
FACULTAD DE QUIMICA

**Evaluación de la Capacidad Deshidratante de
una Alumina Activada**

437

T E S I S

Que para obtener el título de :

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

JOAQUIN DE JESUS TELLO NAJERA



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.

CLAS. Tesis
ADQ. _____
FECHA _____
PROC. 411



QUIMICA

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. Alberto Bremauntz Monge.
VOCAL: Prof. Martín Hernández Luna.
SECRETARIO: Prof. Enrico Martínez Saenz.
1er. SUPLENTE: Prof. Gildardo Acosta Ruíz.
2do. SUPLENTE: Prof. Humberto Larios.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE

JOAQUIN DE JESUS TELLO NAJERA

ASESOR DEL TEMA:

DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA

A MIS PADRES, ING. JOAQUIN TELLO Z.
Y ESPERANZA NAJERA DE TELLO,
CON PROFUNDA DEVOCION Y ETERNO
AGRADECIMIENTO

A MIS HERMANOS JAVIER, GABRIEL
MARIBEL, PABLO Y ANDRES

A MI ABUELO
SR. DAVID NAJERA M.

A MILLIE

A MIS FAMILIARES
Y AMIGOS

A LOS DOCTORES MARTIN HERNANDEZ LUNA
Y ENRICO MARTINEZ SAENZ

AL INGENIERO QUIMICO ALBERTO BREMAUNTZ MONGE

AL INGENIERO QUIMICO GILDARDO ACOSTA RUIZ

CON AGRADECIMIENTO ESPECIAL A LA DIVISION DE
ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA

A MIS COMPAÑEROS DEL LABORATORIO DE
CATALISIS (D. E. S.)

I N D I C E

	Pagina
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
FABRICACION DE ALUMINA ACTIVADA	3
CAPITULO II	
MERCADO DE LA ALUMINA ACTIVADA	9
CAPITULO III	
3.1) Estructura y propiedades de la alúmina activada	19
3.2) Descripción del mecanismo de adsorción de agua sobre la alúmina activada	23
3.2.a) Isoterma de Freundlich	27
3.2.b) Isoterma de Langmuir	31

CAPITULO IV

ASPECTO EXPERIMENTAL

4.1) Equipo	36
4.2) Condiciones de operación	39
4.3) Secuencia de trabajo	43

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1) Curvas de adsorción adiabática	50
5.2) Comparación de los resultados experimentales con el mecanismo de adsorción propuesto	68

CAPITULO VI

CONCLUSIONES	93
NOMENCLATURA	98
BIBLIOGRAFIA	102

EVALUACION DE LA CAPACIDAD DESHIDRATANTE DE UNA ALUMINA ACTIVADA

INTRODUCCION. -

Actualmente la alúmina activada es objeto de amplio estudio, debido a su gran aplicación como catalizador y soporte en diversos procesos de la industria química, tales como craking, isomerización, dehidrogenación, defluorinación y desulfuración. Ha sido igualmente empleada en reacciones de deshidratación como la conversión de alcohol etílico a etileno, y en otras reacciones donde el agua es un reactivo o producto. La impregnación de la alúmina activada con agentes activos tales como los óxidos de molibdeno, cromo y vanadio, suministran catalizadores disponibles para la dehidrogenación como es la formación de butadieno a partir de butano, y para la dehidrociclización, la cual ha provisto una fuente importante de tolueno y otros hidrocarburos aromáticos.

Una de las más importantes aplicaciones comerciales de la alúmina activada está en el secado de gases, como el aire, de líquidos, tales como alcohol y benceno y refrigerantes como Freón.

La literatura (1) reporta, para el caso del secado de aire, los experimentos realizados por la "National Bureau of Standards".

Eficiencias Comparativas de Varios Agentes Deshidratantes

M a t e r i a l	H2O Residual (mg)/lt aire
CaCl ₂ (tec. Anhidro)	1.25 (1.23 a 1.27)
CaCl ₂ (Anhidro)	0.36 (0.33 a 0.38)
Sílica (Gel)	0.006 (0.002 a 0.01)
CaSo ₄ (Anhidro)	0.005 (0.004 a 0.006)
CaO	0.003 (0.003 a 0.004)
Mg(ClO ₄) ₂ (Anhidro)	0.002 (0.0016 a 0.0024)
Al ₂ O ₃	0.001 (0.0008 a 0.0012)
BaO	0.00065 (0.0006 a 0.0008)

- El presente trabajo tiene por objeto la evaluación de la capacidad deshidratante de una alúmina activada, fabricada en el laboratorio de Catálisis de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química (U.N.A.M.), en comparación con la capacidad deshidratante de las alúminas existentes en la Industria Química Mexicana.

CAPITULO I

FABRICACION DE ALUMINA ACTIVADA. -

La alúmina activada es una forma porosa y adsorbente de la alúmina. Usualmente se produce, calentando los hidratos a una temperatura suficiente para extraer la mayoría del agua combinada.

Desde hace muchos años, los hidratos o hidróxidos han sido extraídos únicamente del mineral denominado "bauxita", el cual se encuentra abundantemente distribuido en la corteza terrestre.

El término bauxita, es usado universalmente para identificar minerales conteniendo ciertas formas de alúmina hidratada, como su mayor componente. El contenido de alúmina de los minerales, está siempre asociado con caolinita y fierro y minerales de titanio. Sobre las bases del espectro de Rayos X, Bohm (2) identificó tres hidratos de aluminio naturales: diáspora, bohemita e hidrargilita (ahora llamada gibsita). La diáspora y la bohemita son monohidratos, $AlO \cdot OH$; la gibsita es un trihidrato, $Al(OH)_3$. La bohemita y la gibsita son los minerales característicos, respectivamente, de las bauxitas conteniendo (en muestras secas de buena calidad promedio) aproximadamente 12 y 30% de agua. La diáspora difiere de la bohemita y de la gibsita, por ser menos soluble en so-

luciones de hidróxido de sodio. Por consiguiente, el término "bauxita" se restringe a minerales conteniendo bohemita o gibsitita.

Debido a que los yacimientos de bauxita no están distribuídos uniformemente en la corteza terrestre, los países cuya producción de aluminio es muy grande (que en su gran mayoría no contienen en su territorio yacimientos de éste mineral), investigan actualmente sobre la posibilidad de obtener hidratos de aluminio de minerales diferentes a la bauxita, que aunque poseen diferentes contenidos de hidratos de aluminio de la bauxita, se encuentran en grandes cantidades dentro de su territorio. Este desarrollo traería como consecuencia evitar la dependencia de los países exportadores de bauxita, como es el caso de Surinam, Guayana Inglesa y Francia.

Por consiguiente, han sido desarrollados nuevos procesos a partir de minerales diferentes a la bauxita, con el objeto de evaluar la posibilidad de obtener alúminas a un costo menor al actual. Tales procesos podrían, en un caso dado, ser factiblemente más económicos en la obtención de alúminas, pero cabe aclarar que el Proceso Bayer (a partir de bauxita) en la fabricación de aluminio, es el más económico.

Así tenemos, por ejemplo, a la Pechiney-Ungine Kuhlmann de Francia, la cual dio a conocer en Febrero de 1974 (3) detalles de una

planta de alúmina de 20 TPD localizada en el sur de Francia, a partir de minerales diferentes a la bauxita.

Earth Sciences, Inc., junto con sus asociados National Steel Corp. y Southwire Co., arrancaron su planta piloto de 10 TPD en Golden, Colo., en noviembre de 1973 (3). El proceso en ésta planta se lleva a cabo por medio del mineral "alunita" ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), extraído de Utah.

En marzo de 1974 (3), Reynolds Metals Co. hizo una prueba en planta, de una semana de duración, con mineral "laterita" en Hurricane Creek, Ark. Estas lateritas contienen de 30 a 40% de óxido de aluminio. La principal ventaja de usar éste mineral es que no se necesita nueva tecnología, y el equipo existente puede ser convertido para procesar la laterita. Se presenta el problema de reducción de capacidad, y la necesidad de un área mayor para acomodar el aumento de desperdicios.

Hasta la fecha, el mineral "alunita" no fue considerado como una alternativa posible a la bauxita. Sin embargo, la Unión Soviética opera una planta de procesamiento de alunita en Kirovad, cerca del Mar Caspio, y Guanos y Fertilizantes de México, S.A., ha hablado seriamente de construir una planta en Salamanca, México, usando un proceso desarrollado en la Universidad de Guanajuato. Los soviéticos usan un proceso percolador cáustico, mientras que la planta mexicana emplearía una

ruta de reacción ácida. Estos procesos producen sulfato de potasio y ácido sulfúrico como subproductos.

La alunita es un sulfato hidratado de alúmina y potasio uniformemente distribuido en un aglomerado de Sílice. El mineral de Utah - - siendo extraído por Earth Sciences, tiene un contenido de sulfato de un - 40% mientras que el 50% es cuarzo y el 10% fierro y otros componentes. En total, la alúmina equivale a un 14.8% del mineral.

