturaleza lo que nos lleva a la distinción de dos tipos de adsorción, adsorción física y adsorción química o quimisorción.

La adsorción, frecuentemente, es expresada por isotermas de adsorción las cuales expresan a temperatura constante la concentración de las especies adsorbidas como una función de la presión de equilibrio. Se conocen varios modelos de isotermas, por ejemplo: isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich, isoterma de Temkin, isoterma de Fowler e isoterma de BET.

Los adsorbentes más usados son: el carbón activado, que se fabrica por destilación seca de materiales carbonosos bajo condiciones reguladas, el gel de sílice, que se forma secando un precipitado gelatinoso de ácido silícico, la alúmina activada, las tierras diatomáceas, las arcillas y los tamices moleculares.

Estos adsorbentes son muy usados en procesos de recuperación y purificación en las industrias del petróleo, acélicas, refinación de azúcar, tratamientos de efluentes, control de contaminantes, cromatografía, catálisis heterogénea, flotación de minerales, secado de textiles, etc.^{2,3}.

En algunos procesos industriales de hidrocarburos antes de que éstos puedan ser procesados, es necesario eliminar la humedad ya que ésta disminuye la actividad catalítica y el campo de reacción, además de acelerar la corrosión. Tal es el caso del secado de hidrocarburos saturados como benceno, tolueno, xileno, estireno; hidrocarburos insaturados como etileno, propileno, buteno, butadieno, isopropeno y otros reactivos como son acetona, butanol, dióxido de carbono, fenol, isopropanol, etc. El sistema de secado por adsorción es de lo más usado comercialmente⁴.

Los sistemas de adsorción a gran escala pueden ser divididos en dos clases: sistemas cíclicos intermitentes, en los que el lecho adsorbente es saturado y regenerado en una manera cíclica y sistemas de flujo continuo, donde hay un contacto continuo a contracorriente entre la alimentación y el lecho adsorbente.

Para un mejor entendimiento de los procesos de adsorción, este trabajo monográfico pretende proporcionar los conceptos teóricos necesarios para la comprensión tanto de los principios básicos del fenómeno de adsorción como los de algunas de sus principales aplicaciones industriales.

CAPITULO PRIMERO

ADSORCION

CAPITULO I ADSORCION

1.1 Definiciones

Los fenómenos superficiales son de gran interés, tanto desde el punto de vista teórico como práctico, y entre ellos destaca el comúnmente conocido como adsorción.

La adsorción es la acumulación de una sustancia en una interfase. Este fenómeno se presenta en todos los tipos de interfaces, destacando la de los sistemas sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas y líquido-líquido.^{5,6}

Consideremos la superficie de un sólido en contacto con un gas: dentro del sólido, las partículas (átomos, iones o moléculas) que forman su estructura cristalina se alternan ordenadamente de acuerdo con ciertos patrones cristalinos, generados por interacciones casi equilibradas. Pero el estado de las partículas que se encuentran en la superficie es otro, sus potenciales de interacción no están equilibrados y por lo tanto, la superficie del sólido genera un potencial atractivo neto, que atrae a las moléculas de la fase gaseosa. Por consiguiente, la densidad de moléculas de gas en la superficie del sólido se hace mayor que en la fase gaseosa. Se dice que el gas es adsorbido por la superficie del sólido. De esta manera la adsorción en una mezcla de gases, es un incremento de la concentración del gas a recuperar en la superficie de separación de las dos fases.

El sólido o sustancia en cuya superficie se produce la adsorción se llama adsorbente, y el gas que se adsorbe se llama adsorbato. El adsorbato también puede ser líquido y, en el caso de soluciones; soluto o disolvente.^{7,8}

En la adsorción, las moléculas de los adsorbatos se mantienen exclusivamente en la interfase con el adsorbente; si penetran y se distribuyen en el interior del adsorbente, el proceso se llama absorción, como en el caso de la absorción de agua en una esponja, la disolución de un gas en el volumen de un líquido y la absorción de luz por una solución.

1.2 Tipos de adsorción

Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de distinta naturaleza lo cual nos lleva a la distinción de dos principales tipos de adsorción, adsorción física y adsorción química o quimisorción.

La adsorción física es similar a la condensación, no requiere energía de activación y por consiguiente ocurre tan rápido como las moléculas golpeen la superficie. Sin embargo, en adsorbentes finamente porosos tales como zeolitas o algunos carbones, se observará una lenta adsorción de vapor, estando supeditada la velocidad de adsorción a un proceso más lento que es la velocidad de difusión del vapor dentro de los poros finos.⁹

Las fuerzas que causan la adsorción física son del mismo tipo que las que causan la condensación de un gas para formar un líquido. Son las fuerzas generalmente denominadas de Van der Waals y las interacciones electrostáticas, que comprenden polarización, interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido. La contribución de Van der Waals está siempre presente mientras que las contribuciones electrostáticas son significativas únicamente en el caso de adsorbentes como las zeolitas que presentan estructura iónica.^{10,11}

La adsorción física es siempre exotérmica. Para que un proceso

ocurra en forma espontánea, la energía libre debe disminuir (a P y T ctes), y de la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, se sigue que $(\Delta H - T\Delta S) < 0$ y $\Delta H < T\Delta S$ (en otras palabras, ΔH es un número más negativo que $T\Delta S$). Si la adsorción ocurre sin reacción sobre una sustancia cuyas propiedades no son alteradas por el proceso, se forma un sistema más ordenado, lo que corresponde a una disminución en el número de grados de libertad. Por consiguiente, ΔS será negativo y ΔH también es negativo; esto es, el proceso de adsorción es exotérmico. La magnitud de la energía involucrada en los procesos de adsorción física es del orden del calor involucrado en los procesos de condensación del gas (ΔH cond.). Las energías asociadas a los enlaces (enlaces con fuerzas de Van der Waals), son relativamente bajas y raramente exceden a las 5 Kcal/mol. La cantidad de gas adsorbido físicamente siempre disminuye a medida que la temperatura se incrementa. La cantidad es usualmente correlacionada con la presión relativa, P/P_0 , donde P es la presión parcial del vapor en el sistema y P_0 es la presión de vapor que existiría sobre el líquido puro a la misma temperatura. Cuando P/P_0 es alrededor de 0.01 o menos, la cantidad de adsorción física es insignificante excepto en sólidos que poseen poros finos. A valores de P/P_0 en la región de 0.1, la cantidad adsorbida corresponde a una monocapa. La adsorción física se convierte en multicapas para valores de P/P_0 aproximadamente de 0.1 a 0.3 y cuando P/P_0 se incrementa a 1.0, se alcanza la presión de vapor del líquido puro, pasando la adsorción de multicapas a una condensación volumétrica.

La adsorción física no es específica, ésta se presenta para todos los vapores o gases y sobre todo tipo de superficies, siempre que P/P_0 sea suficientemente grande. (Sin embargo, esto no significa que la cantidad adsorbida a un valor dado de P/P_0 sea independiente de la naturaleza del adsorbato o adsorbente). Este tipo de adsorción generalmente ocurre

a bajas temperaturas donde la adsorción puede ser fácilmente reversible y el equilibrio se establece muy rápidamente a menos que ocurra una difusión a través de poros finos. Ciclos de adsorción y desorción pueden realizarse repetidamente sin cambio en la naturaleza del adsorbato, incrementando o disminuyendo alternativamente la presión o la temperatura.⁹ Además, podrán formarse multicapas de moléculas adsorbidas haciendo que las capas externas se comporten como un sólido o un líquido. La adsorción física se disminuye fácilmente con el decremento de la presión del gas o la concentración del soluto.

Si las fuerzas que actúan son análogas a las de un enlace químico (atracción coulombica de iones de carga opuesta o formación de enlace coordinado o covalente) el proceso se llama adsorción química o quimisorción. En la adsorción química entre la molécula del adsorbato y las moléculas, átomos o iones de la superficie del adsorbente, puede suponerse que se forma un compuesto en la superficie. En este caso, ΔH es comparable a las energías de unión química y el proceso es a menudo irreversible. Las energías involucradas son significativas (10 a 150 Kcal/mol). En consecuencia, el enlace con la superficie de un sólido tiene un carácter más permanente.

En la quimisorción, se requiere de mayor tiempo para que se establezca el equilibrio, especialmente a bajas temperaturas. El efecto de la temperatura sobre la cantidad de material quimisorbido en equilibrio varía de forma compleja para diferentes sistemas. Poco puede decirse del valor general, pero a diferencia con la adsorción física, la cantidad de vapor quimisorbido puede ser bastante grande a temperaturas más elevadas, particularmente arriba del punto de ebullición o indefinida arriba del punto crítico.

La quimisorción puede o no ser reversible. Las sustancias quimisorbidas son atraídas más fuertemente: un cambio químico en el adsorbato al producirse la desorción es buena evidencia de que la quimisorción en realidad ocurrió. Así, oxígeno quimisorbido sobre el carbón puede ser desadsorbido como monóxido de carbono o dióxido de carbono por calentamiento. La reversibilidad en la quimisorción puede ser en general afectada únicamente si la temperatura es alta.

La quimisorción, en algunos casos, requiere de una energía de activación considerable y ésta es específica para cada caso. Muchos tipos de quimisorción manifiestan una energía de activación y, por consiguiente, proceden a una velocidad apreciable, arriba de ciertas temperaturas mínimas. Sin embargo, la quimisorción puede ocurrir rápidamente aún a temperaturas muy bajas, como en el caso del hidrógeno sobre tungsteno metálico que a -183°C . no necesita energía de activación.

La quimisorción es altamente específica, esto significa que ocurrirá únicamente si el adsorbato es capaz de formar un enlace químico con el adsorbente. El alcance de la quimisorción puede variar ampliamente con la naturaleza de la superficie y su previo tratamiento.

Además, la quimisorción se limita normalmente a una sola capa de moléculas (monocapa) unida a la superficie (ya que por definición no existe la quimisorción en multicapas). Los calores involucrados en la quimisorción son considerablemente más grandes que en la adsorción física. En la quimisorción frecuentemente son comparables a los de las reacciones químicas y están en el intervalo de 10 a 150 kcal/mol, mientras que en la adsorción física raramente exceden a 5 kcal/mol.

La quimisorción es usualmente exotérmica, pero es posible que ésta sea endotérmica, como una reacción química: de Boer⁹ ha mostrado que si una molécula se disocia en la adsorción y se presenta la

movilidad completa en dos dimensiones del adsorbato, el número de grados de libertad aumenta. De aquí que ΔS puede ser positiva y, en consecuencia, ΔH también puede ser positiva. En esta circunstancia inusual, si una molécula diatómica se disocia en dos átomos adsorbidos por quimisorción, la energía de disociación de la molécula será más grande que la energía de formación de los enlaces con el adsorbato.

La adsorción endotérmica se ha observado para algunos casos, por ejemplo, cuando el hidrógeno es adsorbido sobre fierro contaminado con sulfuro. La adsorción endotérmica, sin embargo, raramente se presenta.

La quimisorción es importante principalmente a causa de que es uno de los pasos esenciales en las reacciones catalíticas. Se cree generalmente que al menos una de las sustancias reaccionantes en una reacción catalítica debe estar químicamente adsorbida durante la reacción.

Los aspectos generales que distinguen la adsorción física de la quimisorción se resumen en la Tabla 1.1¹⁰

ADSORCION FISICA

- 1) Baja entalpia de adsorción (<2 ó 3 veces la entalpia de evaporación).
- 2) No es específica.
- 3) Monocapas o multicapas.
- 4) No disociación de especies adsorbidas.
- 5) Únicamente significativa a temperaturas relativamente bajas.
- 6) No activada, rápida y reversible.
- 7) No hay transferencia -- de electrones, aunque puede ocurrir la polarización del adsorbato.

QUIMISORCION

Alta entalpia de adsorción (>2 ó 3 veces la entalpia de evaporación).
Altamente específica.
Únicamente monocapas.
Puede involucrar disociación.
Es posible arriba de un amplio intervalo de temperaturas.
Activada, puede ser -- lenta e irreversible.
Transferencia de electrones para la formación del enlace entre el adsorbato y la superficie.

1.3 Adsorción en sistemas sólido-gas

La cantidad de gas retenido por una muestra de sólido es proporcional a la masa (m) de la muestra y depende también de la temperatura (T), la presión de vapor (P), la naturaleza del sólido y la del gas. Si n es la cantidad de gas adsorbido expresado en moles por gramo de sólido, entonces

$$n = f (P, T, \text{ gas, sólido}) \quad (1.1)$$

Para un gas dado el cual es adsorbido en un sólido particular manteniendo la T fija la ec (1.1) es

$$n = f (P)_{T, \text{ gas, sólido}} \quad (1.2)$$

Si la T es menor que la T crítica del gas, otra alternativa es

$$n = f \left(\frac{P}{P_s} \right)_{T, \text{ gas, sólido}} \quad (1.3)$$

Esta es más útil, siendo P_s la presión de vapor saturado del gas a separar.

La ec (1.2) y (1.3) son expresiones de isotermas de adsorción.¹²

El proceso de adsorción de gases por sólidos muestra las siguientes características:

1.- La adsorción es selectiva. Ciertos gases se adsorben rápidamente y en grandes cantidades, otros en mucha menor cantidad y algunos prácticamente pasan por el mismo adsorbente sin ser adsorbidos.

2.- La adsorción es muy rápida. La velocidad de adsorción, sin embargo, depende del grado de saturación del adsorbente, siendo mayor cuanto menos saturada esté la superficie del adsorbente.

3.- El grado de adsorción depende de la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura por encima de la temperatura crítica del adsorbato, menor es la adsorción del mismo.

4.-El grado de adsorción depende de la naturaleza química del adsorbente y de su área. La superficie que corresponde a 1 gr. de adsorbente se llama superficie específica (s.e.). Los adsorbentes que tienen buena adsorción, tienen una superficie específica muy grande. La magnitud de la s.e. de los distintos adsorbentes puede ser de lo más variada, desde 20 m²/gr para el caso de óxido de hierro (Fe₂O₃), hasta un intervalo de 100-300 m²/gr como es para la alúmina y bauxita activada, magnesia (MgO) y tierras tratadas.

Un mayor aumento de la superficie está ligado generalmente con la existencia de poros finos en el sólido; cuanto más poroso sea el adsorbente, mayor será su superficie específica, variando de cientos hasta miles de m²/gr, como en el caso del carbón activado, los geles silíceos y cristales porosos de zeolita.

5.-El grado de adsorción por unidad de peso del adsorbente depende de la presión parcial del gas adsorbido. Sin embargo, llegará un momento en que se sature el sólido y el aumento en la presión no cambiará la cantidad de gas adsorbida.

6.-En los casos donde se presenta adsorción física, la adsorción es reversible. Al aumentar la presión aumentará la adsorción y al disminuir la presión, se liberará parte del gas adsorbido.^{13,14}

1.4 Adsorción en fase líquida

La adsorción en fase líquida es quizás aun más importante que la adsorción de gases en sólidos. Sin embargo, los sistemas sólido-líquido, líquido-gas y líquido-líquido que comprenden este tipo de adsorción son menos comprendidos que la adsorción gas-sólido. En consecuencia, pueden establecerse pocas generalidades con respecto a estos sistemas.

En los sistemas en que existe una fase líquida, puede suponerse adsorción de gases o de una sustancia disuelta en un líquido.