El bajo grado del mineral es relativamente un factor menor; de acuerdo a la apreciación de Earth Sciences, es más importante la calidad uniforme y la abundancia en la región oeste de los Estados Unidos. En Beaver County, Utah, la compañía ha perforado un depósito de más - de 100 millones de toneladas. Han sido hechas también perforaciones exploratorias, en cuatro diferentes localizaciones periféricas en Estados - Unidos, para definir una zona mineral, cubriendo mas de 25 millas cuadradas. En total los depósitos en las cinco zonas exploradas se estiman en 680 millones de toneladas, con oportunidad de muchas más.

En lo que se refiere al proceso desarrollado en la Universidad de Guanajuato (4), que nos atañe más directamente (para procesar la alunita), es capaz de producir alúmina de una pureza arriba del 99%, a partir de alunita conteniendo de 10 a 15% del material, a costos competitivos

con aquellos de las rutas comerciales comunes, las cuales, están basadas en bauxitas conteniendo 50% o más de alúmina.

De acuerdo a Wenceslao López, quien dirige el desarrollo del esquema de flujo (4), otras características del proceso son las altas eficiencias de recuperación, de 90 a 92% para la alúmina (en peso), y 94 a 95% para el potasio; costos de capital relativamente bajos; condiciones de reacción suaves; presión atmosférica y temperaturas moderadas y tiempos de reacción rápidos, de 10 a 35 minutos.

La instalación de Salamanca se espera que tenga un costo de alrededor de \$ 10,000,000, y su capacidad anual será la más pequeña que sea económica, considerando la calidad del mineral a tratar. Dicha capacidad será aproximadamente de 33,000 toneladas cortas de mineral. En este nivel, la unidad producirá alrededor de 5,500 toneladas de sulfato de amonio, 2,500 toneladas de sulfato de potasio y 4,400 toneladas de alúmina, anualmente.

La operación requerirá de 26 hombres divididos en 3 turnos-excluyendo al personal administrativo.

A continuación se dan los requerimientos totales:

Suministro	Cantidad	
Alunita	2,673	lb
Amoniaco	118	lb
Azufre	13.4	lb
Combustible (gas natural)	108.9	lb
Vapor (70 psig)	3,950	lb
Agua de enfriamiento (reciclada)	3,075	gal.
Agua de proceso (reciclada)	1,123	gal.
Electricidad	66.2	kwh
Mano de Obra	2.8	hr-hombre
Producción		
Alúmina	355.3	lb
Sulfato de Amonio	443.5	lb
Sulfato de Potasio	201.2	lb
Sílice (desperdicio)	1,534	lb

Estos requerimientos están dados para la obtención de 1,000 lb de productos, para una planta con una capacidad de 33,000 toneladas de -- mineral anuales.

CAPITULO II

MERCADO DE LA ALUMINA ACTIVADA. -

No obstante que, como se indicó anteriormente, actualmente se están investigando en México procesos para la obtención de alúmina a partir de minerales existentes en el país, el óxido de aluminio del cual se obtiene directamente por calcinación la alúmina activada, hasta la fecha, se importa en su totalidad de diversos países.

A continuación se muestran los datos obtenidos del Anuario de Comercio Exterior, publicado por la Secretaría de Industria y Comercio, desde el año de 1970, hasta 1975.

Cabe hacer notar que las cantidades de óxido de aluminio importadas no tienen como único fin la producción de alúmina activada sino que ciertas cantidades son utilizadas por diversas industrias nacionales para diferentes aplicaciones, como será ilustrado posteriormente.

El óxido de aluminio es importado con la fracción arancelaria.

AÑO: 1970

PAIS	PESO BRUTO(Kg)	VALOR
ALEMANIA REP. FED.	274,262	556,811
CANADA	60	6,601
ESPAÑA	5	806
ESTADOS UNIDOS	69,261,580	64,758,255
FRANCIA	11,032	57,890
ITALIA	162,550	420,945
JAPON	688	24,644
PAISES BAJOS	3,797	141,731
PANAMA	875	136,500
REINO UNIDO	250,802	1,515,705
SUIZA	4,101,292	3,473,832
T O T A L	74,066,943	71,093,720

AÑO: 1971

PAIS	PESO BRUTO(Kg)	VALOR
ALEMANIA REP. FED.	256,305	642,734
BRASIL	8,428	23,820
CANADA	48	6,162
ESTADOS UNIDOS	30,050,270	30,688,527
FRANCIA	127,121	523,048
ITALIA	200,866	565,662
JAPON	55	6,815
PAISES BAJOS	1,866	73,081
REINO UNIDO	221,018	1,551,847
SUECIA	2,275	4,024
SUIZA	51,385,238	39,473,258
T O T A L	82,253,490	73,558,978

AÑO: 1972

PAIS	PESO BRUTO(Kg)	VALOR
ALEMANIA REP. FED.	122,870	509,239
BRASIL	8	14
CANADA	45,964	96,324
ESTADOS UNIDOS	19,776,183	23,112,068
FRANCIA	8,480	43,547
ITALIA	214,150	609,475
PAISES BAJOS	0	19
PANAMA	2,397	71,700
REINO UNIDO	134,398	859,283
SUIZA	60,401,680	51,271,327
IMP. AL INTERIOR	80,706,130	76,577,996
PERIMETROS LIBRES	95,865	495,922
T O T A L	80,801,995	77,068,918

AÑO: 1973

PAIS	PESO BRUTO(Kg)	VALOR
ALEMANIA REP. FED.	4,097,070	4,143,555
AUSTRIA	35,420	122,190
BRASIL	96,197	273,705
CANADA	10,452	96,549
ESTADOS UNIDOS	73,715,702	74,154,277
FRANCIA	18,473	119,336
ITALIA	212,709	667,152
PAISES BAJOS	159	4,321
REINO UNIDO	158,820	952,008
SUIZA	3,955,051	3,396,035
IMP. AL INTERIOR	82,300,053	83,929,128
PERIMETROS LIBRES	121,386	641,105
T O T A L	82,421,439	84,570,233

AÑO: 1974

PAIS	PESO BRUTO(Kg)	VALOR
ALEMANIA REP. FED.	227, 280	1, 633, 265
BELGICA-LUXEMBURGO	25, 531	106, 190
BRASIL	2, 020	9, 800
ESTADOS UNIDOS	91, 166, 223	109, 089, 425
FRANCIA	46, 666	215, 448
ITALIA	345, 800	975, 714
JAPON	230	18, 100
PAISES BAJOS	45, 358	215, 963
REINO UNIDO	285, 286	1, 977, 005
SUIZA	5, 298	90, 820
T O T A L	92, 149, 692	114, 331, 730

AÑO: 1975

PAIS	PESO BRUTO(Kg)	VALOR
ALEMANIA REP. FED.	12,124	117,163
ESTADOS UNIDOS	4,051,036,126	139,940,076
FRANCIA	39,200	214,770
ITALIA	156,849	583,561
PAISES BAJOS	30,815	135,296
REINO UNIDO	176,312	1,636,877
SUIZA	50	2,795
T O T A L	4,051,451,476	142,630,538

A partir de estos datos se puede apreciar la importancia, si se llega a realizar, de la explotación de los minerales existentes en el país, y de su procesamiento para la obtención de los hidratos de aluminio, y por consiguiente, el óxido de aluminio.

Con lo que respecta a las Industrias consumidoras de óxido - de aluminio, enseguida se presentan los datos extraídos de los archivos - de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ). Estos datos -- corresponden a la información obtenida por la ANIQ, para los últimos me ses de 1974 y principios de 1975.

OXIDO DE ALUMINIO (Al_2O_3)

AÑO: 1974

COMPañIA	CANTIDAD(Kg)	VALOR
LERC, S. A.	10,000.00	200,000
VITRO FIBRAS, S. A.	350,000.00	500,000
NYLON DE MEXICO, S. A.	50.00	1,500
NEGROMEX, S. A.	10,000.00	50,000
NEGROMEX, S. A.	2,500.00	26,250
(Marca Kaiser; Proceso de Fabricación de Hule Sintético)		
PLIBRICO DE MEXICO, S. A. de C. V.	18,000.00	50,000
(Alcoa; Molida a 32 Mallas)		
PLIBRICO DE MEXICO, S. A. de C. V.	22,500.00	95,000
PLIBRICO DE MEXICO, S. A. de C. V.	19,100.00	80,048.10
(Alcoa, Materiales Refractarios)		
MERCK DE MEXICO, S. A.	3.00	510

COMPAÑIA	CANTIDAD(Kg)	VALOR
MERCK DE MEXICO, S.A.	1,000.00	120,000.00
INDUSTRIAS QUIMICAS DE MEXICO, S.A.	300,000.00	345,000
(Fabricación de Sales de Hierro)		
LERC, S.A.	20,000.00	200,000
NYLON DE MEXICO, S.A.	50.00	1,500
MATERIAS PRIMAS, S.A.	300,000.00	600,000
(Distribución)		
LERC, S.A.	20,000.00	200,000

AÑO: 1975

HARBISON WALKER FLIR, DE MEXICO, S.A.	250,000.00	1,250,000
PLIBRICO DE MEXICO, S.A.	14,000.00	12,380
PLIBRICO DE MEXICO, S.A.	10,000.00	26,500
(Alcoa; 6 Mallas)		
PLIBRICO DE MEXICO, S.A.	52,500.00	219,975
BUJIAS MEXICANAS, S.A.	75,000.00	750,000
BUJIAS CHAMPION DE MEXICO, S.A.	105,000.00	295,190
BUJIAS MEXICANAS, S.A.	100,000.00	380,000
(Alumina Calcinada; Aisladores)		

COMPAÑIA	CANTIDAD(Kg)	VALOR
BUJIAS MEXICANAS, S. A.	5,000.00	21,900
PLIBRICO DE MEXICO, S. A.	6,500.00	27,040
PLIBRICO DE MEXICO, S. A.	10,000.00	44,200
PLIBRICO DE MEXICO, S. A.	10,000.00	44,200
NEGROMEX, S. A.	2,500.00	26,250
(Hule Sintético)		
NEGROMEX, S. A.	10,000.00	50,000
(Alcoa FI)		

Podemos observar la cantidad tan grande que se consume de óxido de aluminio y el valor elevado que representa la importación total de dicho material, aunque, como se mencionaba, una gran parte del óxido de aluminio sea aprovechado para fines diferentes a la fabricación de alúmina activada.

De aquí, la creciente necesidad de incrementar la investigación de los minerales nacionales, con el objeto de elaborar un proceso industrial, económicamente costeable, que pueda satisfacer la enorme demanda de óxido de aluminio.

CAPITULO III

3.1. - ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA ALUMINA ACTIVADA

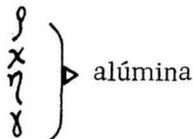
En diversas investigaciones realizadas sobre alúmina activada se ha referido a un gran número de compuestos como "óxidos de aluminio", aunque estos a menudo contienen una gran cantidad de otros compuestos, como agua y óxidos alcalinos. Con el objeto de distinguir entre todos estos tipos de "óxidos de aluminio" han sido usadas algunas letras del Alfabeto Griego.

De acuerdo a la temperatura a la que se obtienen las alúminas a partir de los hidróxidos, un grupo de investigadores europeos en un Simposio en Munster (Ginsberg y colaboradores, 1957), propusieron la siguiente clasificación que fue modificada posteriormente por Lippens (2):

a) Alúminas de baja temperatura. -



obtenidos por deshidratación a temperaturas que no excedan los 600°C. A este grupo pertenecen

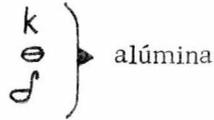


b) Alúminas de alta temperatura. -

Al_2O_3 casi anhidro.

obtenidas a temperaturas entre 900 y 1,000°C.

A éste grupo pertenecen:



Russell y colaboradores (6), clasificaron dos tipos generales de alúminas:

a) Alúminas de baja área superficial, alfa alúmina ó corundum, y

b) Alúminas altamente porosas, las cuales existen en muchas formas (6), en donde las modificaciones "eta" y "gama" son las más comunes.

Tanto la eta-alúmina, que es obtenida por la descomposición térmica de la bayerita (6, 7, 8), como la gama-alúmina, producto de la descomposición de la bohemita (8, 2), han sido relacionadas debido a que poseen "redes espinélicas" (de la forma del espinel: $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$) tetragonales deformadas, pero estructuralmente no son similares debido a que el caracter tetragonal de la eta-alúmina se considera que es mucho más

débil que el de la gama-alúmina (2).

Es oportuno aclarar, que en la experimentación realizada en esta Tesis, el material utilizado fue gama-alúmina debido a su interés catalítico y como adsorbente, por poseer alta porosidad y por consiguiente una gran área activa. De aquí en adelante al referirnos a la "alúmina-activada", se tratará únicamente de "gama-alúmina".

Con lo que respecta a la naturaleza química de la superficie de la alúmina, que es de significancia predominante en sus propiedades catalíticas y adsorptivas, puede decirse que la alúmina activada no es óxido de aluminio puro, sino que dependiendo de las condiciones de preparación, otros componentes pueden estar presentes también, como por ejemplo óxidos alcalinos, óxido y sulfato férrico. Ha sido demostrado (10) (11), que los óxidos alcalinos reducen el efecto catalítico de la alúmina activada en reacciones específicas. Rubinstein et al (12, encontró que la presencia de óxido férrico inhibía la actividad de la alúmina en la adsorción de hidrógeno. La presencia de sulfato o de cualquier otro anión, es considerada que produce un aumento en la "naturaleza ácida" de la alúmina, lo cual se traduce en una mejor actividad catalítica para ciertas reacciones. Los efectos que causan estas sustancias son debidos a su presencia en la superficie de la alúmina activada.

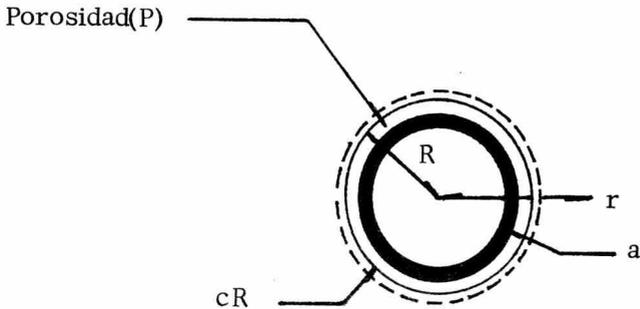
Por otro lado, la alúmina activada adsorbe agua, ya sea como iones hidróxilos o como moléculas de agua sobre la superficie, dependiendo de la temperatura. Cuando la alúmina es expuesta a vapor de agua, a temperatura ambiente, adsorbe agua como moléculas disociadas unidas con fuertes enlaces de hidrógeno a la superficie subyacente. A presiones de vapor de agua más altas, una mayor cantidad de agua es depositada en un proceso de adsorción físico de multicapa, pero ésta agua puede ser removida fácilmente mediante un procedimiento de secado a aproximadamente 120°C (13). El calor de adsorción de agua depende grandemente del contenido de agua. A una cobertura superficial baja se ha reportado (14), que dicho calor excede el valor de 100 Kcal/mol, mientras que a una cobertura casi completa de iones hidróxilos tiene un valor de cerca de 20 Kcal/mol. Los iones hidróxilos sobre la superficie de la alúmina activada, se comportan como sitios ácidos de Brönsted (ceden protones a las molécula adsorbidas). En un estudio más profundo de la estructura superficial, la combinación de dos iones hidróxilo adyacentes deja un átomo de aluminio libre, el cual debido a su deficiencia electrónica, se comporta como un sitio ácido de Lewis (acepta electrones la superficie).

Ha sido generalmente considerado, que los sitios ácidos de Bronsted y Lewis sobre la superficie de la alúmina activada, son los centros activos para un gran número de reacciones catalíticas. Sin embargo, la interpretación de los resultados experimentales es difícil: no se ve cla

ra la distinción entre los sitios ácidos de Brönsted y Lewis.

3. 2. - DESCRIPCION DEL MECANISMO DE ADSORCION DE AGUA SOBRE LA ALUMINA ACTIVADA.

Consideramos un modelo(5) en el cual intervienen simultáneamente la resistencia a la transferencia de masa en una capa alrededor de las partículas y dentro de los poros del sólido



La rapidez de transferencia de masa dentro de una sola partícula con estructura porosa independiente de r (o sea, la forma y tamaño de los poros no varía con el radio), puede ser derivada a partir de un balance de material, considerando un elemento de volumen ΔV (de la partícula) con espesor Δr y de radio r :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{entrada} \\ \text{a } \Delta V \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{salida} \\ \text{de } \Delta V \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{adsorción} \\ \text{en } \Delta V \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{acumulación} \\ \text{en } \Delta V \end{array} \right) = 0$$

..... (1)

Tenemos que

$$\left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{entrada} \\ \text{a } \Delta V \end{array} \right) = \left(- (4\pi r^2 P) D \frac{dc}{dr} \right)_r \dots \dots \dots (2)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{salida} \\ \text{de } \Delta V \end{array} \right) = \left(- (4\pi r^2 P) D \frac{dc}{dr} \right)_{r+\Delta r} \dots \dots \dots (3)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{adsorción} \\ \text{en } \Delta V \end{array} \right) = 4\pi r^2 \Delta r \frac{dq}{dt} \dots \dots \dots (4)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{acumulación} \\ \text{en } \Delta V \end{array} \right) = (4\pi r^2 P) \Delta r \frac{dc}{dt} \dots \dots \dots (5)$$

En los términos (2), (3) y (5), la porosidad P se multiplica -

por el área $4\pi r^2$ para obtener el área de transferencia del adsorbato.

En el término (5), la concentración de adsorbato sobre el sólido "q" es multiplicada por $4\pi r^2 \Delta r$, ya que "q" está definida por metro cúbico de partícula.