Para los sistemas líquido-líquido, la regla general es que las sustancias que tienden a disminuir la tensión interfacial entre dos líquidos serán adsorbidas en la interfase, mientras que las sustancias que elevan la tensión interfacial, quedarán disueltas en la fase líquida y no se concentrarán en la interfase, como es el caso de los electrólitos fuertes, la sacarosa, el ácido aminobenzoico en agua, o la anilina en el ciclohexano.¹⁵

En sistemas sólido-líquido, generalmente la adsorción de sustancias de soluciones muestra las mismas características que la adsorción de gases. Es muy selectiva o se adsorbe el disolvente o se adsorbe el soluto, mientras que raras veces se adsorben ambos. Si hay más de un soluto presente, probablemente se adsorberá uno de ellos con preferencia sobre los demás. El grado de adsorción de una sustancia está determinado principalmente por la forma en que ésta afecta la tensión interfacial del disolvente. Las sustancias que tienen un mayor efecto en la disminución de la tensión interfacial, son las que se adsorben con más facilidad y en mayor cantidad, por ejemplo: soluciones acuosas de jabón, ácidos sulfónicos y sulfonatos, así como otros tipos de compuestos orgánicos.

En forma general para compuestos orgánicos, cuanto más alto es el peso molecular y/o más compleja es la estructura de la molécula, mayor es la facilidad con que se adsorbe. Por ejemplo, los compuestos aromáticos son más adsorbibles que los alifáticos.¹⁶

Los sistemas sólido-líquido presentan adsorción de no electrólitos o electrólitos débiles y de electrólitos fuertes.

En la adsorción de no electrolitos o electrólitos débiles, pueden presentarse dos casos:

- a) Adsorción positiva, donde se adsorbe más soluto que disolvente.

Esta se presenta comúnmente con soluciones acuosas de sustancias orgánicas, donde necesariamente las moléculas del soluto se unen al adsorbente y como ejemplos tenemos la eliminación de materia colorante del azúcar y del aceite con carbón activado.

b) Adsorción negativa, donde se adsorbe relativamente más disolvente que soluto. Esta ocurre con soluciones de muchas sales inorgánicas. La explicación sugerida para este tipo de adsorción es la de que al adsorberse el disolvente (agua) preferentemente, se eleva la concentración del soluto.

El grado de adsorción a una temperatura y concentración dadas, varía con la naturaleza del adsorbente, del adsorbato y del disolvente. La adsorción disminuye al aumentar la temperatura pero en general este efecto es menor en el caso de soluciones que en el de gases.

Adsorción de electrolitos fuertes. Cuando se adsorben electrolitos fuertes pueden presentarse tres casos:

1) ambos iones se adsorben en igual proporción (adsorción molecular como efecto neto)

2) Un ion se adsorbe poco o nada, mientras el otro o los otros se intercambian iónicamente con algunas impurezas del adsorbente (adsorción con intercambio iónico).

La aplicación más conocida de intercambio iónico es el uso de zeolitas (silicatos naturales) para ablandamiento de agua, esto es para la eliminación de los iones que le dan dureza (Ca y Mg), substituyéndolos por un ion que no produce dureza (Na). En general las disoluciones iónicas se pasan sobre ciertos tipos de adsorbentes, los cationes o aniones de las disoluciones se intercambian con los cationes o aniones del adsorbente.

3) La adsorción de los iones OH^- o H^+ es tan marcado que el compuesto se hidroliza (adsorción hidrolítica).^{17,18}

La adsorción de soluciones multicomponentes, juega un papel muy importante en un gran número de sistemas industriales y naturales. Desafortunadamente, la adsorción de multicomponente es frecuentemente complicada por interacciones y competencia entre adsorbatos y adsorbentes en el sistema. Para desarrollar un modelo matemático que describa o prediga adsorción dinámica, se requiere lo siguiente: 1) Una descripción completa del comportamiento en el equilibrio, que es el máximo nivel de adsorción alcanzado en un sistema adsorbato/ adsorbente, como una función de la concentración del adsorbato en la fase líquida. 2) Una caracterización matemática de la rapidez de adsorción asociada, la cual es controlada por la resistencia dentro de las partículas adsorbentes. 3) Un balance de materia para cada componente dentro del sistema.

Los pasos 1, 2 y 3 se combinan en un modelo completo que consiste de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales que describen la continuidad de cada componente en cada fase junto con ecuaciones que expresan el sistema inicial y las condiciones límite.

Debido a que el sistema de ecuaciones diferenciales parciales no es lineal, para su solución se usan métodos numéricos.¹⁹

1.5 Medición de la adsorción

La adsorción suele determinarse midiendo el agotamiento de la sustancia adsorbida en la fase gaseosa o líquida.

Si se pone en contacto una solución de concentración conocida C_0 con carbón activado se ve que la concentración disminuye hasta un valor de equilibrio C .

En cada sistema la cantidad adsorbida es función de cuatro factores:

- 1) Cantidad de adsorbente (fase sólida)

- 2) C_0 (concentración) de adsorbato en la fase en contacto con la superficie
- 3) Temperatura
- 4) Tiempo

Si el tamaño de partícula del adsorbente es uniforme, esto es, si el adsorbente tiene un área fija por unidad de peso (la superficie que corresponde a 1 gr de adsorbente se llama superficie específica), será lógico que la cantidad adsorbida a C_0 y T sea proporcional al peso del adsorbente. Por ello, suele darse la cantidad adsorbida en peso, x , por unidad de peso del adsorbente. Así, x/m es el peso de sustancia adsorbida por m gramos de adsorbente o sólido.

Cuando se determina x/m en función de la concentración al equilibrio (a temperatura constante), la curva que resulta se llama isoterma de adsorción y tiene la forma indicada en la Figura 1.1.17

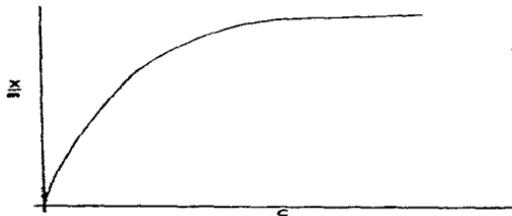


Fig.1.1 isoterma de adsorción

Esta forma de curva indica que la capacidad de la superficie para adsorber es limitada, y que al aumentar la concentración del adsorbato, esta capacidad se acerca cada vez más a su límite. Este tipo de gráfica es conocida como del tipo de Langmuir y corresponde a isotermas experimentales de adsorción de monocapas.17.20.21

CAPITULO SEGUNDO

MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCION

CAPITULO 2

MODELOS PARA ISOTERMAS DE ADSORCION

Se describirán las principales aproximaciones teóricas, las cuales hacen posible pronosticar las formas de las isotermas de adsorción y las ventajas y limitaciones de cada modelo.

Cuando las especies adsorbidas están en equilibrio con la fase gaseosa, la concentración en la superficie depende de la presión del gas, la temperatura, naturaleza del adsorbato y características del adsorbente como la orientación y perfección del cristal y la limpieza química de la superficie. La expresión usada más frecuentemente, es la isoterma de adsorción que expresa a temperatura constante la concentración de las especies adsorbidas como una función de la presión de equilibrio del gas. La concentración de especies adsorbidas puede ser expresada de dos formas, por el volumen de gas adsorbido (v) o por la relación de dicho volumen v con el volumen máximo de monocapa (v_m) que puede adsorberse. La relación $(\frac{v}{v_m}) = \theta$, define la fracción de cobertura o grado de recubrimiento θ .

Varias isotermas se han establecido teóricamente (pueden estar basadas en cinética, estadística o termodinámica) o ser de tipo empírico. Las más conocidas se muestran en la Tabla 2.1. 22,23,24

Tabla 2.1 Isotermas de adsorción

<u>Nombre</u>	<u>Ecuación</u>	<u>Aplicaciones</u>
Langmuir	$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{bP}{1 + bP}$	ADSORCION FISICA EN MONOCAPA Y QUIMICA
Freundlich	$\theta = KP^{1/n} \quad (n > 1)$	ADSORCION FISICA Y QUIMICA
Temkin	$\theta = \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln A_0 P$	ADSORCION QUIMICA

Fowler	$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta w}{KT}\right)$	ADSORCION FISICA Y QUIMICA
BET	$v = \frac{v_m C P}{(P_0 - P) \left\{ 1 + (C-1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right\}}$	ADSORCION FISICA MULTIMOLECULAR

2.1 Isoterma de Langmuir^{5,25,26}

La teoría de adsorción de Langmuir (1916-1918) establece el primer modelo para la adsorción de gases sobre sólidos. Langmuir consideró los puntos siguientes:

1) Que la superficie de un sólido está constituida por un gran número de espacios elementales, cada uno de los cuales puede adsorber una molécula de gas. Además, supuso que todos los espacios elementales son idénticos en su afinidad por una molécula de gas y que la presencia de una molécula de gas sobre un espacio no afecta las propiedades de los espacios vecinos. Las moléculas adsorbidas no interactúan unas con otras o saltan de un lugar a otro, por lo que la superficie sólo puede adsorber una capa del espesor de una molécula (monocapa). Así, las moléculas pueden fijarse sobre la superficie si encuentran una posición vacía, pero si inciden sobre una posición ocupada serán rechazadas hacia la fase gaseosa.

2) El estado de equilibrio es aquel en que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción.

La fracción de posiciones ocupadas o grado de recubrimiento se denomina θ . Cuando todas las posiciones están ocupadas $\theta = 1$ y por consiguiente la superficie está cubierta, (monocapa completa).

La velocidad de adsorción de las moléculas del gas sobre la superficie es proporcional al número de colisiones de las moléculas con la superficie (esto es, proporcional a la presión P).

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{ads} = \alpha (1 - \Theta) P \quad (2.1.1)$$

Como la fracción de superficie no cubierta, es igual a $(1 - \Theta)$, la velocidad de adsorción puede escribirse como:

$$V_a = K_a P (1 - \Theta) \quad (2.1.2)$$

La velocidad de desorción depende del número de posiciones ocupadas.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{des} = \alpha \Theta \quad (2.1.3)$$

Por lo que puede escribirse de la forma siguiente:

$$V_d = K_d \Theta \quad (2.1.4)$$

donde K es una constante a una temperatura dada e incluye un factor que toma en consideración el hecho de que no todas las moléculas de gas que chocan contra un espacio desocupado se adsorberán, esto es, no todas las colisiones son efectivas.

En el equilibrio, las dos velocidades son iguales de forma que:

$$K_a P (1 - \Theta) = K_d \Theta \quad (2.1.5)$$

Desarrollando la ecuación (2.1.5) tenemos que:

$$K_a P - K_a P \Theta = K_d \Theta \quad (2.1.6)$$

$$K_a P = K_d \Theta + K_a P \Theta \quad (2.1.7)$$

$$K_a P = \Theta (K_d + K_a P) \quad (2.1.8)$$

donde

$$\Theta = \frac{K_a P}{K_a P + K_d} \quad (2.1.9)$$

Esta es la ecuación de la isoterma de Langmuir.

Dado que el valor x/m (masa de la sustancia adsorbida por m gramos de adsorbente) es proporcional a Θ , la ecuación puede ser escrita como sigue:

dividiendo la ecuación anterior entre K_a y llamando $K_a/K_d = b$, tenemos

$$\theta = \frac{\frac{K_a}{K_d} P}{\frac{K_a}{K_d} + \frac{K_a}{K_d} P} = \frac{b P}{1 + b P} \quad (2.1.10)$$

Explícitamente, el cálculo para expresar la constante b como función de la entalpía de adsorción ΔH_a es:

$$b = \frac{\sigma}{K'_d (2\pi m k T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (2.1.11)$$

En esta expresión K'_d es, para una primera aproximación, una cte. m es la masa de la partícula

σ es un coeficiente ≤ 1 llamado el coeficiente de adherencia

k es la constante de Boltzmann

y como θ es proporcional a x/m

$$\frac{x}{m} = \frac{K b P}{1 + b P} \quad (2.1.12)$$

sacando el inverso obtenemos

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1 + b P}{K b P} \quad (2.1.13)$$

si hacemos $Kb = a$ (que es una constante)

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1 + b P}{a P} \quad (2.1.14)$$

$$\frac{P}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} P \quad (2.1.15)$$

Esta ecuación es la de una recta, trazando la gráfica de $\frac{P}{x/m}$ o de $\frac{c}{x/m}$ en función de P o de c respectivamente, se pueden calcular

las constantes a y b , obteniendo la ordenada al origen y la pendiente.

Figura 2.1.22

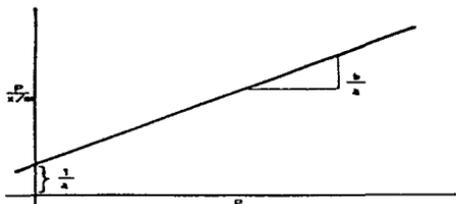


Fig. 2.1 Isotherma de adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir tiene la ventaja de predecir la existencia de un límite superior para altas presiones ($\Theta \rightarrow 1$; cuando $P \rightarrow \infty$). Además, describe el fenómeno en una forma analítica simple y satisfactoria para bajas presiones.

A bajas presiones cuando $bP \ll 1$, de la ecuación (2.1.15) la cantidad adsorbida resulta ser $\frac{x}{m} = aP$.

2.2. Isotherma de Freundlich^{9,22,27,28}

Una isoterma clásica asociada con el nombre de Freundlich y originalmente empírica es:

$$\Theta = K P^{1/n} \quad (2.2.1)$$

$$\begin{aligned} n \text{ y } K &= \text{constantes} \\ P &= \text{presión} \end{aligned}$$

Aquí $n > 1$ y los parámetros n y K , usualmente disminuyen con el incremento de temperatura. Una derivación termodinámica conduce a la interpretación teórica de n como una constante que representa la interacción mutua de especies adsorbidas. Un valor de n más grande que la unidad, el caso más usual, significa que las moléculas adsorbidas se rechazan unas a otras.

La ecuación de Freundlich puede ser derivada combinando la expresión de la energía libre de la superficie con la ecuación de adsorción de Gibbs. De esta manera σ_0 (ergs/cm²), es la energía libre de la superficie en contacto con el solvente puro, y σ_1 , es la energía libre que corresponde a la de la superficie cubierta con una monocapa de soluto; entonces, σ , la energía libre de la superficie cuando una fracción Θ es cubierta con soluto está dada por:

$$\sigma = \sigma_0(1 - \Theta) + \sigma_1\Theta = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_1)\Theta \quad (2.2.2)$$

$$\text{donde } \Theta = \frac{\left(\frac{X}{m}\right)}{\left(\frac{X}{m}\right)_m} \quad (2.2.3)$$

$(x/m)_m$ es la capacidad correspondiente a una monocapa; de esta manera, tenemos que:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)\left(\frac{X}{m}\right)}{\left(\frac{X}{m}\right)_m} \quad (2.2.4)$$

Para soluciones diluidas, (x/m) puede ser igualada con el exceso de superficie de Gibbs, Γ , así se tiene que:

$$\frac{X}{m} = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\left(\frac{X}{m}\right)_m} \frac{d\left(\frac{X}{m}\right)}{dc} \quad (2.2.5)$$

Integrando:

$$\ln\left(\frac{X}{m}\right) = \frac{RT\left(\frac{X}{m}\right)_m}{\sigma_0 - \sigma_1} \ln c + \ln K \quad (2.2.6)$$

Si $\frac{RT\left(\frac{X}{m}\right)_m}{\sigma_0 - \sigma_1}$ es reemplazado por $\frac{1}{n}$ tenemos que:

$$\Theta = \frac{X}{m} = Kc^{1/n} \quad (2.2.7)$$

la cual es la forma usual de la ecuación de Freundlich, donde K y n son constantes y c es la concentración.

Una característica esencial de esta derivación es que está basada sobre una aproximación la cual es únicamente aplicable a soluciones diluidas.

La ecuación de Freundlich probó ser aplicable a la adsorción de gases, pero limitada a ciertos intervalos de presión.