Sustituyendo en la ecuación (1)

$$\left(-(4\pi r^2 P) D \frac{\partial c}{\partial r} \right)_r - \left(-(4\pi r^2 P) D \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r+\Delta r} - 4\pi r^2 \Delta r \frac{\partial q}{\partial t} - (4\pi r^2 P) \frac{\partial c}{\partial t} \Delta r = 0$$

Dividiendo entre $4\pi r^2 \Delta r$ y tomando el límite cuando $\Delta r \rightarrow 0$, se obtiene:

$$D \cdot P \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) = P \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} \dots \dots \dots (6)$$

Condiciones a la frontera. -

A) $c = c_0$ para $t = 0$, y $0 \leq r \leq R$

Al considerar una concentración en la fase gaseosa constante c_0 a $t = 0$, implica que la concentración en la fase sólida q_0 es igualmente constante a $t = 0$, o sea $q = q_0$ a $t = 0$

$$q_0 = \text{valor de } q \text{ a } t = 0 \left(\frac{\text{Kg adsorbato}}{\text{m}^3 \text{ partícula}} \right)$$

B) Por simetría $\frac{\partial c}{\partial r} = 0$ en $r = 0$ para todo $t \geq 0$

C) En la entrada del poro ($r = R$), lo que llega por difusión (a) se introduce también por difusión (b) a igual rapidez.

Así,

$$(a) = h \cdot (c_y - c_R)$$

$$(b) = D \cdot P \left(\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_R \right)$$

$$\therefore D \cdot P \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R = h \cdot (c_y - c_R)$$

Se está suponiendo en éste caso que el adsorbato no se adsorbe en la superficie externa de la partícula, o bien, que la superficie externa es bastante pequeña comparada con la superficie interna, lo cual produce que no ocurra adsorción importante en la superficie externa.

Asumiendo, por otro lado, que la adsorción es isotérmica y mucho más rápida que el proceso de difusión, tal que el equilibrio existe entre el adsorbato en el espacio poroso y el adsorbato sobre las paredes del poro. Entonces la difusión controla el proceso por ser el paso más lento.

Por lo tanto, la isoterma de adsorción será:

$$q = q(c)$$

Muy pocos sistemas presentan una isoterma lineal.

$$q = k \cdot c$$

Por lo cual un modelo matemático más realista puede ser obtenido con una isoterma de Freundlich, o una isoterma de Langmuir.

3.2 a ISOTERMA DE FREUNDLICH

$$q = k \cdot c^n$$

Entonces

$$\frac{\partial q}{\partial t} = n k c^{n-1} \frac{\partial c}{\partial t}$$

Sustituyendo en la ec. (6) el valor de $\partial q / \partial t$

$$D \cdot P \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \left(P + n k c^{n-1} \right) \quad (7)$$

Introduciendo las variables adimensionales

$$y = \frac{c}{c_y}$$

$$x = \frac{r}{R}$$

Tenemos

$$\begin{aligned} \Delta c &= c_y \Delta y & \Delta r &= R \Delta x \\ \Delta^2 c &= c_{yy} \Delta^2 y & \Delta^2 r &= R^2 \Delta^2 x \end{aligned}$$

Sustituyendo estos valores en la ec. (7)

$$\begin{aligned} D \cdot P \left(\frac{c_y}{R^2} \frac{\Delta^2 y}{\Delta x^2} + \frac{2c_y}{R^2 x} \frac{\Delta y}{\Delta x} \right) &= c_y \frac{\Delta y}{\Delta t} \left(P + n \cdot k \cdot c_y^{n-1} \cdot y^{n-1} \right) \\ \frac{D \cdot P \cdot c_y}{R^2} \left(\frac{\Delta^2 y}{\Delta x^2} + \frac{2}{x} \frac{\Delta y}{\Delta x} \right) &= c_y \frac{\Delta y}{\Delta t} \left(P + n \cdot k \cdot (c_y \cdot y)^{n-1} \right) \\ \frac{\Delta y}{\Delta t} &= \frac{D \cdot P}{R^2 [n \cdot k \cdot (c_y \cdot y)^{n-1} + P]} \left(\frac{2y}{x^2} + \frac{2}{x} \frac{\Delta y}{\Delta x} \right) \\ &\dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

Las condiciones a la frontera se transforman en:

D) $c = c_0$

Como $y = \frac{c}{c_y}$ $y_0 = \frac{c_0}{c_y}$

$\therefore y = y_0$ para $t = 0$ y $0 < x < 1$

$$E) \quad \frac{\delta c}{\delta r} = 0 = \frac{cy}{R} \frac{\delta y}{\delta x}, \text{ para } r = 0 = Rx$$

$$\therefore \quad \frac{\delta y}{\delta x} = 0 \text{ para } x = 0 \text{ y } t \geq 0$$

$$F) \quad D \cdot P \left(\frac{\delta c}{\delta r} \right) = h \cdot (cy - cR)$$

$$D \cdot P \quad \frac{cy}{R} \left(\frac{\delta y}{\delta x} \right) = h (cy - cyR) = h \cdot cy (1 - yR)$$

$$\left(\frac{\delta y}{\delta x} \right) = \frac{R \cdot h}{D \cdot P} (1 - yR), \text{ para } x = 1, y \geq 0$$

CASO 1.- ISOTERMA LINEAL.

La ec. (8) puede ser resuelta analíticamente por transformadas de Laplace. En el caso especial de que el valor de "n" sea uno (isoterma lineal), la solución de la ec. (8) sería

$$\frac{Q - q_0}{Q_{eq} - q_0} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6 \cdot L^2 \cdot e^{-(\beta N)^2 D' \cdot t/R^2}}{\beta N^2 \cdot [N^2 + L \cdot (L - 1)]} = \frac{Mt}{M_{oo}} \quad (9)$$

CASO 2.- ISOTERMA NO LINEAL

La ec. (8) puede ser resuelta numéricamente por medio de -

una computadora para diferentes valores de "n"

Las soluciones de la ec. (8) pueden ser representadas gráficamente, teniendo como ordenada el cociente.

$$\frac{Q - Q_0}{Q_{eq} - Q_0} = \frac{Mt}{M_{00}}$$

o sea, la fracción de adsorción de equilibrio obtenida en el tiempo "t".

Puede apreciarse, que ha sido sustituido el valor de "Q₀" por "q₀", lo cual es debido al hecho de que la estructura matemática de la isoterma de Freundlich prohíbe el uso de una concentración inicial c₀ = 0 debido al factor yⁿ⁻¹ en el denominador de la ec. (8), (recuérdese que y = c/cy).

La abscisa de la gráfica, representando las soluciones de la ec. (8), estará dada por el producto de los dos grupos adimensionales.

$$\left(\frac{D \cdot t}{R^2} \right) \left(\frac{P \cdot cy}{M_{00} \cdot P} \right) \quad \text{ó} \quad \left(\frac{D \cdot t \cdot P \cdot cy}{R^2 \cdot M_{00} \cdot P} \right)^{1/2}$$

Este término puede ser derivado de la ec. (8), si se considera que:

$$P \ll k \cdot n (cy \cdot y)^{n-1}$$

Entonces

$$k \cdot n \cdot (cy \cdot y)^{n-1} + P = \frac{n \cdot k \cdot cy^n}{cy} \cdot y^{n-1}$$

Fue supuesto anteriormente, que el paso controlante en el proceso era la difusión, por ser el paso más lento, lo cual significa que la adsorción llega al equilibrio; entonces la expresión inicial de la isoterma de Freundlich es la ecuación de una isoterma a condiciones de equilibrio.

Por lo tanto por análisis dimensional, partiendo de

$$q = kc^n,$$

$$Q = \text{Moo} \cdot \text{P} = k \cdot cy^n$$

Por consiguiente la última expresión se transforma en

$$\frac{n \cdot k \cdot cy^n}{cy} \cdot y^{n-1} = \frac{n \cdot \text{Moo} \cdot \text{P}}{cy} \cdot y^{n-1}$$

3.2 b. ISOTERMA DE LAGMUIR. -

Para éste tipo de isoterma se tiene

$$q = \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

Entonces

$$\frac{\delta q}{\delta t} = \frac{(1 + b \cdot c) \cdot a \cdot \frac{\delta c}{\delta t}}{(1 + b \cdot c)^2} - \left(a \cdot c \cdot b \cdot \frac{\delta c}{\delta t} \right)$$

$$\frac{\delta q}{\delta t} = \frac{\left(a \cdot \frac{\delta c}{\delta t} + a \cdot b \cdot c \cdot \frac{\delta c}{\delta t} \right)}{(1 + b \cdot c)^2} - \left(a \cdot b \cdot c \cdot \frac{\delta c}{\delta t} \right)$$

$$\therefore \frac{\delta q}{\delta t} = \frac{a \cdot \delta c / \delta t}{(1 + b \cdot c)^2}$$

Sustituyendo el valor de q/t en la ec. (6)

$$D \cdot P \left(\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\delta c}{\delta r} \right) = P \cdot \frac{\delta c}{\delta t} + \frac{a}{(1 + b \cdot c)^2} \cdot \frac{\delta c}{\delta t}$$

$$D \cdot P \left(\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\delta c}{\delta r} \right) = \frac{\delta c}{\delta t} \left(P + \frac{a}{(1 + b \cdot c)^2} \right) \dots \dots \dots (10)$$