Sustituyendo en la ecuación (2.2.7) la concentración por la presión tenemos que:

$$\Theta = Kp^{1/n} \quad (2.2.8)$$

Esta ecuación fue usada por Freundlich y otros para describir la isoterma de adsorción de gases en sólidos.

2.3 Isoterma de Temkin (Slygin - Frumkin) 9.22.29.30

La isoterma de Temkin es obtenida suponiendo que en sistemas donde hay quimisorción, el calor de adsorción y las energías de activación E_a y E_d , presentan una dependencia lineal con respecto a la cobertura Θ .

$$Q - E_a - E_d = (E_{a0} - E_{d0}) + (\alpha + \beta)\Theta = -Q_0(1 - \gamma)\Theta \quad (2.3.1)$$

Q = Energía de adsorción

γ = constante

Q_0 = calor de adsorción cuando $\Theta = 0$

E_a = Energía de activación de adsorción

E_d = Energía de activación de desadsorción

La forma más simple de comprender la dependencia de la energía de adsorción con respecto a la cobertura Θ es suponer una superficie

uniforme, donde la disminución de Q es causada por las interacciones repulsivas entre las partículas adsorbidas al aumentar el grado de cobertura. En superficies no uniformes, este efecto es más dominante debido a la naturaleza heterogénea de la superficie. Esto ha sido principalmente observado para cobertura de superficie intermedia ($0.2 < \theta < 0.8$).

En la derivación de la ecuación de Temkin se supone que el número de lugares para que se lleve a cabo la adsorción es constante y tienen energías de adsorción entre Q y $(Q+dQ)$, independiente de los valores de Q .

En los espacios disminuye la energía de adsorción con el incremento de cobertura de la superficie conforme a la ecuación

$$Q = Q_0(1 - \gamma \theta) \quad (2.3.2)$$

De acuerdo con el concepto de adsorción de equilibrio podemos escribir la función de densidad de probabilidad $g(Q)$ en la forma de una variable con distribución uniforme:

$$g(Q) = \frac{1}{Q_0 \gamma} = \text{constante} \quad [Q_0(1 - \gamma) \leq Q \leq Q_0] \quad (2.3.3)$$

para la cual

$$\int_{Q_0(1-\gamma)}^{Q_0} g(Q) dQ = \int_{Q_0(1-\gamma)}^{Q_0} \frac{dQ}{Q_0 \gamma} = 1 \quad (2.3.4)$$

Repetiendo la secuencia de cálculo usada en la derivación en la isoterma de Freundlich, para $g(Q)$ se obtiene que:

$$\theta = \int \theta(Q) g(Q) dQ = \frac{1}{Q_0 \gamma} \int_{Q_0(1-\gamma)}^{Q_0} \frac{b_0 p \exp(Q/RT)}{1 + b_0 p \exp(Q/RT)} dQ = \frac{RT}{Q_0} \int_{\xi}^{\xi_0} \frac{d\xi}{1 + \xi} \quad (2.3.5)$$

sustituyendo

$$b_0 p \exp(Q/RT) = \xi; \quad b_0 p \exp[Q_0(1-\gamma)/RT] = \xi_0, \quad \text{y } b_0 p \exp(Q_0/RT) = \xi_1$$

Integrando y sustituyendo los límites de integración tenemos

$$\theta = \frac{RT}{Q_o \gamma} \left[\ln \frac{1 + B_o p}{1 + B_o p \exp(-Q_o \gamma / RT)} \right] \quad (2.3.6)$$

donde $B_o = \exp(Q_o / RT)$

A valores de cobertura promedio ($\theta_{-} \leq \theta \leq \theta_{+}$) se supone que $B_o p \gg 1$, y al mismo tiempo Q_o es suficientemente grande para que $B_o p \exp(-Q_o \gamma / RT) \ll 1$. Con esta simplificación, la ecuación (2.3.6) toma la siguiente forma

$$\theta = \frac{RT}{Q_o \gamma} \ln B_o p \quad (2.3.7)$$

La cual es la ecuación de la isoterma de Temkin.

donde $Q_o =$ calor diferencial de adsorción para $\theta = 0$.

$B_o = \exp Q_o / RT$ B_o es independiente de la superficie cubierta.

La misma expresión matemática se obtiene si la caída de Q es causada por fuerzas de repulsión sobre superficies uniformes o superficies heterogéneas.

2.4 Isoterma de Fowler^{22,31}

Esta isoterma puede ser deducida por termodinámica estadística, tomando en cuenta las interacciones entre partículas adsorbidas. La isoterma de Fowler está basada en las siguientes suposiciones:

- 1) Un átomo adsorbido está unido a un lugar definido con una energía de interacción ϵ_o y este átomo puede difundirse de un lugar a otro.
- 2) Los átomos adsorbidos en lugares vecinos más cercanos tienen una energía de interacción $2w / z$, donde z es el número de coordinación

lateral, w es el término de interacción y w es > 0 si los átomos adsorbidos se repelen entre sí; w es < 0 si los átomos adsorbidos se atraen.

3) ϵ_0 es una constante independiente de la cobertura θ y consecuentemente del número y distribución de las especies adsorbidas.

4) Las moléculas adsorbidas son distribuidas al azar sobre la superficie. Los efectos de disociación no son tomados en cuenta.

La isoterma de Fowler se expresa como:

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta w}{KT}\right) \quad (2.4.1)$$

P es la presión, K es la constante de Boltzmann; y la expresión para la constante b es:

$$\frac{1}{b} = (2\pi m)^{3/2} K T^{3/2} \frac{f_g(T)}{h^3 f_a(T)} \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{KT}\right) \quad (2.4.2)$$

$f_g(T)$ y $f_a(T)$ son las funciones de partición de la molécula en la fase gaseosa y en la fase adsorbida respectivamente y h , es la constante de Planck.

En un lugar con una orientación dada, el número de coordinación lateral es constante y la forma de la isoterma puede ser definido como una función del término de interacción w . Para establecer la influencia de este término de interacción, es conveniente expresar a θ como una

función de $\text{Log} \frac{P(\theta)}{P(1/2)}$ para diferentes valores de $\frac{W}{KT}$.

Puede notarse que para $\frac{W}{KT} = 0$, la isoterma tiene la forma $bP = \frac{\theta}{1-\theta}$, esto es, la isoterma de Langmuir la cual puede ser considerada como un caso especial de la isoterma de Fowler.

2.5 Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) 7.29,31,32,33,34,35

En muchas ocasiones, la adsorción en multicapas puede representarse por una isoterma de adsorción en forma de S y la ecuación de Langmuir no es capaz de representar isotermas de esta forma. Esto ocurre cuando la adsorción de vapores sobre sólidos porosos se estudia a presiones de vapor relativamente elevadas (próximas a la saturación).

La característica principal de la adsorción de los vapores, es el paso a la condensación volumétrica a la presión límite que es igual a la presión del vapor saturado del líquido $P = P_0$.

En estas condiciones, la magnitud de la adsorción de los vapores de los líquidos que mojan a un sólido, se hace infinita y de esta manera la adsorción se hace polimolecular.

La ecuación de BET es el modelo más importante de adsorción en multicapas. Esta fue la primera y aún es la más útil cubriendo el intervalo completo de presiones hasta la P_0 (presión de saturación). Es útil como guía cualitativa para trabajos experimentales y es la base de los métodos usados para determinar áreas superficiales.

Con la ayuda de pocas suposiciones simplificadas es posible realizar una derivación de una isoterma de capas multimoleculares que es similar a la derivación de Langmuir para capas unimoleculares ó monocapa. El modelo para obtener la ecuación de BET está basado en los siguientes postulados:

1) La superficie del sólido tiene cierto número de lugares equivalentes, que están disponibles para la adsorción localizada en la primera capa.

2) Cada una de las moléculas adsorbidas en la primera capa es considerada como un lugar posible para la adsorción en una segunda capa; cada una de las moléculas adsorbidas en la segunda capa es considerada como un posible lugar para la adsorción en una tercera capa, etc.

3) Todas las moléculas en la segunda y demás capas superiores, se supone que tienen la misma función de partición que en el estado líquido, que es diferente a la función de partición de la primera capa.

El calor de adsorción (Q_1) de la primera capa es diferente con respecto a las capas subsiguientes. El calor de adsorción para la segunda y capas subsiguientes son iguales al calor de licuefacción (Q_v) de la fase condensada.

4) En todas las capas las interacciones horizontales entre moléculas, no se toman en cuenta.

Así, el modelo propone que hay una colección de pilas de moléculas edificadas sobre las moléculas de la primera capa con ninguna interacción entre pilas pero con una distribución en las pilas superiores gobernadas por la minimización de la energía libre del sistema, como se muestra en la Figura 2.2. S_0 es la porción de superficie descubierta, S_1 es la superficie cubierta por una capa, S_2 por una doble capa, etc.

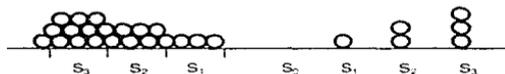


Fig. 2.2 Modelo de BET

En este modelo se representa un líquido, donde cada molécula tiene solamente dos vecinos cercanos con los cuales interactúa (uno arriba y uno abajo en la pila) en lugar de 10 ó 12 para un líquido real. También en este modelo el calor de adsorción por mol en la segunda y demás capas superiores es igual al calor de licuefacción Q_v el cual, en general, es diferente y menor que el calor de adsorción de la primera capa, Q_1 .

Para eliminar inconsistencias prácticas, se han propuesto varias modificaciones de la ecuación original de BET, pero se ha hecho poco progreso real para obtener un modelo estrictamente localizado.

La teoría de BET de adsorción multimolecular nos conduce a la ecuación de la isoterma de adsorción sobre una superficie libre³⁵

$$v = \frac{v_{CP}}{(P_0 - P) \left\{ 1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right\}} \quad (2.5.18)$$

2.5.1 Derivación de la Ecuación de BET

La condición para el equilibrio es que la cantidad de cada capa alcance un valor de estado estacionario con respecto a la siguiente capa. Así la velocidad de condensación en la superficie descubierta S_0 es igual a la velocidad de evaporación de la primera capa S_1 .

$$Q_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \quad (2.5.1)$$

donde P = presión

Q = calor de adsorción

Q_1, b_1 = son constantes

S_1 puede cambiar en cuatro diferentes pasos:

- Por condensación en la superficie descubierta.
- Por evaporación de la primera capa.
- Por condensación en la primera capa.
- Por evaporación de la segunda capa.

Así en el equilibrio obtenemos

$$Q_1 P S_1 + b_2 S_2 e^{-Q_2/RT} = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} + Q_1 P S_0 \quad (2.5.2)$$

donde las constantes Q_2, b_2 y Q_v son definidas similarmente a Q_1, b_1 y

Q_1 de la ecuación (2.5.1) y (2.5.2)

$$Q_2 P S_2 = b_2 S_2 e^{-Q_2/RT} \quad (2.5.3)$$

La velocidad de condensación de la primera capa es igual a la velocidad de evaporación de la segunda capa. Por lo tanto, para las

siguientes superficies

$$Q_i P S_{i-1} = b S_i e^{-Q_i RT} \quad (2.5.4)$$

La superficie total está dada por:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (2.5.5)$$

y el volumen total adsorbido es:

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i \quad (2.5.6)$$

donde v_0 es el volumen de gas adsorbido en un centímetro cuadrado de superficie adsorbente cuando está cubierta con una capa completa (unimolecular) de gas adsorbido. Se deduce que

$$\frac{v}{Av_0} = \frac{v}{v_0} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (2.5.7)$$

donde v_m es el volumen del gas adsorbido cuando la superficie total del adsorbente es cubierta con una capa unimolecular completa.

Se puede expresar S_1, S_2, \dots, S_i en términos de S_0

$$S_1 = Y S_0, \text{ donde } Y = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) P e^{Q_1 RT} \quad (2.5.8)$$

$$S_2 = X S_1, \text{ donde } X = \left(\frac{a_2}{b_2}\right) P e^{Q_2 RT} \quad (2.5.9)$$

$$S_3 = X S_2 = X^2 S_1 \quad (2.5.10)$$

$$S_i = X S_{i-1} = X^{i-1} S_1 = Y X^{i-1} S_0 = C X^{i-1} S_0 \quad (2.5.11)$$

donde $C = \frac{Y}{X} = \left(\frac{a_1 b_2}{b_1 a_2}\right) e^{(Q_2 - Q_1) RT} = e^{(Q_2 - Q_1) RT} \quad (2.5.12)$

Sustituyendo en la ecuación (2.5.7) obtenemos

$$\frac{v}{v_0} = \frac{C S_0 \sum_{i=1}^{\infty} i X^i}{S_0 \left[1 + C \sum_{i=1}^{\infty} X^i \right]} \quad (2.5.13)$$

La suma representada en el denominador es simplemente la suma de una progresión geométrica infinita.

$$\sum_{i=1}^{\infty} X^i = \frac{X}{1-X} \quad (2.5.14)$$

De la suma en el numerador tenemos que

$$\sum_{i=1}^{\infty} i X^i = X \frac{d}{dX} \sum_{i=1}^{\infty} X^i = \frac{X}{(1-X)^2} \quad (2.5.15)$$

por lo tanto se deduce que

$$\frac{v}{v_m} = \frac{CX}{(1-X)(1-X+CX)} \quad (2.5.16)$$

Si hablamos de adsorción sobre una superficie libre, entonces a la presión de saturación del gas, P_0 , pueden formarse un número infinito de capas sobre el adsorbente. Para hacer que $v = \infty$ cuando $P = P_0$, X debe ser igual a la unidad. Así de la ecuación (2.5.9)

$$\left(\frac{Q_1}{b}\right) P_0 e^{Q_1/RT} = 1, \text{ y } X = \frac{P}{P_0} \quad (2.5.17)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.5.16) obtenemos la ecuación de la isoterma de BET

$$v = \frac{v_m CP}{(P_0 - P) \left\{ 1 + (C-1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right\}} \quad (2.5.18)$$

donde v es el volumen del gas adsorbido a una presión (P) y a una temperatura a la cual la presión de vapor del adsorbato es P_0 ; v_m es el volumen del gas adsorbido cuando la superficie total del adsorbente está cubierta con una capa monomolecular completa y C es la constante relacionada exponencialmente a $Q_1 - Q_v$ que es la diferencia entre el calor de adsorción de la primera capa y el calor de licuefacción del adsorbato.²²

Las siguientes consideraciones muestran que la ecuación (2.5.18), proporciona una isoterma en forma de S. La constante C , como regla es

mucho más grande comparada con la unidad y por lo tanto la isoterma consistirá de dos regiones. La región a baja presión será cóncava al eje de la presión y para $P \ll P_0$ la ecuación (2.5.18) se reduce a

$$v = \frac{\left(\frac{v_m C}{P_0} P\right)}{\left(1 + \frac{C}{P_0} P\right)} \quad (2.5.19)$$

la cual es una forma especial de la ecuación de Langmuir.

A presiones altas, como P se aproxima a P_0 , v aumenta y la curva se hace cóncava al eje de la presión.

Para el propósito práctico la ecuación (2.5.18) puede escribirse de la siguiente manera.

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \left(\frac{C-1}{v_m C}\right) \frac{P}{P_0} \quad (2.5.20)$$

La ecuación (2.5.20), está en la forma conveniente para representar gráficamente $P/v(P_0 - P)$ contra P/P_0 , resultando una línea recta, cuya intersección es $1/v_m C$ y cuya pendiente es $(C-1)/v_m C$. Así, de la pendiente y la intersección se pueden evaluar las constantes v_m (volumen de gas requerido para formar una capa unimolecular completa adsorbida) y C (que es aproximadamente igual a $e^{(Q-RT)/RT}$).