Como fue definido anteriormente

$$y = \frac{c}{cy} \qquad x = \frac{r}{R}$$

$$\delta c = cy \delta y \qquad \delta r = R \delta x$$

$$\delta^2 c = cy \delta^2 y \qquad \delta r^2 = R^2 \delta x^2$$

Sustituyendo estos valores en la ec. (10)

$$D \cdot P \left(\frac{cy}{R^2} \frac{\Delta^2 y}{\Delta x^2} + \frac{2cy}{R^2 x} \frac{\Delta y}{\Delta x} \right) = cy \frac{\Delta y}{\Delta t} \left(P + \frac{a}{(1 + b \cdot cy \cdot y)^2} \right)$$

$$\frac{D \cdot P \cdot cy}{R^2} \left(\frac{\Delta^2 y}{\Delta x^2} + \frac{2}{x} \frac{\Delta y}{\Delta x} \right) = cy \frac{\Delta y}{\Delta t} \left(P + \frac{a}{(1 + b \cdot cy \cdot y)^2} \right)$$

$$\therefore \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{D \cdot P}{R^2 \cdot \frac{a}{(1 + b \cdot cy \cdot y)^2} + P} \left(\frac{\Delta^2 y}{\Delta x^2} + \frac{2}{x} \frac{\Delta y}{\Delta t} \right)$$

..... (12)

Las soluciones de la ec. (12) pueden ser representadas también gráficamente como en el caso de la isoterma no lineal de Freundlich, teniendo como ordenada el término de "la fracción de adsorción de equilibrio obtenida en el tiempo "t"

$$\frac{Q - Q_0}{Q_{eq} - Q_0} = \frac{Mt}{M_{00}}$$

El término que representará la abscisa puede ser derivado a partir de la consideración.

$$P \ll \frac{a}{(1 + b \cdot cy \cdot y)^2} \text{ en la ec. (12)}$$

Puede ser mostrado (5) que el término $b \cdot cy \cdot y$ es del mismo orden de magnitud que uno, debido a lo cual, las soluciones mostrarán una dependencia sobre $b \cdot cy$

Por lo tanto

$$\frac{a}{(1 + b \cdot cy \cdot y)^2 + P} = \frac{a}{(1 + b \cdot cy)}$$

Entonces, el término representando la abscisa estaría dado, de la ec. (12), por

$$\left(\frac{(D \cdot t)}{R^2} \right) \left(\frac{(P \cdot 1 + b \cdot cy)}{a} \right) \quad \text{ó} \quad \left(\frac{D \cdot t \cdot P \cdot (1 + b \cdot cy)}{R^2 a} \right)^{1/2}$$

Pero, como fue concluído en el caso de la isoterma no lineal de Freundlich que, la ecuación de dicha isoterma correspondía al equilibrio, la isoterma de Langmuir está también a condiciones de equilibrio, ya que todo el desarrollo ha partido de las mismas suposiciones; por lo que

$$Q = M_{\infty} \frac{P}{1 + b \cdot cy} = \frac{a \cdot cy}{(1 + b \cdot cy)}$$

Así,

$$\frac{M_{\infty} P}{cy} = \frac{a}{(1 + b \cdot cy)}$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{D \cdot t \cdot P (1 + b \cdot cy)}{R^2 a} \right)^{1/2} = \left(\frac{D \cdot t \cdot P \cdot cy}{R^2 M_{\infty} P} \right)^{1/2}$$

Lo cual significa, que tanto las soluciones de la ec. de Freundlich como las de la ecuación de Langmuir pueden ser representadas en el mismo tipo de gráfica.

CAPITULO IV

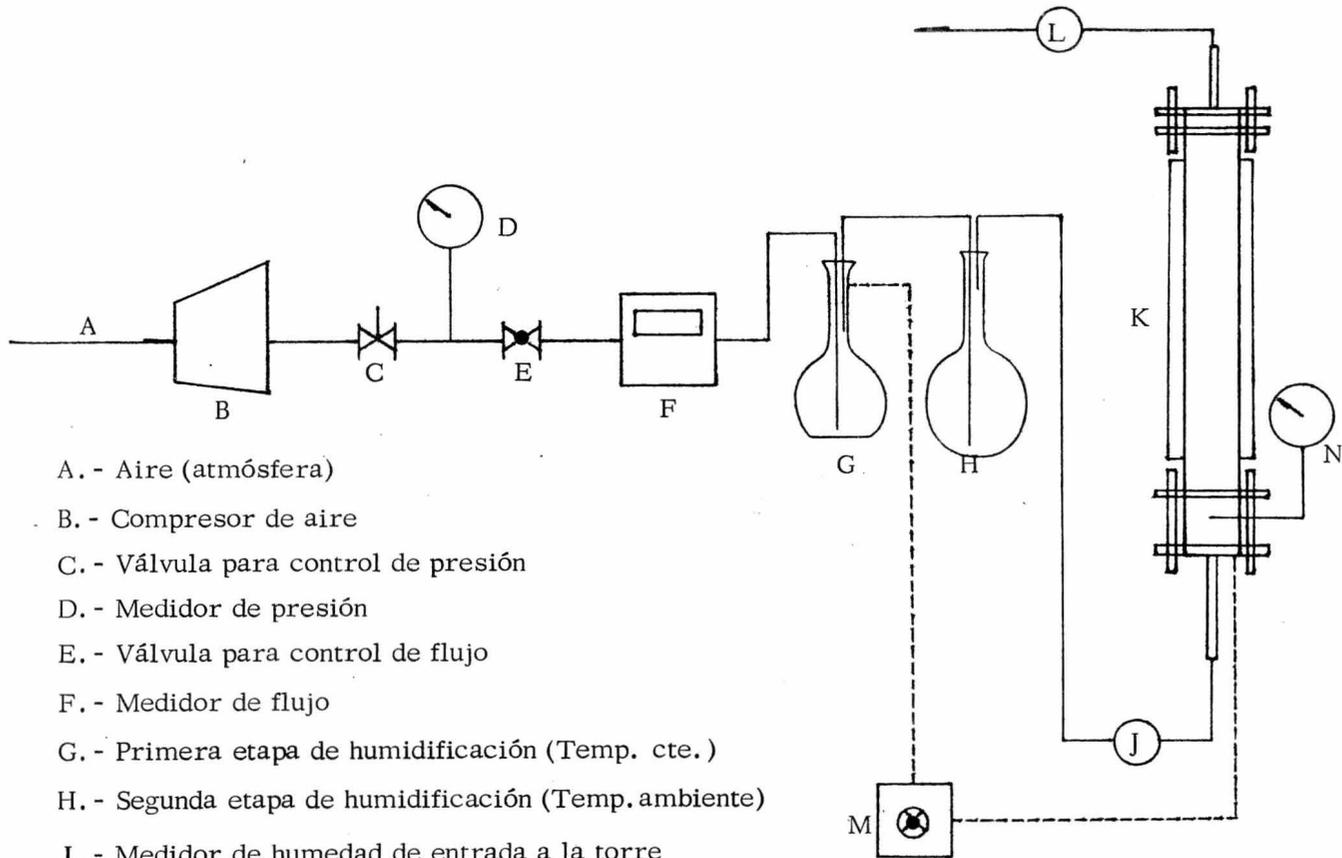
ASPECTO EXPERIMENTAL. -

4.1. - Equipo.

El equipo utilizado para llevar a cabo la experimentación del presente trabajo, puede ser representado por el diagrama de la figura No. I

El aire, a condiciones ambientales, se hace fluir por una compresora hasta la tubería de entrada del equipo, donde por medio de una válvula de aguja, es disminuída su presión, controlada por un manómetro. Inmediatamente se localiza una válvula de globo, que se utiliza para mantener el flujo a una velocidad constante (gasto constante), la cual es registrada por un medidor de flujo.

El gas en estas condiciones, se hace pasar por una primera- etapa de humidificación a temperatura superior a la ambiente, que consta de un recipiente cerrado de vidrio, enchaquetado con una resistencia como medio de calentamiento y aislado. La temperatura del recipiente es detectada por un termopar y registrada para su control. La humidificación se logra al burbujear el aire en agua. El aire de salida de la pri-



- A. - Aire (atmósfera)
- B. - Compresor de aire
- C. - Válvula para control de presión
- D. - Medidor de presión
- E. - Válvula para control de flujo
- F. - Medidor de flujo
- G. - Primera etapa de humidificación (Temp. cte.)
- H. - Segunda etapa de humidificación (Temp. ambiente)
- J. - Medidor de humedad de entrada a la torre
- K. - Torre de adsorción
- L. - Medidor de humedad de salida de la torre
- M. - Registrador de temperatura
- N. - Medidor de presión

Figura No. 1

mera etapa de humidificación, pasa a través de una segunda etapa de humidificación, la cual consta de un recipiente cerrado de vidrio, en el que el aire es de nuevo burbujeado en agua, pero a temperatura ambiente.