Con la ayuda de la teoría de BET se pueden medir las superficies de los sólidos y establecer con bastante certeza que la adsorción física puede constar de capas únicas, capas múltiples o condensación del adsorbato como un líquido en los capilares diminutos del adsorbente; puede inclusive, reunir las tres a la vez. A continuación se analiza un ejemplo de la aplicación de la ecuación de BET:

Usando nitrógeno y sílica gel como adsorbente, se obtuvieron los siguientes datos de la isoterma de adsorción:

P/P_o: 0.055 0.061 0.077 0.094 0.120 0.158 0.177

v(cm³/gr): 131.3 134.3 139.9 148.9 153.5 164.0 169.3

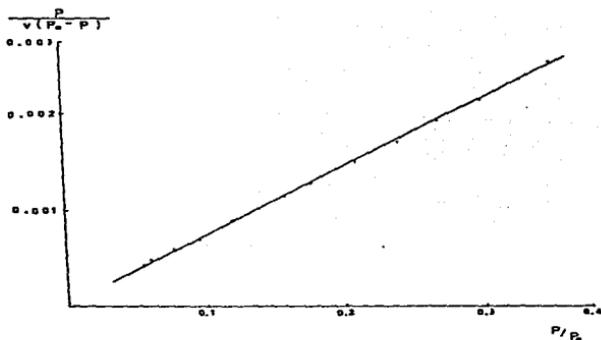
P/P_o: 0.209 0.240 0.270 0.300 0.330 0.352

v(cm³/gr): 176.9 184.5 192.3 200.0 207.7 217.7

De la ecuación de BET, si se representa gráficamente P/v (P_o-P) vs (P/P_o), se calcula la pendiente y la intersección, así obtenemos el área de la superficie y el parámetro C.

Analizando los datos se obtiene que

<u>P/P_o</u>	<u>P/v (P_o-P)</u>
0.055	0.000444
0.061	0.000484
0.077	0.000596
0.094	0.000697
0.120	0.000888
0.158	0.001144
0.177	0.001270
0.209	0.001494
0.240	0.001712
0.270	0.001923
0.300	0.002143
0.330	0.002371
0.352	0.002564



La pendiente $(C-1/v_m C) = 0.00703 \text{ cm}^3/\text{gr}$

Intersección $1/v_m C = 4.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{gr}$

Así $C = 166$ y $v_m = 141 \text{ cm}^3/\text{gr}$

Por lo tanto

$$v_m = 141 \text{ cm}^3/\text{gr} \cdot 1/22414 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot 6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

El área promedio ocupada, reportada³³ para una molécula de gas nitrógeno es de 16.2 \AA^2 (0.162 nm^2), resultando:

$$\begin{aligned} v_m &= 3.8 \times 10^{21} \text{ moléculas/gr} \cdot 16.2 \text{ \AA}^2/\text{molécula} \cdot 1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{\AA}^2 \\ &= 614 \text{ m}^2/\text{gr} \end{aligned}$$

Una revisión de los últimos años indica que la adsorción física puede expresarse por uno de los cinco tipos de isothermas de adsorción (gráficas del volumen de gas adsorbido frente a la presión). En todos

los casos la cantidad de vapor adsorbido se incrementa gradualmente, conforme su presión parcial se incrementa, convirtiéndose en algún punto equivalente a una monocapa, pero tiende a una multicapa, la cual se convierte gradualmente en una fase condensada. Estos cinco tipos de isoterma están en la Figura (2.3).¹¹

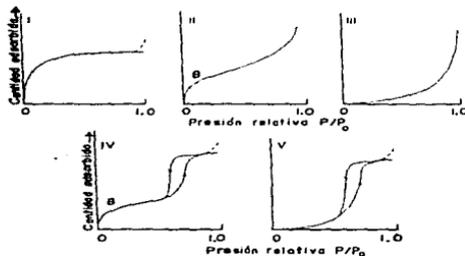


Fig. 2.3 Los cinco tipos de isotermas de adsorción clasificadas por Brunauer et. al. (frecuentemente llamada la clasificación de BDDT)

Isoterma tipo I.- Es característica de la adsorción física de vapores por sustratos sólidos cuyos poros son lo suficientemente pequeños para evitar la formación de películas más espesas que la constituida por una capa simple. La adsorción de la mayor parte de vapores (particularmente no polares) por carbón produce isotermas del tipo I y es a menudo referida como la de tipo Langmuir, debido a que corresponde a isotermas experimentales de adsorción de monocapas; el resto de las curvas están asociadas con adsorción de multicapas.

Isoterma tipo II.- En forma de S o algunas veces llamada sigmoide, es comúnmente encontrada en estructuras no porosas. En la gráfica II, en

el punto B, ocurre un cambio repentino que indica la etapa en la cual se completa la cobertura de la monocapa. Si la adsorción física se realiza en capas múltiples de espesor indefinido, a presiones relativas suficientemente elevadas, se obtienen las isotermas del tipo II. Estas han resultado ser muy útiles para medir por el método de adsorción las superficies de sólidos porosos o finamente divididos.

Isoterma tipo III.- Si el calor de adsorción de un gas o un vapor es menor que el calor de licuefacción, se observan las isotermas del tipo III. Esta es convexa sobre todo el intervalo y no muestra un punto B. Es relativamente rara y típica de un sistema donde las fuerzas de adsorción son relativamente débiles, como cuando el adsorbato no es mojado en la superficie, por ejemplo la adsorción del vapor de agua por gráfita o por negro de humo desoxigenado.

Isoterma tipo IV.- Si un sólido tiene poros de tamaño medio (20 a 500 Å de diámetro) proporciona las isotermas de adsorción del tipo IV, que se supone representan una combinación de la adsorción en capas únicas, la adsorción en capas múltiples y la condensación capilar. A valores bajos de P/P_0 , la isoterma es similar al tipo II, pero la adsorción se incrementa marcadamente a valores más altos de P/P_0 donde la condensación capilar toma lugar. Isotermas de este tipo son a menudo encontradas con catalizadores industriales tales como sílice-alumina usado en el cracking de hidrocarburos para formar gasolina. La curva de condensación capilar puede ser usada para determinar la distribución del tamaño de poro.

Isoterma tipo V.- Si el calor de adsorción es pequeño, los sólidos que tienen poros diminutos producirán las isotermas del tipo V que es similar al tipo III pero con condensación capilar que toma lugar a altos valores de P/P_0 . Es también relativamente rara y puede ilustrarse por las curvas para la adsorción del vapor de agua por carbón.

Para las isotermas de los tipos I, II y IV el calor de adsorción es frecuentemente del 50 al 100% más elevado que el calor de licuación; mientras que para los tipos III y V es igual o menor que el calor de licuación del adsorbato.9.15.36.37.38

CAPITULO TERCERO

TIPOS DE ADSORBENTES

CAPITULO 3

TIPOS DE ADSORBENTES

Los adsorbentes son usualmente partículas granulares porosas usadas en camas fijas (arriba de 5 mm de diámetro) y en camas fluidizadas (abajo de 0.05 mm de diámetro). La capacidad de adsorción de tales partículas aumenta con el contenido del soluto en el fluido en contacto con ellos.³⁹

Los adsorbentes comerciales que exhiben ultraporosidad y los cuales son generalmente usados para la separación de gas y mezclas de vapor incluyen: los carbonos activados, arenas activadas, geles inorgánicas tales como sílica gel y alúmina activada, y los tamices moleculares de zeolitas.⁴⁰

3.1 Carbón activado^{41,42,43,44,45,46}

La principal operación en la manufactura de carbón activado es el calentamiento de materiales que contienen carbón, así que los componentes volátiles que están presentes originalmente y los formados durante el calentamiento son destilados, dejando una estructura altamente porosa. La primera etapa de calentamiento del material, abarca el intervalo de temperatura de 100-200 °C, y es donde ocurre la eliminación de la humedad y de compuestos orgánicos volátiles de bajo peso molecular. El siguiente paso es la carbonización, que ocurre en un intervalo de temperatura de 250-300 °C; aquí el material se descompone en grafito y además se separan el oxígeno e hidrógeno como compuestos gaseosos. La etapa final es la activación que sucede en un intervalo de temperatura de 800-980 °C.

Los materiales que han sido usados para la producción de carbón

activado incluyen huesos, hulla, corteza de coco, granos de café, pescado, huesos de frutas, algas, melaza, cáscara de nuez, coque de petróleo, acerrín y todos los tipos de madera. La cantidad de actividad desarrollada por calentamiento depende de la composición y propiedades de los materiales. En muchos casos son requeridos pasos adicionales para obtener carbón altamente activado. Dos de los métodos que han sido extensamente usados son:

(1) La incorporación de aditivos químicos particularmente cloruros metálicos (como el cloruro de zinc) en el material carbonoso pulverizado antes del calentamiento.

(2) La oxidación controlada del carbón usando gases oxidantes tales como el aire o dióxido de carbono a temperaturas elevadas de 800 a 980 °C.

3.2 Sílica gel^{41,47}

La sílica gel está comercialmente disponible como polvo o material granular de varios intervalos de tamaño. La partícula individual tiene una dureza y apartencia cristalina similar a la del cuarzo triturado. El material puede ser representado por la fórmula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Esta es producida haciendo reaccionar silicato de sodio con ácido sulfúrico, coagulando la mezcla en un hidrogel, lavando para remover el sulfato de sodio y secando el hidrogel para producir el adsorbente comercial. El producto final es altamente poroso, con poros estimados en un promedio de 4×10^{-7} cm de diámetro.

Un análisis químico de sílica gel comercial se muestra en la Tabla 3.1⁴¹; el análisis está en base seca.

Tabla 3.1 Análisis químico de sílica gel comercial

Sílica (SiO ₂)	99.71 %
Hierro como Fe ₂ O ₃	0.03
Aluminio como Al ₂ O ₃	0.10
Titanio como TiO ₂	0.09
Sodio como Na ₂ O	0.02
Calcio como CaO	0.01
Zirconio como ZrO ₂	0.01
Trazas de elementos	0.03

3.3. Alúmina activada^{41,47}

La alúmina activada es un óxido de aluminio parcialmente hidratado en forma amorfa y porosa que contiene pequeñas cantidades de otros materiales. Es elaborado por un proceso en el cual se produce aluminio trihidratado altamente poroso y adsorbente. Un análisis típico de alúmina activada grado F-1 elaborada por Aluminum Company of America, aparece en la Tabla 3.2.⁴¹

Tabla 3.2. Análisis químico de alúmina activada

Alúmina (Al ₂ O ₃)	92.00 %
Perdida en ignición (H ₂ O)	6.50
Oxido de sodio (Na ₂ O)	0.90
Oxido ferrico (Fe ₂ O ₃)	0.08
Trazas de elementos	0.52

3.4 Bauxita activada^{39,40,41,48}

La bauxita activada usada para la deshidratación de gas usualmente aparece como granulos duros de color café-rojizo. El material se obtiene calentando bauxita natural bajo condiciones controladas para vaporizar el agua de la alúmina hidratada. El principal componente de la bauxita es generalmente la alúmina trihidratada. Después de la activación, una bauxita activada típica (Florite) tiene la composición que se indica en la Tabla 3.3.⁴¹

Tabla 3.3. Composición de la bauxita activada

Al ₂ O ₃	70-75%
Fe ₂ O ₃	3 - 4
SiO ₂	11- 12
TiO ₂	3 - 4
Volátiles (H ₂ O)	4 - 6

Algunas propiedades físicas de materiales adsorbentes son enumeradas en la Tabla 3.4.³⁹

Tabla 3.4 Tipos de Adsorbentes

Composición	Porosidad interna %	Fracción de espacios vñcios ext. %	Densidad en seco kg/m ³	Superficie m ² /g
Arcilla ácida tratada	30	40	560-880	100-300
Alúmina activada y bauxita	30-40	40-50	720-880	200-300
Aluminosilicato (tamiz molecular)	45-55	35	660-705	600-700
Carbón de hueso	50-55	18-20	640	100
Carbonos	55-75	35-40	180-480	600-1400
Tierras de Fuller	50-55	40	480-640	130-250
Oxido de fierro (Fe ₂ O ₃)	22	37	1440	20
Magnesita (MgO)	75	45	400	200
Silica gel	70	40	400	320

El carbón activado, alúmina activada, silica gel y bauxita activada no poseen una estructura cristalina ordenada y consecuentemente los poros no son uniformes. La distribución de los diámetros de poro de un mismo adsorbente puede cambiar de 20 a 50 Å°. En el caso de carbonos activados el diámetro varía de 20 Å° a algunos miles de Å°. Por lo tanto todas las especies moleculares, con la posible excepción de los materiales poliméricos de alto peso molecular, pueden entrar a los poros.

Los tamices moleculares de zeolitas tienen poros de tamaño uniforme (3 a 10 Å) los cuales son determinados únicamente por la estructura unitaria del cristal. Estos poros excluirán moléculas que sean mayores que su diámetro.

3.5 Tamices moleculares

El término "Tamiz molecular" fue originado por J. W. Mc Bain para definir materiales sólidos porosos que tienen la propiedad de actuar como tamices a una escala molecular. Estos materiales tienen una alta superficie interna disponible para la adsorción debido a los poros, los cuales atraviesan uniformemente el volumen total del sólido. La superficie externa de la partícula adsorbente contribuye únicamente con una pequeña cantidad de la superficie total disponible.^{40,49}

Como se muestra en la Figura 3.1⁵⁰ los poros de varios tamices moleculares son uniformes en tamaño. La adsorción selectiva basada en el tamaño molecular, más una preferencia selectiva por moléculas polares hace que la superficie interna de los materiales se incremente y por lo tanto sean excelentes adsorbentes.⁵⁰

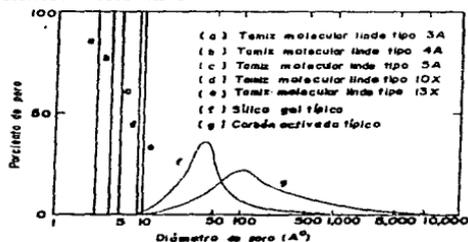


Fig.3.1 Los tamices moleculares tienen tamaño de poro uniforme

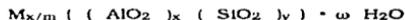
Los tamices moleculares de zeolitas, son cristales constituidos por aluminosilicatos hidratados de elementos del grupo I y del grupo II, en particular Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba. Las zeolitas son arreglos de aluminosilicatos los cuales están basados en una red tridimensional de extensión infinita de $(Al, Si)O_4$ tetraédrico unidos cada uno compartiendo todos los oxígenos.

Las zeolitas pueden ser representadas por la fórmula empírica



De esta fórmula, x es generalmente igual o más grande que dos, dado que AlO_4 tetraédrico está unido solamente a SiO_4 tetraédrico; n es la valencia del catión. La estructura contiene canales e interconexiones vacías las cuales son ocupadas por el catión y moléculas de agua. Los cationes son completamente móviles y pueden usualmente ser intercambiados por otros cationes logrando con esto cambiar el tamaño de abertura del tamíz molecular.

La fórmula estructural de una zeolita es mejor expresada por la unidad celular cristalográfica como:



donde

M es el catión de valencia n

ω es el número de moléculas de agua

y/x es una relación que usualmente tiene valores de 1 a 5 dependiendo de la estructura.

la suma $(x + y)$ es el número total de tetraedros en la unidad celular. La parte entre $()$ representa la composición estructural. Diferentes estructuras cristalinas son sintetizadas regulando la relación sílica-alúmina.^{40,51,52}

La tecnología de separación por adsorción ha avanzado rápidamente en las décadas pasadas con la llegada de los tamices moleculares. Dos de las propiedades más importantes para este tipo de desecantes son: (1) Ejercen fuertes fuerzas físicas sobre moléculas vecinas, y (2) las moléculas grandes son excluidas de los lugares activos. Los cationes en la red cristalina actúan como fuertes cargas positivas, atrayendo las terminales negativas de las moléculas polares. Las moléculas más polares por consiguiente serán más fuertemente adsorbidas. En comparación con otros desecantes los tamices moleculares proporcionan una mayor capacidad de adsorción a bajas presiones parciales. Figura 3.2.⁵³

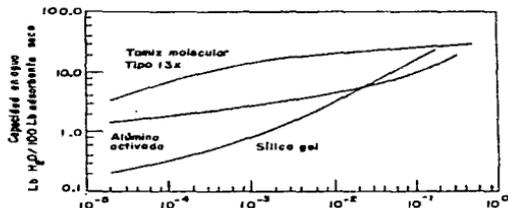


Fig. 3.2 En el secado el tamiz molecular muestra una alta capacidad a bajas presiones parciales

Las propiedades favorables de los tamices moleculares en aplicaciones de separación por adsorción son su alta capacidad a bajas concentraciones de adsorbato, la habilidad para mantener mucho de la capacidad a temperaturas moderadamente elevadas, y la selectividad basada sobre tamaño, configuración y afinidad.^{54,55} Una comparación del efecto de humedad relativa sobre varios desecantes y efecto de temperatura sobre la capacidad de adsorción se muestran en las Figuras 3.3 y 3.4³⁹

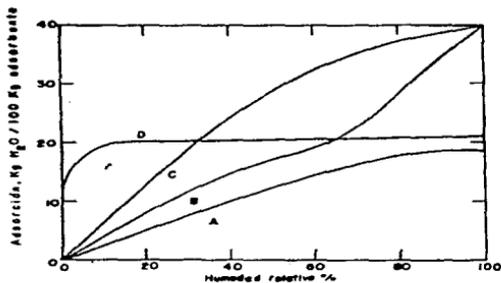


Fig. 3.3 Comparación del efecto de humedad relativa en varios desecantes. A, alúmina (granular); B, sílice gel; C, alúmina tipo adsorbente; D, tamiz molecular.

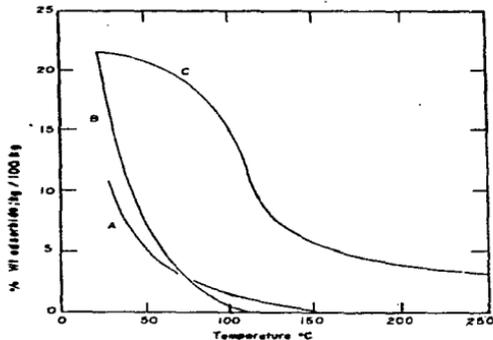


Fig. 3.4 Efecto de la temperatura en tamiz molecular tipo 5A, sílice gel y alúmina activada a presión de vapor de agua, 13.3 KPa (100 mm Hg). A, tamiz molecular tipo 5A; B, sílice tipo adsorbente; C, alúmina tipo adsorbente.

Los tamices moleculares difieren de los adsorbentes convencionales, por su separación que está basada en diferencias de tamaño molecular.⁴¹

Estos ofrecen las siguientes ventajas:

- 1) Proporcionan buena capacidad con gases de baja humedad relativa.
- 2) Son aplicables para gases a temperaturas elevadas.
- 3) Pueden ser usados para adsorber agua selectivamente.
- 4) Pueden ser usados para separar otras impurezas seleccionadas junto con el agua.
- 5) Pueden ser usados para secado adiabático.
- 6) Proporcionan extremadamente bajos puntos de condensación.
- 7) No son contaminados por agua.

Los dos tipos de tamices moleculares de zeolitas, tipo A y X, son de interés particular para la separación por adsorción. La tipo A, es la más común, tiene una abertura de poro efectiva uniforme alrededor de 0.4 nm (nanómetros) (4 Å) y adsorberán moléculas con diámetro crítico menores de 0.4 nm³⁹. El acceso a las zeolitas A está restringido por anillos de oxígeno de ocho miembros, la abertura libre es 4.3 Å en forma Ca⁺⁺ (5Å). Esta se reduce alrededor de 3.8 Å en la forma Na⁺ (4Å) y a 3 Å en la forma K⁺ (3Å). Estos adsorbentes son por consiguiente útiles para aplicaciones que involucran adsorción selectiva para tamaños de moléculas relativamente pequeñas.⁵⁶

En la figura 3.557 se presenta un modelo de la estructura cristalina de la zeolita tipo A, se muestra a la derecha un arreglo cúbico de octaedros truncados encerrando una cavidad adsorbente. El modelo de la izquierda muestra las aberturas dentro de las estructuras y algunos de los cationes Na⁺. La celda de composición de la zeolita A es Na₁₂((AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂) · 27 H₂O. Los iones Na⁺ son localizados en dos lugares: Ocho en los centros de anillos oxigenados de seis miembros y cuatro cerca del principal, anillos de ocho miembros.

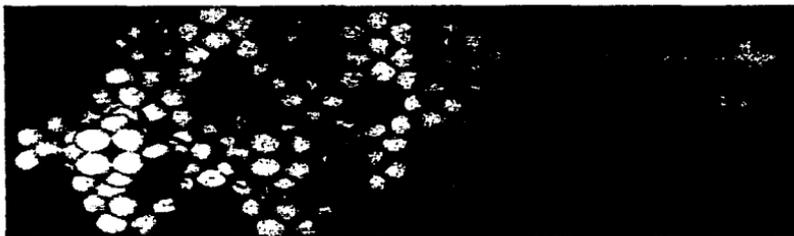


Fig. 3.5 Estructura de la Zeolita tipo A

La estructura cristalina del tipo X tiene una abertura de poro efectiva en el intervalo de 0.9 - 1 nm. (9-10 Å). Los poros de las zeolitas X y Y las cuales están restringidas por anillos oxigenados de 12 miembros, son más grandes, teniendo una abertura de alrededor de 8.1 Å. Estas zeolitas son útiles como adsorbentes para moléculas relativamente grandes. La estructura de las zeolitas X y Y son idénticas; la diferencia yace en la relación Si/Al la cual controla la densidad catiónica y por consiguiente afecta significativamente las propiedades adsorbentes.⁵⁶



Fig. 3.6 Estructura de la Zeolita X e Y

La Figura 3.6⁵⁷ muestra el modelo de las estructuras de zeolitas X y Y. El arreglo tetrahédrico de octaedros truncados se muestra a la derecha y presenta también la abertura de 8 Å. El modelo a la izquierda muestra los tres tipos de posiciones de los iones Na⁺.

La Tabla 3.5⁵⁰ contiene una descripción de los tamices moleculares básicos disponibles.

Tabla 3.5 Tamices Moleculares Adsorbentes

Tipo de tamiz molecular básico	Moléculas adsorbidas	Moléculas excluidas	Aplicaciones típicas
3A	H ₂ O, NH ₃ , He (moléculas con un diámetro efectivo menor a 3Å)	C ₂ H ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆ , O ₂ , C ₂ H ₅ OH, H ₂ S (moléculas con un diámetro efectivo mayor a 3Å)	Secado de gas crackeado, etileno, butadieno y etanol
4A	H ₂ S, CO ₂ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , - C ₂ H ₅ OH, C ₂ H ₆ (moléculas con diámetro efectivo menor a 4Å)	C ₂ H ₆ , aceite de compresor (moléculas con un diámetro efectivo mayor a 4Å)	Secado de gas natural, parafinas líquidas y solventes, separación de CO ₂ del gas natural
5A	n parafinas, n olefinas, n - C ₄ H ₉ OH (moléculas con un diámetro efectivo menor a 5Å)	compuestos iso, todos los anillos de 4 carbonos (moléculas con un diámetro efectivo mayor a 5Å)	Recuperación de n parafinas de naftas y kerosen
10X	iso parafinas, iso olefinas - (moléculas con un diámetro efectivo menor a 8Å)	Di-n-butilamina y más grandes (moléculas con un diámetro efectivo mayor a 8Å)	Separación aromática
13X	Di-n-butilamina (moléculas con un diámetro efectivo menor a 10Å)	(C ₆ F ₅) ₂ N (moléculas con un diámetro efectivo mayor a 10Å)	Desulfuración, secado general, separación simultánea de H ₂ O y CO ₂

Los tamices moleculares tipo X son de interés primordial en catálisis. La actividad y selectividad puede ser modificada por intercambio

de catión, decationización y carga metálica. En la Tabla 3.6⁵⁰ se encuentran las características de los tamices moleculares en la transformación del petróleo, así como también las principales aplicaciones en procesos de catálisis.^{50,58,59}

Tabla 3.6 Potencial de Tamices Moleculares en Aplicación de Catálisis

Proceso	Alimentación / Producto	Características
Conversión catalítica	Nafta/Gasolina	Activadores innecesarios; gasolinas con sensibilidad reducida; pretratamiento mínimo a la alimentación
Polymerización	Olefinas de bajo peso molecular / Gasolina	No corrosivas
Alquilación	Flujos aromáticos y olefinas de bajo valor / Alquiltos aromáticos valiosos	No corrosivas; pretratamiento mínimo a la alimentación
Hidroalquilación	Tolueno / Benceno	Alta actividad; mejora la selectividad
Hydrogenación	Benceno / Ciclohexano	Mejora la resistencia al envenenamiento por S
Hydrogenación de grasas y aceites	Aceites insaturados / Aceites saturados	Alta selectividad; baja isomerización
Hydrogenación selectiva	Olefinas de cadena recta y ramificadas / n-alcenos y olefinas ramificadas	Mínimos problemas de separación
Metanización	Síntesis / Metano	Alta productividad; resistencia al envenenamiento
Deshidrogenación	Etilbenzeno / Estireno	Selectividad mejorada
Deshidratación	Alcoholes + ácidos / Esteres	Mejora la velocidad y productividad
Deshidhalogenación	alquil haluros / Olefinas	Tamaño molecular; selectividad

La estructura básica de muchas de las zeolitas importantes se conocen, por lo que se puede calcular su tamaño de poro, volumen de poro y otras características, para comparar estas propiedades con la de

los diámetros de las moléculas adsorbidas. La Figura 3.7⁵⁷ muestra un nomograma simple en donde se correlaciona el diámetro molecular (escala vertical) y diferentes zeolitas a lo largo de la base. Esta ilustra el intervalo de tamaños de poros que están disponibles. Con una correlación de este tipo, se puede elegir un tipo particular de zeolitas para una separación específica.⁵⁷

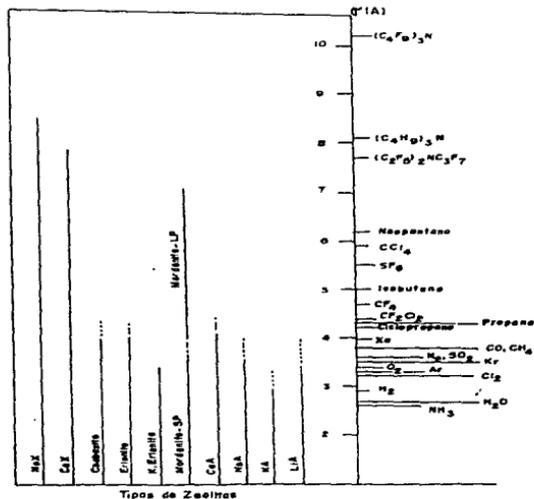


Fig.3-7. Diámetro molecular vs. Tipos de Zeolitas

CAPITULO CUARTO

**APLICACIONES Y METODOS DE
SEPARACION POR ADSORCION**

CAPITULO 4

APLICACIONES Y SISTEMAS DE SEPARACION POR ADSORCION

La simplicidad del proceso de adsorción reduce costos de capital, costos de operación, da flexibilidad de diseño y alta fiabilidad. Por consiguiente la adsorción es un método económico, con diversas aplicaciones que a continuación se mencionan:

4.1 Aplicaciones en fase líquida

En la fase líquida, predominan los siguientes tipos de procesos:^{39,60}

- (a) Decoloración, secado o desengomado de fracciones de petróleo (disolventes, combustibles, lubricantes, ceras).
- (b) Para remover olor, sabor y color de aguas municipales.
- (c) Decoloración de aceites vegetales y animales
- (d) Decoloración de azúcar.
- (e) "Clarificación" de bebidas y preparaciones farmacéuticas.
- (f) Recuperación de vitaminas y otros productos de mezclas de fermentaciones.
- (g) Purificación de efluentes de procesos para control de contaminación de agua (incluyendo intercambio iónico).
- (h) Separación de sales o cenizas de corrientes de procesos (incluye desmineralización por intercambio iónico, retardación iónica, exclusión iónica).
- (i) Separación de hidrocarburos aromáticos de parafinas.

La adsorción en fase líquida ha sido usada para separar contaminantes presentes a bajas concentraciones en algunos procesos. En unos casos, el objetivo es remover compuestos específicos y en otros los contaminantes no están bien definidos y el objetivo es el mejoramiento de propiedades en general, tales como color, sabor, olor y

estabilidad de almacenamiento. Tales usos comprenden una amplia variedad de adsorbentes naturales y sintéticos.

Los adsorbentes más comunes caen dentro de dos clases generales. El primero comprende adsorbentes polares, tales como sílica gel, alúmina activada, tamices moleculares y varias arenas minerales incluyendo bentonita, bauxita, tierras diatomáceas y tierras de Fuller. Estos son generalmente empleados cuando el material a ser removido es más polar que el líquido del proceso.

La segunda clase comprende adsorbentes no polares que son generalmente empleados para remover contaminantes menos polares, de flujos en donde los fluidos son polares. Se incluye el carbón activado producido a partir de una amplia variedad de materiales como son carbón de hueso, carbón de madera, nuez, carbón de caña de azúcar.

4.2 Aplicaciones en fase gaseosa

En fase gaseosa, predominan los siguientes tipos de procesos:³⁹

- (a) Recuperación de disolventes mezclados con aire en una cámara ocurre un proceso de evaporación. Por ejemplo en el secado de pinturas, impresión de periódico, limpieza en seco de textiles.
- (b) Deshidratación de gases.
- (c) Eliminación de olor y gases tóxicos en sistemas de ventilación para control de contaminación de aire.
- (d) Separación de gases raros (kriptón, xenón, etc.) a bajas temperaturas.
- (e) Separación de impurezas de una alimentación de aire para fraccionación a bajas temperaturas.
- (f) Eliminación de olor de suministros municipales de gases de iluminación.
- (g) Separación de hidrocarburos gaseosos de bajo peso molecular en la

fase gas (una alternativa para rectificado de adsorción o para destilación a bajas temperaturas).

En la adsorción de gases la separación puede ser dividida en dos tipos:

- Separación en gran volumen o masa
- Purificación

La primera involucra una separación del 20 al 50% del flujo del proceso e incluye la separación de hidrocarburos de cadena recta de iso-compuestos, separación de hidrocarburos insaturados, y la separación de nitrógeno del aire.

La segunda involucra la separación de menos del 3-5% de las impurezas. La purificación incluye deshidratación y separación de sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y mercaptanos del gas natural, endulzamiento del gas reciclado y separación de gas inerte del amoniaco.³⁹

El éxito de la separación por adsorción depende de la elección correcta del adsorbente, y de la optimización de las variables de proceso. Estas variables se mencionan a continuación:

TEMPERATURA. La capacidad al equilibrio de los tamices moleculares disminuye con el incremento de temperatura. Adsorbentes comerciales trabajan adiabáticamente y con la liberación del calor de adsorción, resulta un incremento de temperatura. Debido a este efecto térmico, la capacidad de trabajo de un adsorbente dinámico es reducido. Sin embargo, este efecto es menos pronunciado con tamices moleculares que con otros adsorbentes.