Antes de entrar el gas a la torre de adsorción, pasa por un -
medidor de humedad, constituido por un dispositivo que contiene dos termómetros, con la función de medir la temperatura de bulbo húmedo y la temperatura de bulbo seco del gas. Enseguida el aire se transporta a la Torre de Adsorción empacada con el sólido, donde es llevada a cabo la ad adsorción. La Torre consta de un tubo de vidrio aislado, al cual se le ha -
adicionado un tramo de tubo de acero, perfectamente protegido contra la corrosión, para permitir la colocación de un medidor de presión y un -
termopar, que va al mismo registrador de la primera etapa de humidificación, para medir la temperatura de la Torre. Entre la sección metálica de la torre y la sección de vidrio se localiza una malla de metal anti -
corrosivo que sirve como soporte del sólido, y plato distribuidor del aire de entrada a la torre. El aire de salida de la Torre de Adsorción, se hace pasar por un segundo medidor de humedad, de las mismas características descritas para el primero, con el objeto de medir la humedad -
de salida del gas. Pasando ésta última etapa, el aire se regresa a la atmósfera.

4.2. - Condiciones de Operación.

Una de las variables más importantes que debe ser tomada en cuenta, para el desarrollo del experimento, es el gasto de aire, ya que de ella dependen tanto el grado de humidificación que se puede lograr, como la cantidad de humedad adsorbida por el material adsorbente (alúmina activada). De acuerdo al trabajo publicado por Getty and Armstrong (15), se sugiere el uso de una velocidad del aire de 30 a 50 pies por minuto, cantidad que si es transformada a gasto de aire, tomando en cuenta el área transversal del tubo de la Torre de Adsorción de nuestro equipo con un diámetro de 2 pulgadas, viene a representar un valor de 18.5 litros por minuto para una velocidad de 30 pies por minuto, y 30.9 litros por minuto para 50 pies por minuto.

Tomando en cuenta ésta sugerencia de gasto de aire, fue llevada a cabo su evaluación en el equipo de prueba; se llegó a la conclusión de que el valor de gasto de aire, de 30.9 litros por minuto, resultaba demasiado alto, ya que producía, tanto en la primera etapa de humidificación como en la segunda, un arrastre de agua líquida, debido a la alta turbulencia producida por el burbujeo del aire en el agua, dentro de ambos humidificadores, lo cual podría causar problemas con el adsorbente, si llegara a ser transportada en las tuberías de conexión hasta la Torre de Adsorción.

Otra conclusión obtenida de ésta evaluación, es que el rango de valor de gasto de aire, en el que se logran mejores condiciones de humidificación, para el equipo descrito, oscila entre 10 litros por minuto y 20 litros por minuto, ya que es un rango de gasto relativamente bajo, en el que se tiene un contacto adecuado entre el aire y el agua, que no causa arrastre de agua líquida.

Por otro lado, la temperatura del agua en el primer humidificador, es otra variable que afecta las condiciones del experimento, debido a que de ella dependen las características intrínsecas del aire, como son: la temperatura de bulbo húmedo y la temperatura de bulbo seco, y como consecuencia de éstas, la humedad del gas.

Fue llevada a cabo, como en el caso del gasto de aire, una evaluación que tenía por objeto determinar la temperatura óptima del agua, según las condiciones del equipo de prueba.

Los experimentos realizados, se hicieron tomando en cuenta un rango de temperatura que va, desde la temperatura ambiente (20-25°C) hasta la temperatura de ebullición del agua (97-98°C). La medición inicial en el equipo, fue hecha utilizando solamente el primer humidificador de aire, obteniendo resultados que no eran convenientes utilizar; a saber, se presentó el problema de que un ligero calentamiento de agua, producía

un gran arrastre de vapor de agua, que debido a su gran volúmen, ocasionaba una condensación de agua excesiva en las conexiones del humidificador, con la Torre de Adsorción. Fue entonces, cuando se probó la utilización de una segunda etapa de humidificación de aire, con agua a temperatura ambiente, la cual resultó ser la solución adecuada, ya que de esta manera se puede aumentar la temperatura del agua, en el primer humidificador, y el aire así obtenido al pasar por el segundo humidificador (que es un recipiente con mayor capacidad de agua que el primero, y que además contiene una salida de aire menor, para lograr burbujas de menor tamaño y en consecuencia mayor contacto entre el aire y el agua), cede una cierta cantidad de calor latente hacia el agua del humidificador, logrando que no se produzca condensación en las líneas de conexión.

La temperatura óptima, determinada para las condiciones del equipo de prueba, fue de 40°C .

Si llegara a existir agua en las líneas de conexión hacia la Torre de Adsorción, causada por la condensación de vapor de agua, antes de presentar problemas en la Torre de Adsorción misma, produciría efectos no deseables en el detector de humedad. Esto es, como fue explicado anteriormente, el detector de humedad es un dispositivo que contiene dos termómetros, con los cuales son medidas la temperatura de bulbo húmedo y la temperatura de bulbo seco del aire, método que después

de ser utilizado anteriormente en el Laboratorio de Ingeniería Química - de la Facultad de Química había dado resultados lo bastante precisos como para sugerir su aprovechamiento en éste experimento. Los termómetros utilizados en dicho dispositivo, son de escala de - 10°C a 100°C en décimas de grado, uno de los cuales lleva el bulbo forrado con un paño - humedo a saturación, para medir la temperatura de bulbo húmedo, y el otro con el bulbo en condiciones normales para medir la temperatura de bulbo seco. Puede apreciarse que si el agua condensada llegara al dispositivo sobresaturaría de agua el paño del bulbo forrado y mojaría el bulbo normal, ocasionando una lectura errónea de la temperatura de bulbo húmedo, y una lectura de temperatura de agua en lugar de temperatura de bulbo seco (ó temperatura real del gas).

4.3. - SECUENCIA DE TRABAJO.

La evaluación de la capacidad deshidratante se llevó a cabo - en 4 muestras que tienen las siguientes características:

Muestra 1. - Alúmina preparada en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Química, conteniendo alúmina con 3.5% de Fierro.

Muestra 2. - Alúmina preparada en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Química, a partir de una gel de hidróxido de aluminio.

Muestra 3. - Alúmina proporcionada por un proveedor nacional.

Muestra 4. - Sílica Gel.

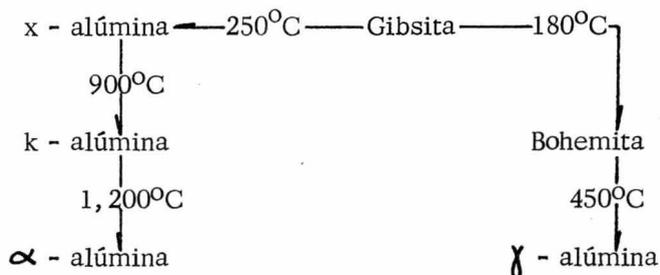
El primer paso de la secuencia de trabajo, corresponde a la preparación del adsorbente. Esto se logra mediante la activación de las alúminas, para obtener alúmina activada (o sea, γ -alúmina como fue explicado en el Capítulo III).

El proceso de activación consiste en un tratamiento térmico de las muestras, que tiene por objeto la eliminación, en su fase inicial, del agua adsorbida por el material de la atmósfera, para seguir con la eliminación del agua de cristalización del material.

Por consiguiente, puede apreciarse que el proceso de activación no es más que un proceso de deshidratación que puede dar origen a diversas formas cristalinas, dependiendo del tratamiento térmico que se efectuó en el material.

En un trabajo reciente (16), fué presentada la siguiente secuencia de deshidratación con las formas cristalinas que resultan, a partir de gibsita, componente principal de las bauxitas de donde se extrae

actualmente la mayor parte de los hidróxidos de aluminio:



La principal característica que se logra con el proceso de -
dehidratación (ó activación), es una mayor área superficial, así como la
creación de centros activos. El incremento del área superficial con la -
temperatura, se debe a la formación de una mayor cantidad de poros.

Con respecto a la velocidad de calentamiento, el trabajo rea-
lizado por López Munguía (16), lleva a la conclusión de que, un calenta -
miento lento de alúmina a 5°C/min. para alcanzar una temperatura entre
350°C y 400°C, genera un área superficial de 300 a 320 m²/gr.; pero -
aclara, que fueron obtenidas áreas superficiales del mismo orden de - -
magnitud, al someter las muestras a un calentamiento súbito, aunque ta-
les valores se alcanzaron en un rango de temperatura entre 400°C y 450°C.

Para alcanzar los máximos valores de área, 30 minutos de ac
tivación son suficientes (17); si el tiempo de activación se prolonga más-

de 30 minutos, no se aprecia aumento sensible en el área, pero un tiempo de activación menor de 30 minutos, da lugar a áreas específicas menores.

Una característica que podría afectar la activación de la muestra es el tamaño de partícula, aunque, como fué observado en el trabajo de López Munguía (16), solamente en el caso de partículas grandes, a las cuales se les deben eliminar los compuestos orgánicos que sirvieron como aglutinantes en la formación de las pastillas, el tiempo de activación que se debe aplicar es de una hora.

El tiempo de activación utilizado en el presente trabajo fue de una hora, sometiendo a las muestras a un calentamiento súbito, a una temperatura de 400 - 450°C, para un tamaño de partícula de 8 - 10 Mesh (\approx 2.19 mm) y una masa de sólido de 90 gr.