PRESION. La capacidad de adsorción se incrementa con un incremento en la presión parcial hasta el punto en el cual el microporo es completamente lleno con adsorbato. Para una fracción mol (concentración) dada de gas la presión parcial es proporcional a la

presión total. Por tanto, el incremento en la presión total no únicamente incrementa la capacidad de adsorción de todas las especies no incluidas, sino que también promueve la competencia entre los adsorbatos por los lugares de adsorción disponibles. En algunas aplicaciones, tales como el secado de flujos de gas a baja presión en una cama poco profunda, la temperatura de la cama aumenta sustancialmente como resultado del calor de adsorción y esto puede influenciar la velocidad de transferencia de masa y la capacidad.

VELOCIDAD DE FLUIDO. La habilidad para controlar la velocidad de transferencia de masa por tiempo de contacto a una profundidad de cama dada, es una herramienta en diseño de sistemas eficientes. A altas velocidades de flujo, obviamente se requieren grandes zonas de contacto para proporcionar el mismo tiempo de contacto. Una velocidad extremadamente baja, sin embargo puede introducir problemas de distribución o canalizamiento, especialmente si son empleadas torres muy cortas. Para evitar problemas, algunas veces es necesario proporcionar suficiente adsorbente para ciclos más grandes que los normales para tener una configuración de cama razonable. Este problema es más frecuente con adsorbentes de alta capacidad, tales como tamices moleculares, que con los desecantes convencionales.

CONCENTRACION DE ADSORBATO. Las fuerzas de conducción, las cuales causan la emigración del adsorbato a la superficie del adsorbente es una función del gradiente de concentración. Estas fuerzas de conducción pueden ser expresadas como la diferencia en la presión de vapor entre el adsorbato en la fase fluida y la fase fluida dentro de las cavidades del tamiz molecular. Así, la adsorción de sistemas que contienen una alta concentración de adsorbato es más rápida que en sistemas muy diluidos. La zona de transferencia de masa en un flujo

con alta concentración tiende a ser más grande que en un flujo diluido.

FASE. La longitud de las zonas de transferencia de masa es fuertemente influenciada si la fase a operar es líquida o gaseosa. La velocidad de adsorción de una fase líquida es menor, a menudo por un factor de diez o más. Esto significa que las velocidades de los fluidos en sistemas líquidos deben ser relativamente bajas para mantener zonas de alta transferencia y emplear torres de longitud razonable.

TAMAÑO DE PARTICULA. Desde el punto de vista teórico, la velocidad en la cual las moléculas pueden ser adsorbidas, dependerá de la velocidad en la cual ellas entren en contacto con la superficie de las partículas del adsorbente y la velocidad con la cual ellas se difunden dentro de las partículas después del contacto. Uno y el otro factor puede ser controlado para alguna situación concreta. Una forma es controlar la velocidad de transferencia de masa, y otra forma es reducir el tamaño de partículas de adsorbente y aceptar altas caídas de presión.^{39,61,62}

4.3 Métodos de Separación por Adsorción

Los sistemas de separación por adsorción a gran escala pueden ser divididos convenientemente en dos clases: sistemas cíclicos intermitentes o por lotes, en el cual la cama adsorbente es saturada y regenerada en una mancha cíclica, y sistemas de flujo continuo que generalmente involucran contactos continuos a contracorriente entre la alimentación y el adsorbente. El contacto a contracorriente maximiza las fuerzas de conducción para la transferencia de masa y por consiguiente proporciona, en principio, mayor eficiencia en la utilización de la capacidad del adsorbente en comparación con el sistema simple tipo intermitente. Sin embargo, para contacto a contracorriente es necesario que circule el adsorbente, como se muestra en la Figura 4.1.¹⁰

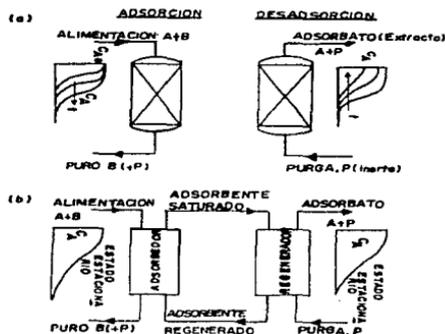


Fig. 4-1. Diagrama que muestra los dos modos básicos de operación: (a) sistema cíclico intermitente con dos cámaras; (b) sistema a contracorriente continuo con recirculación de adsorbente. Los — cambios o perfiles de las concentraciones a través de la cama se indican. A es la especie más fuertemente adsorbida.

Esto hace el diseño de procesos a contracorriente más complejos y reduce la flexibilidad de operación. Es evidente que para una fácil separación (alto factor de separación y adecuada velocidad de transferencia de masa) existen más ventajas en un sistema simple intermitente. Para separaciones difíciles en las cuales la selectividad es limitada o la transferencia de masa es lenta, la ventaja de un sistema continuo a contracorriente consiste en reducir la cantidad de adsorbente requerido y eventualmente puede ser mejor que las desventajas de la ingeniería más compleja. Ningún detalle puede ser dado sin referirse a sistemas específicos dado que la parte económica es fuertemente influenciada por factores tales como el costo y durabilidad del adsorbente así como también por la cinética, equilibrio y la escala de la operación propuesta. Los procesos de adsorción continuos a contracorriente son.

sin embargo, ampliamente usados a escala industrial para diferentes separaciones importantes y parece probable que tales procesos serán más comunes en el futuro.^{10,63,64,65,66,67}

El tema de procesos de adsorción continuos a contracorriente han sido revisados por Tondeur y por de Rosset, Neuzil y Broughton.

Las diferencias entre estos dos métodos básicos de operación se muestran esquemáticamente en la Figura 4.1.¹⁰

4.4. Métodos de Regeneración

Los procesos de adsorción cíclica tipo batch, difieren uno de otro principalmente en los métodos por los cuales el adsorbente es regenerado durante el ciclo de desorción. Algunos procesos son resumidos en la

Tabla 4.1¹⁰

Tabla 4.1 Ejemplos de Procesos de Separación Por Adsorción Cíclica

Procesos	Fase líquida (L) ó fase gaseosa (G)	Adsorbente	Selectividad	Método de regeneración
Secado de corrientes de gas	G	tamiz mol - 13X, 4A ó 3A	Equilibrio	Cambio de temperatura o de presión
Secado de disolventes	L	tamiz 4A	Equilibrio	Cambio de temperatura
Recuperación de disolvente	G	carbón activado	Equilibrio	Eliminación con purga inerte
Recuperación de H ₂	G	tamiz mol.	Equilibrio	Cambio de presión
Separación de aire	G	Carbón activado	Cinética	Cambio de presión
Separación de parafinas lineales	G	Tamiz mol. 5A	Equilibrio	Cambio de presión
Purificación de aguas residuales	L	carbón activado	Forma selectiva de tamaño	Desplazamiento o vacío
			Equilibrio	Eliminación con purga inerte

La regeneración puede ser lograda de cuatro formas. Cada método es usado comercialmente, la elección de este depende de consideraciones

técnicas y económicas.

1) Por oscilamiento térmico o cambio de temperaturas. Es más común en aplicaciones de purificación. Esto involucra calentamiento de la cama, usualmente con un flujo de gas caliente (o menos comúnmente con líquido caliente), a una temperatura en la cual la capacidad adsorbativa es reducida a un bajo nivel así que el adsorbato deja la superficie del adsorbente y es fácilmente removido por una purga con un flujo de gas.

2) Por cambio de presiones. La capacidad adsorbente disminuye con la reducción de la presión, esencialmente a temperatura constante, y entonces se purga la cama a baja presión. Este modo de operación es obviamente restringido a sistemas gaseosos.

3) Por eliminación con purga inerte. Removiendo el adsorbato sin cambio de temperatura o presión, pasando un fluido (líquido o gas) que contiene moléculas no adsorbibles y en las cuales, el adsorbato es soluble o miscible. Este método de regeneración es aplicable únicamente cuando las especies adsorbidas son débilmente retenidas, de otra manera la cantidad de purga requerida sería excesiva y resultaría costosa.

4) Desorción por sustitución o desplazamiento. Esta operación también no involucra cambios de temperatura o presión. Pero depende sobre el paso de un fluido conteniendo una alta concentración de una molécula adsorbible o una molécula más fuertemente adsorbida. Debido a su alta concentración, estas moléculas son capaces de desplazar material previamente adsorbido por acción de masas. En el caso de líquidos, la mezcla resultante es entonces separada por destilación en un producto de alta pureza y reusable para regenerar fluidos. El método es aplicable a ambos sistemas gas y líquido.^{10,39,68,69}

4.5 Elección Del Método de Regeneración

La elección entre el posible método de regeneración para algún sistema particular depende de factores económicos como también de consideraciones técnicas. Sin embargo, hay un número de consideraciones generales las cuales proporcionan una orientación inicial. Un breve resumen es proporcionado en la Tabla 4.2¹⁰

Tabla 4.2 Resumen de Factores que determinan la Elección del Método de Regeneración

Método	Ventajas	Desventajas
Cambio de temperatura	Buena para especies fuertemente adsorbidas; un cambio pequeño en temperatura da grandes cambios de calor de adsorción	Envejecimiento o agotamiento acelerado del adsorbente
	El adsorbato desadsorbido puede ser recuperado a alta concentración	La pérdida térmica significa ineficiencia en el uso de la energía Inconveniente para ciclos rápidos, así el adsorbente no puede ser usado a su máxima eficiencia.
	Gases y líquidos	En sistemas líquidos, altos calores latentes de líquidos pueden ser adicionados
Cambio de presión	Buena donde especies adsorbidas débilmente, son requeridas con alta pureza	Muy baja presión puede ser requerida
	Ciclos rápidos-uso eficiente del adsorbente	La energía mecánica es más cara que la energía térmica El adsorbato desadsorbido es recuperado a baja pureza
Desadsorción con gas inerte	Operación a temperatura constante y presión total	Son requeridos grandes volúmenes de gas
Desadsorción por desplazamiento	Buena para especies fuertemente sostenidas Evita el riesgo de reacciones de cracking durante la regeneración Evita el envejecimiento térmico del adsorbente	Necesidad de separación y recuperación de producto

1) El cambio térmico es probablemente el sistema más común. Dado que la adsorción es un proceso exotérmico y las especies más fuertemente adsorbidas tienen generalmente el más alto calor de adsorción, un decremento en la concentración de la fase adsorbida en equilibrio puede ser logrado por un incremento en la temperatura. Esto significa que a elevadas temperaturas la isoterma es menos favorable para la adsorción (y más favorable para la desorción) y a temperaturas suficientemente altas, aún las especies adsorbidas más fuertemente pueden ser desadsorbidas con más facilidad. Debido a que la temperatura es una variable más efectiva que la presión para cambiar el potencial termodinámico, los procesos de cambio térmico son generalmente para especies adsorbidas fuertemente y para sistemas que contienen algunos adsorbatos de diferentes afinidades de adsorción. Tales procesos son aplicables a sistemas, líquidos y gaseosos, y son simples en su diseño y flexibles en su operación. Sin embargo, ciclos térmicos repetidos pueden reducir sustancialmente la vida de un adsorbente y en donde sean involucrados reactivos hidrocarbonados, al exponerlos a temperaturas elevadas durante el ciclo de desorción, pueden ser llevados a la formación de carbón.

Los costos de energía asociados a una operación de cambio térmico no son insignificantes y el tiempo involucrado en el calentamiento y en el enfriamiento de la cama, hace a tal sistema inadecuado para ciclos rápidos. Esto significa que el inventario de adsorbente en un sistema de cambio térmico es generalmente grande y como consecuencia con un impacto adverso en la economía.

2) El sistema de cambio de presión es adecuado para ciclos rápidos y este tiene la ventaja de minimizar la cantidad del adsorbente y por consiguiente el costo de el sistema. El proceso es apropiado para

separaciones donde el producto el cual es requerido en alta pureza es la especie débilmente adsorbida o donde no es importante un producto de alta pureza. Este es particularmente útil cuando el flujo alimentado es de un valor relativamente bajo así que la recuperación completa del producto no es esencial.

3) El uso de un gas de purga para limpiar, no es muy común dado que tal proceso es aplicable únicamente para componentes adsorbidos muy débilmente. Es más común combinar la limpieza con un gas de purga, con un ligero cambio térmico. Esto permite la desorción de algunas especies más fuertemente retenidas mientras que al mismo tiempo el cambio de temperatura es lo suficientemente pequeño para evitar muchas de las desventajas asociadas con un proceso de oscilamiento térmico.

4) La desorción por desplazamiento es útil para la separación de especies fuertemente adsorbidas donde las condiciones de estabilidad del adsorbente o reactividad de el adsorbato hace indeseable las operaciones de cambio térmico. En un sistema de desplazamiento el producto recuperado es algo más complejo que en un sistema de cambio de presión o cambio térmico dado que ambos productos son contaminados por el agente desplazante y son requeridos pasos de separación adicionales, involucrando destilación.^{10,56,70}

CAPITULO QUINTO

PROCESOS INDUSTRIALES

CAPITULO 5

PROCESOS INDUSTRIALES

5.1 Adsorción selectiva de parafinas normales por tamices moleculares

El proceso Unión Carbide ISOSIV para gasolinas de alto grado presenta ciertas ventajas como una herramienta por sí mismo o en combinación con una isomerización. Usando tamiz molecular Linde 5A como el adsorbente, únicamente son adsorbidas parafinas normales, de mezclas de parafinas normales con isoparafinas, aromáticos y naftanos.⁵³

Especialmente el proceso ISOSIV es un medio de separación de parafinas normales de otra clase de hidrocarburos, es de uso comercial para recuperar parafinas normales de alta pureza y mezclas de gasolinas de alto octanaje de nafta de un intervalo de C₄ a C₉, y n-parafinas de alta pureza de Queroseno de un intervalo de C₁₀ a C₁₆.

Los componentes esenciales en el proceso ISOSIV son una alimentación de hidrocarburos que contengan parafinas normales de cadena recta y un tamiz molecular adsorbente con una abertura de poro capaz de aceptar todas las moléculas de cadena recta. El adsorbente usado en este proceso es el tamiz molecular 5A, el cual es una zeolita cristalina con poros de alrededor de 5Å de diámetro. Las moléculas de las parafinas normales tienen diámetros inferiores que 5Å y entran a los poros y son detenidas dentro la estructura del cristal por fuerzas débiles de Van der Waals'. Los diámetros de las moléculas de los isómeros y de los hidrocarburos cíclicos son más grandes que el diámetro de los poros por consiguiente son rechazadas.^{71,72}

El proceso ISOSIV es un proceso de adsorción de cama fija y se lleva a cabo en fase vapor, es isotérmico, de ciclo rápido y de cambio de presión como se muestra en la Figura 5.1⁵³

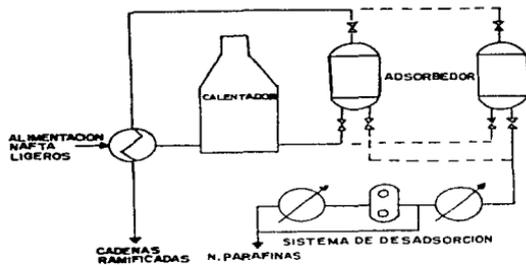


Fig. 5.1 Proceso Isotérmo para separación de parafinas normales de cadenas ramificadas y cíclicas

La alimentación es nafta ligero parcialmente calentada por intercambio térmico. Esta es completamente vaporizada a la temperatura de operación y pasada en forma ascendente a través de una cama de tamiz molecular tipo 5A a presión moderada. Las parafinas normales son selectivamente adsorbidas hasta que la cama es saturada, ésta es alcanzada cuando el volumen de los espacios internos de los tamices están completamente llenos. La presión es entonces reducida por un compresor a vacío y la parafina normal desadsorbida, condensada y recuperada.

Los isómeros e hidrocarburos cíclicos no adsorbidos fluyen del recipiente en un flujo continuo; éstos son condensados, enfriados y bombeados para su almacenamiento.

El concepto de cambio de presión se muestra en la Figura 5.273 por la isoterma de equilibrio para n-pentano y n-hexano sobre tamiz molecular tipo 5A. Aquí el equilibrio de carga de la parafina normal en lb/100 lb de adsorbente se representa gráficamente contra su presión parcial para una temperatura de 600 °F.

A altas presiones parciales donde toma lugar la adsorción, las parafinas son adsorbidas sobre el tamiz molecular a un nivel de alrededor de 8 lb/100 lb de adsorbente mientras a baja presión, abajo de 1 psia,

donde la desadsorción toma lugar, el adsorbente puede retener únicamente alrededor de 1 lb/100 lb.73

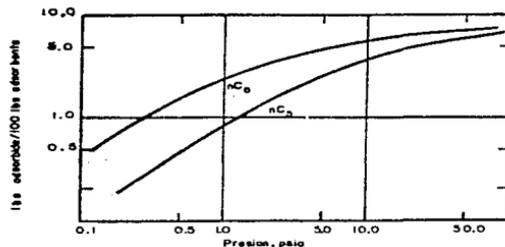


Fig. 5.2 Capacidad de equilibrio del tamiz molecular 5A

La operación continua es alcanzada alternando los pasos de adsorción y desadsorción entre dos o más adsorbedores. En general, el funcionamiento del proceso está ligado a, (1) el intervalo de ebullición, (2) a la concentración de parafina normal, y (3) la distribución de la parafina normal de la alimentación específica.

La habilidad del proceso ISOSIV para manejar muchas alimentaciones poco tratadas o sin tratar es un factor importante en su aplicación económica. Comercialmente se ha establecido que:

- 1) Puede tolerar arriba de 300 ppm de azufre.
- 2) La alimentación no necesita estar seca y aún las alimentaciones saturadas de agua pueden ser exitosamente procesadas.
- 3) En la alimentación, puede tolerarse hasta un 2% en peso de olefinas.
- 4) No se afecta el proceso con la presencia de compuestos de nitrógeno o trazas de metal contaminante.

En términos generales la separación de hidrocarburos producida por ISOSIV, genera dos productos principales:

El producto parafina normal que contiene esencialmente todos los componentes de parafina normal presentes en la alimentación que está siendo procesada. Dependiendo del intervalo de ebullición de la alimentación y la pureza de la parafina normal obtenida, el producto puede ser colocado en algunas de las categorías generales tales como químicos específicos, detergentes intermedios biodegradables, disolventes puros, alimentaciones craqueadas o isomerización y combustibles intermedios para motores de reacción.

El otro producto contiene esencialmente el resto de la alimentación y contiene hidrocarburos que permanecen después de la extracción de las parafinas lineales (n-parafinas). Este también puede contener diferentes cantidades de parafinas lineales elegidas por la refinación, para cumplir los requerimientos particulares. Este producto además puede ser colocado en una variedad de categorías, incluyendo combustibles para motores de reacción, alimentación de reformadores, gasolina para motores, gasolinas para la aviación o químicos específicos, dependiendo de la alimentación y de las especificaciones establecidas al producto.

El proceso ISOSIV es caracterizado por su habilidad sobresaliente para obtener químicos de alta pureza y por la recuperación de productos combustibles de una amplia alimentación de hidrocarburos líquidos. Algunas especificaciones de productos obtenidos por ISOSIV, procesando una alimentación de Queroseno, se ilustran en las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3.71 Los productos obtenidos en estos casos son el resultado de una aplicación particular del proceso.

Tabla 5.1 Balance de materia para Queroseno (C12 - C18 y aromáticos), (bpd: barriles por día)

	Alimentación	Productos no-normales	Productos normales
Parafinas normales	2655	66	2589
Isómeros y cíclicos	5832	5832	20
Aromáticos	1400	1395	5
Olefinas	93	65	28
TOTAL	10000	7358	2642

Tabla 5.2 Balance de materia para naftas ligeros (C6 - C7), (bpd: barriles por día)

	Alimentación	Productos no - normales	Productos normales
no-normal C5	208	200	8
n - C5	196	32	164
no-normal C6	2759	2715	44
n - C6	2362	47	2315
no-normal C7	4294	4256	38
n - C7	158	1	157
no-normal C8	23	23	---
TOTAL	10000	7274	2726

Tabla 5.3 Balance de materia para naftas pesados (C5 - C10), (bpd: barriles por día)

	Alimentación	Productos no - normales	Productos normales
no-normal C5	80	78	2
n - C5	70	13	57
no-normal C6	1070	1047	23
n - C6	780	15	745
no-normal C7	3100	3031	69
n - C7	710	14	696
no-normal C8	1920	1878	42
n - C8	430	4	426
no-normal C9	1610	1568	42
n - C9	130	3	147
no-normal C10	120	115	5
TOTAL	10000	7766	2234

Usando tamices que no son afectados por azufre, agua, olefinas, nitrógeno y trazas de metales, pueden ser recuperadas parafinas normales de 98% en peso de pureza de un flujo normal de Queroseno.

La selección de la alimentación, las características del proceso y las especificaciones del producto son partes importantes en el proceso ISOSIV. Su aplicación para la separación en la refinería es esquemáticamente resumida en la Figura 5.3.71. Además se ilustra la parte económica al usar el proceso ISOSIV dependiendo principalmente del valor de los productos separados, y estos valores pueden ser únicamente determinados dentro de una refinación específica.^{71,74,75}

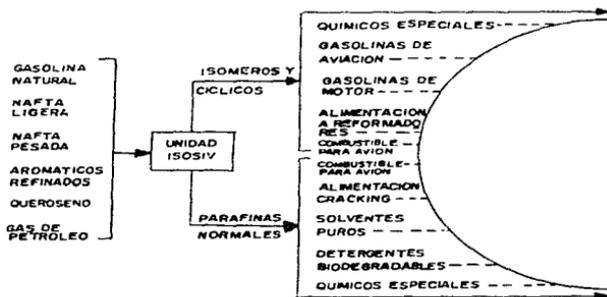


Fig.5.3. Proceso Isosiv maneja cualquiera de estas alimentaciones dependiendo del uso del producto final

5.2 Adsorción de Vapores Orgánicos sobre Carbón activado

El carbón activado es uno de los muchos adsorbentes utilizados en la industria, éste puede ser preparado en una variedad de estructuras y tamaños de poro, por lo que se convierte en un material óptimo para un amplio intervalo de aplicaciones.

En muchos procesos industriales se usan disolventes orgánicos relativamente volátiles como transportadores de líquidos y durante ciertos pasos del proceso, estos disolventes son vaporizados. En muchos casos la separación de disolventes vaporizados del aire y su recuperación para reuso son una necesidad económica. En otros casos, la separación es deseable para prevenir la contaminación del aire. Otras aplicaciones son: la separación de olores detestables y otras trazas de impurezas del aire y en la recuperación de hidrocarburos líquidos de gases. El carbón activado es el adsorbente preferido para estas aplicaciones, debido a su selectividad para compuestos orgánicos.

Los disolventes que pueden ser recuperados de corrientes de aire por carbón activado incluyen: Hidrocarburos tales como nafta o éter de petróleo, metil, etil, isopropil, butil y otros alcoholes; hidrocarburos clorados tales como tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno y dicloruro de propileno; ésteres tales como acetatos de metilo, etilo, isopropilo, butilo y amil acetato; acetona y otras cetonas; éteres; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y muchos otros compuestos.

El carbón activado funciona como una trampa molecular, debido a la forma y dimensiones de los poros, las moléculas que se difunden, tienen una mayor dificultad de dejar los poros. De esta manera, estadísticamente, una alta cantidad es retenida dentro la estructura de los microporos.

Una molécula atrapada en carbón activado puede tener alguno de los siguientes tratos:

1) Permanecer en el carbón y deshecharse de esta manera junto con el carbón.

2) Ser convertida a otra cosa al ser oxidada a moléculas más pequeñas, tales como un polímero o éster y permanecer dentro los poros debido a su movilidad disminuida.

3) Puede ser retirada por un cambio de condiciones de operación que genera un fenómeno llamado desorción. La desorción permite que el carbón sea usado otra vez para los mismos propósitos y permite una operación cíclica o continua para la purificación/recuperación. Los ciclos de adsorción y desorción dependen de la cantidad y tipo de carbón usado, del volumen de vapor que entra y del flujo, concentración y tipo del compuesto químico orgánico.

El carbón activado es usado en camas con un espesor desde una fracción de pulgada como en el caso de la purificación del aire de espacios ocupados, a algunos pies para la recuperación de vapores de altas concentraciones, o diez pies para aplicaciones de fraccionación.

Las velocidades usadas son desde unos pocos ft/min hasta 200 ft/min a presión ambiente, en un intervalo de 35 a 75 ft/min se cubren muchas aplicaciones. A altas presiones se debería reducir la velocidad lineal, o mantener la misma velocidad de la masa; a vacío pueden ser usadas altas velocidades.^{41,76,77,78}

Durante el ciclo de adsorción la cama puede ser dividida en tres partes:

1) La saturada con el contaminante.

2) La que contiene algo del contaminante pero no esta saturada (esta es la parte activa de la cama, o sea es la zona de transferencia de masa)

3) La parte poco usada la cual contiene poco o nada del contaminante.

Conforme pasa el tiempo más y más de esta cama se empieza a saturar hasta que finalmente una pequeña concentración de el contaminante atraviesa la cama. Con más tiempo de adsorción la última parte de la cama se satura y el adsorbente no remueve nada del contaminante.

La selección o diseño del equipo adecuado para un sistema de adsorción requiere la determinación de la capacidad de trabajo o la carga del contaminante o material a remover y el tipo de carbón en particular que se va a usar bajo condiciones de operación propuestas, éste depende de factores tales como: naturaleza de contaminante, características del gas transportador, concentración, temperatura, presión, humedad y otros vapores adsorbibles.

En un sistema normal se usan dos adsorbedores: Uno adsorbe mientras que el otro se está regenerando, la regeneración se realiza pasando vapor a baja presión en forma ascendente a través de la cama. Este incrementa la temperatura de la cama y reduce la capacidad de equilibrio a los vapores adsorbidos; el vapor suministra el calor latente de vaporización a el disolvente, y actúa como un eliminador. El vapor sale del adsorbedor con el disolvente desadsorbido y ambos entonces se condensan para permitir la recuperación del solvente.⁷⁹

En el siguiente diagrama de flujo Figura 5.44¹ se muestra que el vapor y vapores de disolvente descargados del adsorbedor que esta siendo regenerado, se condensan en un intercambiador de calor; el condensado se colecta en un recipiente, y el disolvente el cual es insoluble en agua, se decanta y retorna al proceso. Cuando el disolvente es parcialmente o completamente soluble en agua, se requiere un paso de separación más elaborado o complejo.

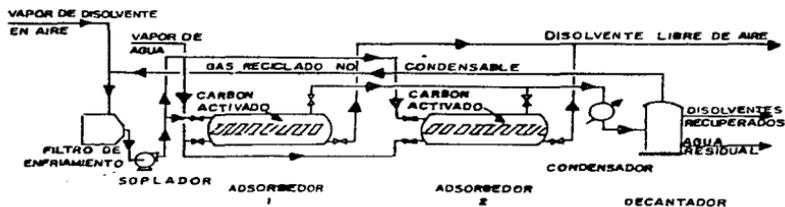


Fig. 5.4 Diagrama de flujo de un sistema de recuperación de solvente

Algo de vapor se condensa y adsorbe en la cama durante la operación de eliminación o desorción y esta cantidad de agua debe ser removida de la cama antes del siguiente ciclo para prevenir la acumulación de agua en la cama de adsorción. Con carbones que tienen una alta selectividad de adsorción por disolventes en presencia de humedad, el exceso de ésta puede ser removida durante el periodo de adsorción por vaporización en el flujo aire-vapor de disolvente el cual pasa a través de la cama. Si el disolvente no es fuertemente adsorbido en presencia del agua, es necesario secar la cama entre el ciclo de adsorción y regeneración. Esta puede ser realizada pasando aire seco a través de la cama por un corto periodo de tiempo.

La concentración de vapor de disolventes en el aire que entra a las unidades recuperadoras está en los intervalos de 1/4 a 2 lb/1000 ft.³. Con disolventes inflamables, consideraciones de inflamabilidad fijan la máxima concentración de disolventes; ésta debería ser menor de alrededor al 50% del límite del menos explosivo.

La eficiencia de recuperación de tales sistemas es usualmente entre el 80-95% dependiendo del sistema.

En muchos sistemas de recuperación de disolventes, la adsorción representa únicamente una etapa de una serie de operaciones químicas complejas.

En muchos sistemas es posible regenerar el carbón en el mismo lugar por desorción, usando elevadas temperaturas y reduciendo la presión. En otros casos el carbón tendrá que ser removido del recipiente adsorbedor y procesado en un horno.

La Figura 5.5⁸⁰ muestra un diagrama de flujo simplificado para un sistema típico.

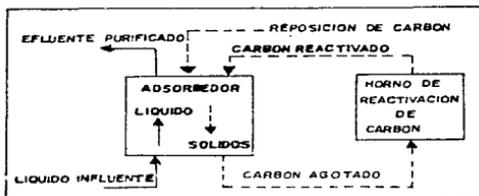


Fig. 5.5 Diagrama de flujo simplificado para un sistema con carbón activo granular

El carbón regenerado se retorna con una capacidad de adsorción cercana a la de un carbón sin tratar. En un ciclo completo de adsorción y reactivación alrededor del 5% de carbón es destruido o perdido en este proceso y debe ser reemplazado.^{77,80,81,82}

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

En este trabajo monográfico se definió el concepto de adsorción, así como, la de los tipos de adsorción que se presentan: adsorción física y adsorción química o quimisorción. Los parámetros o aspectos más relevantes que permiten diferenciar la adsorción física de la adsorción química son:

- 1) La forma como se presenta la adsorción, la cual puede ser en monocapa o multicapas. La adsorción química siempre se presenta en monocapa.
- 2) En la formación de un nuevo compuesto químico, que corresponde a la transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. Este fenómeno se presenta, únicamente en la adsorción química.
- 3) En la magnitud de la entalpia de adsorción. En la adsorción física las entalpias de adsorción son generalmente bajas, alrededor de 5 kcal/mol.
- 4) En el comportamiento de la adsorción con respecto a la temperatura. La adsorción física no es posible a temperaturas relativamente altas.
- 5) En el fenómeno de reversibilidad. La adsorción química es lentamente reversible y en algunos casos irreversible, mientras que la adsorción física siempre es reversible y además se presenta de una manera rápida.

El mecanismo más común de la medición y representación de la adsorción, es por medio de una isoterma de adsorción, la cual nos expresa la acumulación o concentración de las especies adsorbidas como una función de la presión de equilibrio, manteniendo constante la temperatura.

Las principales teorías de las isotermas de adsorción, las cuales nos explican el fenómeno de adsorción o concentración de una sustancia en una interfase son: la isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich, isoterma de Temkin, isoterma de Fowler e isoterma de BET.

éstas funcionan bajo ciertas suposiciones, que se analizan en cada caso.