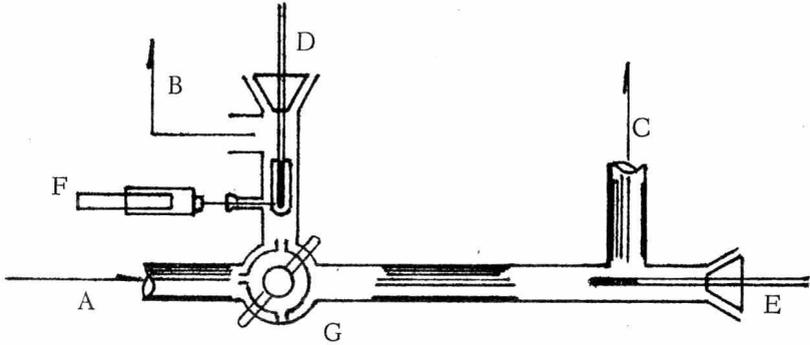
Ya que se ha activado el sólido (adsorbente), se procede a pesarlo, tomando una lectura de "pesada inicial". Se fijan las condiciones del equipo, gasto de aire, y temperatura del primer humidificador, y es entonces cuando se introduce el adsorbente a la Torre de Adsorción.

Las mediciones en el medidor de humedad de entrada a la Torre son tomadas de la siguiente manera:

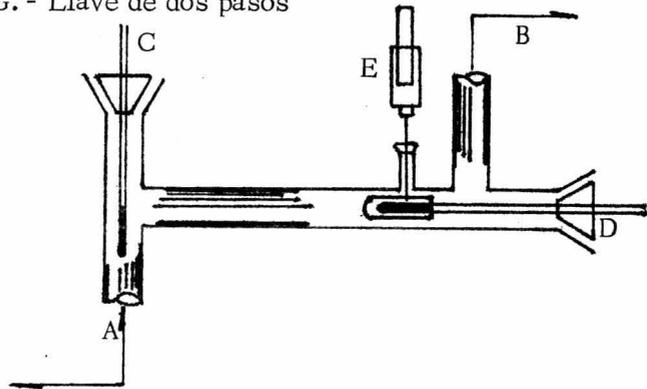
El dispositivo cuenta con un tramo de tubería, que lleva a cada uno de los termómetros. Figura No. 1

Se hace pasar el aire, previamente humidificado, inicialmente por el tubo que contiene el termómetro con el paño húmedo a saturación para medir la temperatura de bulbo húmedo, y el aire así utilizado se regresa a la atmósfera. El objeto de tener separada la conexión del bulbo húmedo, y tirar el aire utilizado con el fin de medir la temperatura de bulbo húmedo a la atmósfera, es de no permitir que sea acarreada humedad, tomada del paño húmedo, la cual no podría ser detectada y afectaría los resultados. El paño que forra el bulbo del termómetro es mantenido húmedo a saturación por medio de una ligera inyección de agua, a intervalos constantes, ya que si no se hiciera así, el paño sería secado por el aire que fluye por el tubo, lo cual conduciría a efectuar una lectura errónea.

Una vez determinada la temperatura de bulbo húmedo, por medio de la llave de dos pasos se cambia el flujo de aire hacia el tubo que contiene el termómetro de bulbo normal, con el objeto de medir la temperatura de bulbo seco del aire. El aire utilizado para este fin, posteriormente es pasado a la Torre de Adsorción, donde será "secado" por el adsorbente con el cual está empacada.



- A. - Aire de humidificadores
- B. - Aire a la atmósfera
- C. - Aire a la torre de adsorción
- D. - Termómetro para temperatura
- E. - Termómetro para temperatura de bulbo seco
- F. - Jeringa de inyección de Agua
- G. - Llave de dos pasos



- A. - Aire de la salida de la torre de adsorción
- B. - Aire a la atmósfera
- C. - Termómetro para temperatura de bulbo seco
- D. - Termómetro para temperatura de bulbo húmedo
- E. - Jeringa de inyección de agua.

Figura No. 1

Las mediciones, tanto de temperatura de bulbo húmedo como de bulbo seco, fueron repetidas a intervalos regulares de tiempo de 5 minutos, tiempo que se determinó era suficiente para lograr una estabilización de dichas temperaturas.

El medidor de humedad de salida de la Torre, es un dispositivo similar al descrito para la entrada de la Torre, solamente que su funcionamiento es más simple, tomando en cuenta que en éste caso, la medición de temperatura de bulbo húmedo no afecta los resultados, ya que el aire, después de medidas sus características es regresado a la atmósfera.

Es oportuno aclarar, que en éste último medidor debe colocarse en primer término el termómetro con el bulbo normal, y después el termómetro con el bulbo forrado con paño húmedo a saturación, ya que en caso contrario, la humedad del paño tomada por el aire, afectaría la lectura de temperatura de bulbo seco de salida de la Torre.

El dispositivo medidor de humedad de salida de la Torre básicamente tiene la forma mostrada en la figura No. 1

Las medidas de las temperaturas de bulbo húmedo y bulbo seco del aire de salida de la Torre, fueron tomados a intervalos regulares

de 10 minutos, tiempo que cubre el intervalo completo de medición de humedad del aire de entrada a la Torre.

En todas las corridas realizadas fueron tomadas las lecturas de temperaturas desde su inicio, y el tiempo de terminación de dichas corridas fue fijado para el momento de lograr el equilibrio del sistema, o sea cuando la humedad del aire de salida se mantuviera constante (temperatura de bulbo húmedo y bulbo seco constantes).

Una vez terminada la corrida se retira el adsorbente de la Torre y se pesa, tomando una lectura de "pesada final"

El agua (ó humedad) total adsorbida por el material, es en tonces obtenida restando el valor de la pesada final, menos la pesada inicial.

De cada corrida se obtienen, por lo tanto, los siguientes datos directos:

Humedad de entrada y salida, contra tiempo.

CAPITULO V. - RESULTADOS EXPERIMENTALES.

5.1. - Curvas de Adsorción Adiabática.

Las condiciones de operación pueden ser resumidas de la siguiente manera:

Flujo de aire = 10, 15 y 20 litros/minuto

Temperatura primera etapa de humidificación = 40°C

Temperatura segunda etapa de humidificación = 20 - 25°C

Presión = atmosférica

Tamaño partículas adsorbentes = 8 - 10 Mesh (≈ 2.19 mm)

A estas condiciones de operación, los resultados obtenidos directamente de una de las pruebas experimentales pueden ser ejemplificadas por las correspondientes a la muestra 3 para un flujo de aire de 15 lt/min. Figura No.2

Con estos datos, obtenidos experimentalmente, puede ser fácilmente calculada la humedad (18), para cada juego de datos (t y t_s),

TIEMPO (Min)	ENTRADA TORRE		SALIDA TORRE	
	t (°C)	ts(°C)	t(°C)	ts(°C)
0	22.2	21.2	20.8	11.2
5	22.4	21.7	22.0	14.1
10	22.5	21.8	22.5	15.8
15	22.7	22.2	23.5	17.7
20	22.8	22.2	25.0	19.0
25	22.8	22.2	25.0	19.5
30	23.0	22.2	25.0	18.0
35	23.1	22.4	24.7	20.0
40	23.2	22.4	25.0	20.0
45	23.4	22.7	25.0	20.1
50	23.4	22.7	25.0	21.7
55	23.4	22.7	25.0	21.0
60	23.6	23.0	25.0	21.2
65	23.7	23.0	25.0	21.3
70	23.7	23.0	25.0	21.4
75	23.9	23.2	25.0	21.6
80	24.0	23.4	25.0	21.8
85	24.1	23.5	25.0	21.8

Figura No. 2

por medio de las ecuaciones:

$$H_s = \frac{18}{29} \frac{P^0}{P} \frac{P^0}{P^0} \frac{g \cdot \text{Agua}}{g \cdot \text{aire seco}} \dots \dots \dots (13)$$

$$c_s = 0.24 + 0.46 H_s \frac{\text{Cal.}}{g \text{ aire } (^{\circ}\text{C})} \dots \dots \dots (14)$$

$$H = H_s \frac{c_s}{s} = (t - t_s) \frac{g \cdot \text{agua}}{g \cdot \text{aire seco}} \dots \dots \dots (15)$$

Todas las ecuaciones, están referidas a la temperatura de sa turación adiabática, la cual en el caso especial de sistemas aire-agua, - puede considerarse igual a la temperatura de bulbo húmedo del aire (18).

Para el ejemplo de la Muestra 3, a 15 lt/minuto, se obtuvie - ron los siguientes valores de humedad absoluta (Figura No. 3), de cada - uno de los juegos de datos.