De entre estas teorías destaca la de BET, ya que con ésta pueden medirse las superficies de los sólidos y decir si la adsorción física consta de capas únicas, capas múltiples o condensación de adsorbato, puede incluso reunir las tres a la vez. Estas se expresan por una de los cinco tipos de isotermas de adsorción que existen y la teoría de BET es la única capaz de explicarlas.

En la separación por adsorción, los adsorbentes juegan un papel importante. Los adsorbentes más comunes son: carbón activado, sílica gel, alúmina activada, bauxita activada y tamices moleculares. Los tamices moleculares, destacan de entre los adsorbentes por tener una estructura cristalina definida por arreglos moleculares establecidos, lo que les permite una abertura de poro uniforme, por lo que puede obtenerse en diferentes diámetros. En el tamiz molecular los cationes en la red cristalina actúan como cargas positivas, atrayendo las terminales negativas de las moléculas polares. Por estas dos razones las moléculas adsorbidas son seleccionadas por su tamaño molecular, con una preferencia por las moléculas polares. Esto les permite una gran aplicación en procesos específicos.

La aplicación de la separación por adsorción en fase líquida o gaseosa se presenta en muchos procesos industriales. El éxito de ésta depende de la correcta elección del adsorbente y del buen control de las variables de operación tales como: temperatura, presión, concentración de adsorbato, etc.

Los sistemas de separación por adsorción se clasifican en sistemas intermitentes y continuos: El uso correcto de cada uno de estos depende de las características específicas del proceso a tratarse, así como, del costo y durabilidad del adsorbente.

El adsorbente tiene un ciclo de adsorción y desadsorción o

regeneración. El mecanismo de desadsorción puede ser por: cambio de temperatura, cambio de presión, purga con gas inerte y desplazamiento por moléculas más fuertemente adsorbibles; dependiendo del mecanismo empleado, el adsorbente es lentamente o rápidamente envejecido por lo que se convierte en un factor determinante en la elección del sistema.

Dos procesos industriales donde se aplica el sistema tipo batch son: el proceso de adsorción ISOSIV y el proceso de adsorción de Vapores Orgánicos sobre Carbón activado, estos procesos utilizan adsorbedores de cama fija y la operación continua se logra alternando las etapas de adsorción y desadsorción entre los adsorbedores empleados. El proceso ISOSIV se usa comercialmente, para recuperar parafinas normales de mezclas de parafinas normales con isoparafinas, aromáticos y naftanos; usando el tamis molecular 5A° como adsorbente. Con este adsorbente la separación es selectiva, dado que las moléculas de las parafinas normales tienen diámetros inferiores a 5 A°, por lo tanto, entran a los poros y son detenidas dentro la estructura, mientras que las moléculas de las isoparafinas, aromáticos y naftanos son rechazados, debido a que sus diámetros son superiores a 5 A°.

En la separación de la mezcla de hidrocarburos por el proceso ISOSIV se obtienen dos productos: por una parte la parafina normal adsorbida, que dependiendo de la pureza obtenida puede ser utilizada como combustible para motores de combustión, detergentes intermedios biodegradables, químicos específicos, etc. y como subproducto el resto de la alimentación que contiene los hidrocarburos no adsorbidos y que puede contener ciertas parafinas lineales, consideradas necesarias para cumplir con ciertos requisitos específicos y puedan emplearse como gasolinas para la aviación, alimentación a reformadores, químicos específicos, etc.

El proceso de adsorción de vapores orgánicos sobre carbón activado se emplea comercialmente, para la recuperación de disolventes orgánicos vaporizados de procesos industriales, donde se usan como transportadores de líquidos o como agentes disolventes. La recuperación se hace para su reuso como una necesidad económica; y, en otros casos para prevenir la contaminación del aire.

En este proceso el carbón activado, presenta una variedad de estructuras y tamaños de poros, lo que permite aceptar moléculas con diferentes diámetros, por lo que se convierte en un buen adsorbente, además el carbón activado por su bajo costo puede deshecharse con las moléculas adsorbidas.

Bibliografía

- 1.- West, James R., Some industrial aspects of adsorption. J. of Chem. Ed., 22, 398-401 (1945).
- 2.- Duff, D.G., Ross, Sheila M. C. and Vaughan, H., Adsorption from solution. J. of Chem. Ed., 65, 815-816 (1988).
- 3.- Casado, Julio, Salvador, Francisco y Rincón, Santiago. Kinetic Study of adsorption processes in solution. J. of Chem. Ed., 62, 800-802 (1985).
- 4.- Joshi, Sudhir and Fair, James R., Adsorptive Drying of Hydrocarbon Liquids. Ind. Eng. Chem. Res., 30, 177-185 (1991).
- 5.- Levitt, B.P., Química, física, práctica de Findlay. Ed Reverté S.A. Barcelona, España 1979.
- 6.- Mc. Bain, J. W., Ciencia de los coloides, física, química y técnica.- Editorial Gustavo Gili S. A. Barcelona 1956.
- 7.- Guerasimov, Dreving, V., Curso de física-química. Ed. Mir Moscú (1971).
- 8.- Lapidus, Leon. Theory and practice area converging. Chem. Eng., 59, 164-168 (1952).
- 9.- Satterfield, Charles N. Heterogeneous catalysis in practice. Mc Graw Hill Book Company (1980)
- 10.- Ruthven, D. M., Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley, New York (1984).
- 11.- Linalte, Ricardo y Blanco, Jesús, Catalistas, fundamentos y aplicaciones industriales. Ed. Trillas Mex. 1976.
- 12.- Gregg, S. J. and Wsing, K. S., Adsorption, surface area and porosity, Academic, N. Y., 1967.

- 13.- Crockford, H. D., Knight, Samuel B., Fundamentos de fisicoquímica. Compañía editorial Continental. México 1989.
- 14.- Amsden, J. P., Physical Chemistry for premedical students. Mc. Graw Hill 2a Ed. 1950.
- 15.- Clark, Goerge L., Enciclopedia de Química. Ediciones Omega, S.A. Barcelona 1961.
- 16.- Maron, Samuel H. and Prutton, Carl F., Principles of Physical Chemistry Mc. Millan Company N.Y. 3a Ed. 1958.
- 17.- Toral, María Teresa, Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos. Ed. URMO Bilbao España 1973.
- 18.- Chatterajand, D.K. and Birdi, K. S., Adsorption and the Gibbs Surface Excess Plenum Press, New York 1984.
- 19.- Mc Kay, Gordon and Al Duri, Bushra, Multicomponent Dye Adsorption onto carbon using a solid diffusion mass- transfer model. Am. Chem. Soc., **30**, 385-395 (1991).
- 20.- Popiel, W. J., Adsorption by solids from binary solutions. J. of Chem. Ed., **43**, 415-418 (1966).
- 21.- Hutchinson, E., Physical Chemistry. W. B. Saunders Company Philadelphia and London (1962).
- 22.- Oudar, Jacques. Physics and chemistry surfaces. Ed. Blackie and Son Limited. London 1975.
- 23.- Gates, Bruce C., Catalytic chemistry, Ed. John Wiley & Sons, New York (1992).
- 24.- Wise, Henry and Oudar, Jacques, Material concepts in surface reactivity and catalysis. Ed Academic Press, New York (1990).
- 25.- Daniels, F. and Alberty, R. A., Physical Chemistry. John Wiley and Sons, Inc., 5a Ed. New York 1980.

- 26.- Lobo, L. S. and Bernardo, A., Adsorption isotherms and surface reaction kinetics, J. of Chem. Ed., 51, 723-724 (1974).
- 27.- Campbell, John W. and Laurence, Lawton L., Dehydration of Natural gas and light hydrocarbon liquids. Petroleum Refiner. 31, 65-70 (1952).
- 28.- Kipling, J.J., Adsorption from solutions of non-electrolytes, Ed. Academic Press, New York (1965).
- 29.- Adamson, Arthur W., Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley and Sons, Inc. 1990.
- 30.- Szabó, Z.G. and Kalló, D., Contact catalysis, Ed. Elsevier scientific publishing company, Hungary (1976) Vol. 1.
- 31.- Clark, Alfred The theory of adsorption and catalysis. Academic Press New York and London Ser Phys. Chem (1970).
- 32.- Brunauer, Stephen, Emmett, P. H. y Teller, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319 (1938).
- 33.- Gabor A. Somorjai, Introduction to surface chemistry and catalysis, Ed. John Wiley & Sons, New York (1994).
- 34.- Jura, George and Harkings, W. D., Surfaces of solids. J. Am. Chem. Soc., 68, 1947-1948 (1946).
- 35.- Keenan, A. G., The relation between the B.E.T. and Langmuir multilayer adsorption equations. J. of Chem. Ed., 25, 666-667 (1948).
- 36.- Brunauer, Stephen., et. al., On a theory of the Van der Waals Adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc., 62, 1723-1731 (1940).
- 37.- Talu, Orhan and Myers, Alan L., Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption. AIChE Journal. 34, (1987 - 1995).
- 38.- Kaminsky R.D. and Monson, P.A., An analysis of the statistical model adsorption isotherm. AIChE Journal. 38, (1979 - 1992).

- 39.- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. John Wiley & Sons, New York (1978).
- 40.- Breck, D.W.. "Zeolite molecular sieves", Ed. John Wiley & Sons, New York (1974).
- 41.- Kohl, Arthur L. and Riesenfeld, Fred C., Gas Purification Ed. Mc Graw - Hill Book Company, Inc. New York 1960.
- 42.- Chementator.- How to triple the adsorption capacity of activated carbon. Chem. Eng., 100, 21 (1993).
- 43.- Austin, George T., Shreve's Chemical Process Industries. 5a. Edición. Ed Mc Graw Hill Book Company. New York 1984.
- 44.- Kallchevsky, V.A. and Kobe, Kenneth A., Refining with adsorbents. Petroleum Refiner, 32, 95-99 (1953).
- 45.- Mc. Laughlin, Hugh S., Regenerate activated carbon using organic solvents. Chem. Eng. Prog. 91, 45-53 July 1995.
- 46.- Carrubba, R.V. Urbanic, J.E., et. al., Perspectives of activated carbon past, present and future. AIChE symposium serie. 80, 79-83 (No. 233-1984).
- 47.- Humphrey, Jimmy L., Separation processes: playing a critical role. Chem. Eng. Prog. 91, 31-41 october 1995.
- 48.- Floyd, James R., Where aluminous materials are used. Hydrocarbon Processing., 48, 137-142 (1969).
- 49.- Anderson R. A. and Sherman, J.D., Molecular sieve adsorbents and ion exchangers historical review, recent progress and future directions. AIChE symposium series. 80, 118 - 124 (No. 233-1984).
- 50.- Collins, J. J., Where to use molecular sieves. Chem. Eng. Prog., 84, 66-71 (1968).
- 51.- Kirkpatrick, Sidney D., Adsorption. Chem. Eng., 68, 192-196 (1961).

- 52.- Anderson, Robert B. and Dawson, Peter T., Experimental methods in catalytic research Vol. II (Preparation and examination of practical catalysts. Academic Press, New York (1976).
- 53.- Perry Edmond S, van Oss, Carel J. and Grushka, Eli. Separation and purification methods Vol. 2 Ed Marcel Dekker, Inc. New York 1974.
- 54.- Hales, G.E., Tips on gas dehydration. Hydrocarbon Processing., 50, 151-154 (1971).
- 55.- Thomas, T.L. and Clark, E.L., Molecular sieves reduce economic. The Oil and Gas Journal, 65, 112-115 (1967).
- 56.- Ruthven, Douglas M. Zeolites as selective adsorbents. Chem. Eng. Prog., 84, 42-50 (1988).
- 57.- Breck, D.W. Advances in Adsorption. Chem. Eng. Prog., 73, 44-48 (1977).
- 58.- Alexis, R.W. and Datley L.W., Gas dryer designed for multi-uses. Hydrocarbon Processing, 50, 145-148 (1971).
- 59.- Hales, G.E., Drying reactive fluids with molecular sieves. Chem. Eng. Prog., 67, 49-53 (1971).
- 60.- Dada, Emmanuel A. and Wenzel, Leonard A., Estimation of the adsorbent capacities from the adsorption isotherm of Binary liquid mixtures on solids. Ind. Eng. Chem. Res., 30, 396-397 (1991).
- 61.- Mattia, M.M., Process for solvent pollution control. Chem. Eng. Prog., 66, 74-79 (1970).
- 62.- Le Van, M. Douglas and Vermeulen, Theodore. Channeling and bed-diameter effects in fixed bed adsorber performance. AIChE symposium series, 80, 34-43 (No. 233-1984).
- 63.- Broughton, D.B., et. al., The parax process for recovering paraxylene. Chem. Eng. Prog., 66, 70-75 (1970).

- 64.- Broughton, D.B., Bulk separations via adsorption. Chem. Eng. Prog., 73, 49-51 (1977).
- 65.- Treybal, Robert E., Techniques are Ideal for difficult separations. Chem. Eng., 59, 150-152 (1952).
- 66.- Keller II, George. E., Adsorption: Building upon a solid foundation. Chem. Eng. Prog. 91, 56-67 october 1995.
- 67.- Sweed, Norman H., Parametric pumping and cycling zone adsorption - a critical analysis. AIChE symposium series. 80, 44-53 (233-1984).
- 68.- Le Van, M. Douglas. Pressure swing adsorption: Equilibrium theory for purification and enrichment. Ind. Eng. Chem. Res. 34, 2655-2660 (1995).
- 69.- Matz, Michael J. and Knabbel, Kent S., Pressure swing adsorption: effects of incomplete purge. AIChE Journal. 34, (1986 - 1492) 1988.
- 70.- Kumar, Ravi, Pressure swing adsorption process: performance optimum and adsorbent selection: Ind. Eng. Chem Res., 33, 1600-1605 (N. 6, 1994).
- 71.- Griesmer, G. J., Avery, W. F. and Lee, M. N. Y., Separate n-paraffins with Isosiv. Hydrocarbon Processing, 44, 147-150 (1965).
- 72.- Guccionc, Eugene, Recovery of n-paraffins by molecular sieve adsorption. Chem. Eng., 72, 104-106 (1965).
- 73.- Symoniak, M. F. and Frost, A. C., Isosiv process for gasoline up grading. The oil and gas Journal. 76-79 (1971).
- 74.- Ponder, Thomas C., Compare Alkane Recovery Processes. Hydrocarbon Processing 48, 141-144 (1969).
- 75.- Cassidy, Robert T. and Holmes, Ervine S., Twenty five years of progress in "adiabatic" adsorption processes. AIChE symposium series. 80, 68-75 (233-1984).

- 76.- Storck, William J., Activated carbón growth tied to water rules. Chem. Eng., 55, 10-12 (1977).
- 77.- Barnebey, H. L., Activated Charcoal in the petrochemical industry. Chem. Eng. Prog., 67, 45-48 (1971).
- 78.- Shah, G. C., Improve activated carbon bed adsorber operations. Hydrocarbon Processing, 71, 61-63 (1992).
- 79.- Browning, Frank M., Vapor phase processes serve industry well. Chem. Eng., 59, 158-160 (1952).
- 80.- Erskine, D.B. and Schuliger, W.G., Activated carbón processes for liquids, Chem. Eng. Prog., 67, 41-44 (1971).
- 81.- Browning, John E., New water - clean up roles for powdered activated carbón, Chem Eng., 79, 36-40 (1972).
- 82.- Helbig, Walter A., Liquid phase processes are important. Chem. Eng., 59, 153-157 (1952).
- 83.- Bosch, Pedro y Schifter, Isaac, La zeolita una piedra que hierve. Ed. Fondo de Cultura económica, serie, la ciencia desde México # 55 (1989).