Es oportuno aclarar, que el trabajo experimental se llevó a - cabo en condiciones adiabáticas, por lo cual al graficar los datos obteni - dos de humedad de salida de la Torre contra tiempo de cada una de las - pruebas experimentales (o sea, para cada muestra y cada flujo de aire -

TIEMPO (MIN)	HUMEDAD ENTRADA TORRE (g · H ₂ O/g · Aire Seco)	HUMEDAD SALIDA TORRE (g · H ₂ O/g · Aire Seco)
0	0.020423	0.008541
5	0.021164	0.011219
10	0.021298	0.01303
15	0.021881	0.015162
20	0.021858	0.01655
25	0.021858	0.017193
30	0.02181	0.017675
35	0.021121	0.018042
40	0.0221	0.018089
45	0.022553	0.018115
50	0.022553	0.018984
55	0.022553	0.019451
60	0.023007	0.019761
65	0.022983	0.019919
70	0.022983	0.02008
75	0.023273	0.020384
80	0.023587	0.020705
85	0.023737	0.020705

Figura No. 3

seleccionado), se obtienen las "curvas de adsorción adiabática".

Con el objeto de comprobar si verdaderamente se encontraba el sistema en condiciones adiabáticas, antes de iniciar las pruebas experimentales, fue hecho fluir aire a través de la Torre de Adsorción, aislada y vacía, para verificar un posible cambio en las condiciones del aire al pasar a través de la Torre (o sea, temperatura de bulbo húmedo y temperatura de bulbo seco, de entrada y salida de la Torre).

Durante la experimentación se presentaron ligeras variaciones en la temperatura de bulbo seco de entrada a la Torre, lo cual se debe al aumento de temperatura que se presenta en el agua de la segunda etapa de humidificación de aire, causado por el calor que cede el aire al burbujear éste en el agua.

Esta variación puede apreciarse en los resultados obtenidos para la muestra 3, a un flujo de aire de 15 lt/min.

Las mediciones transformadas a valores de humedad presentan una variación promedio para todas las pruebas de 10%, con respecto a la humedad de aire de entrada a la Torre.

El mecanismo básico de la adsorción adiabática, representa-

FIGURA N° 4

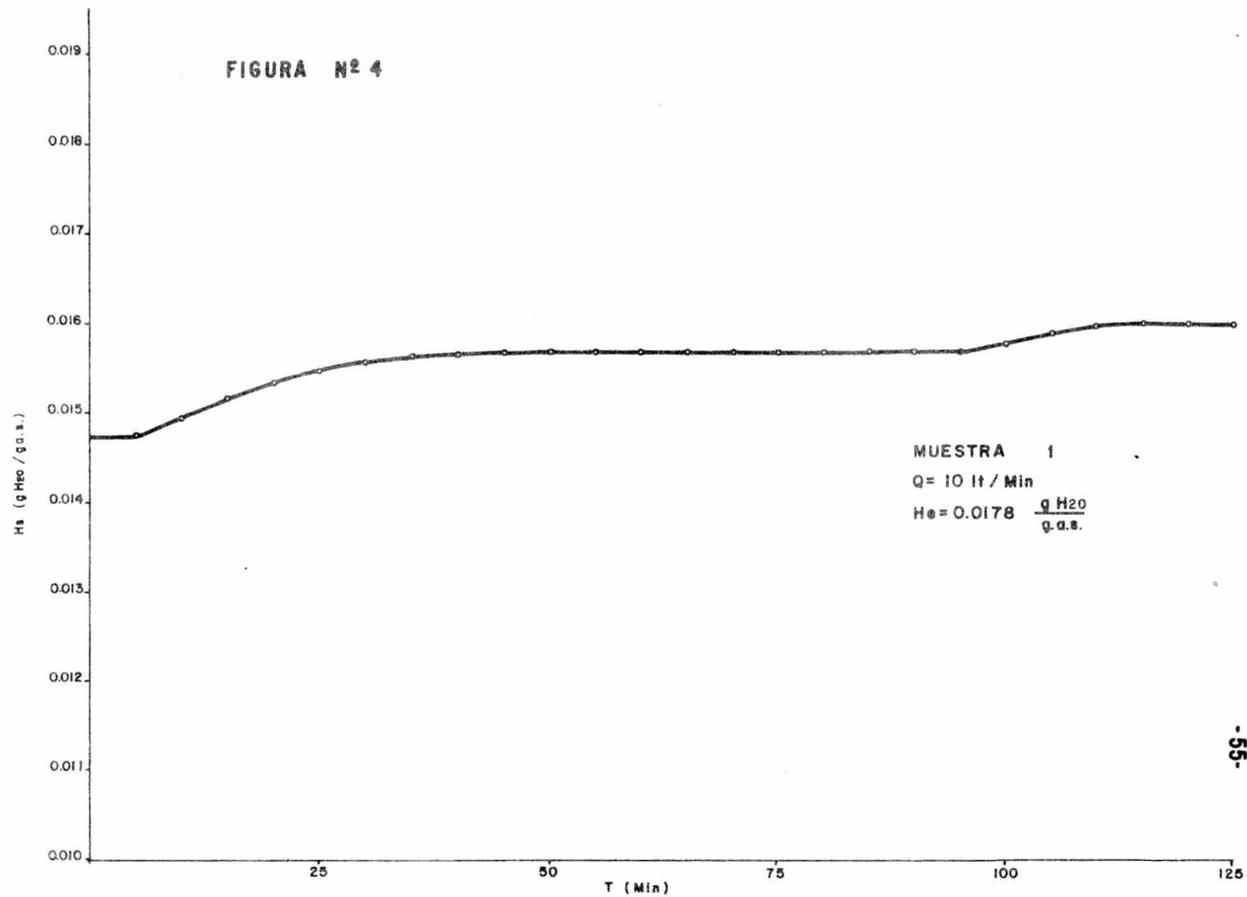
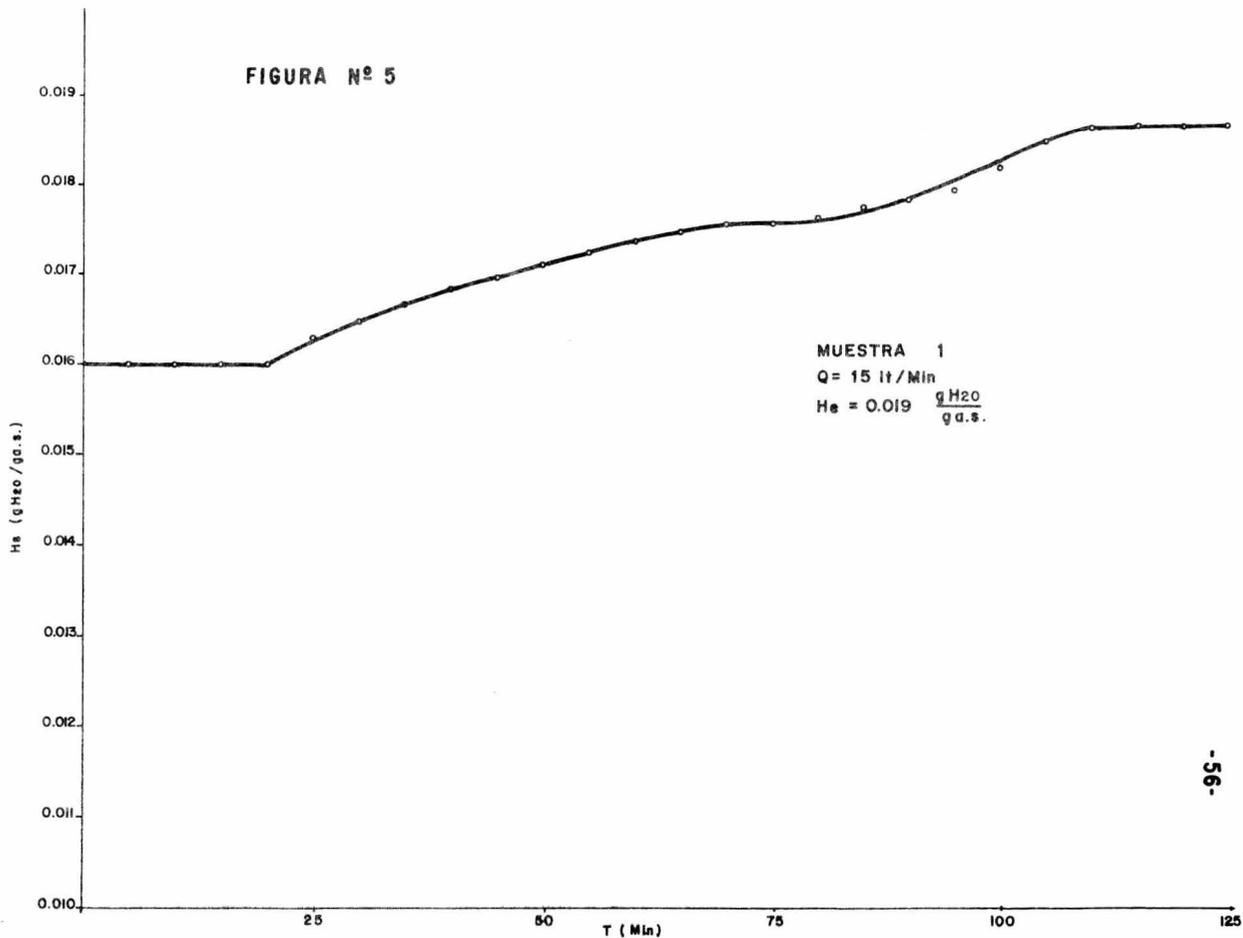


FIGURA Nº 5



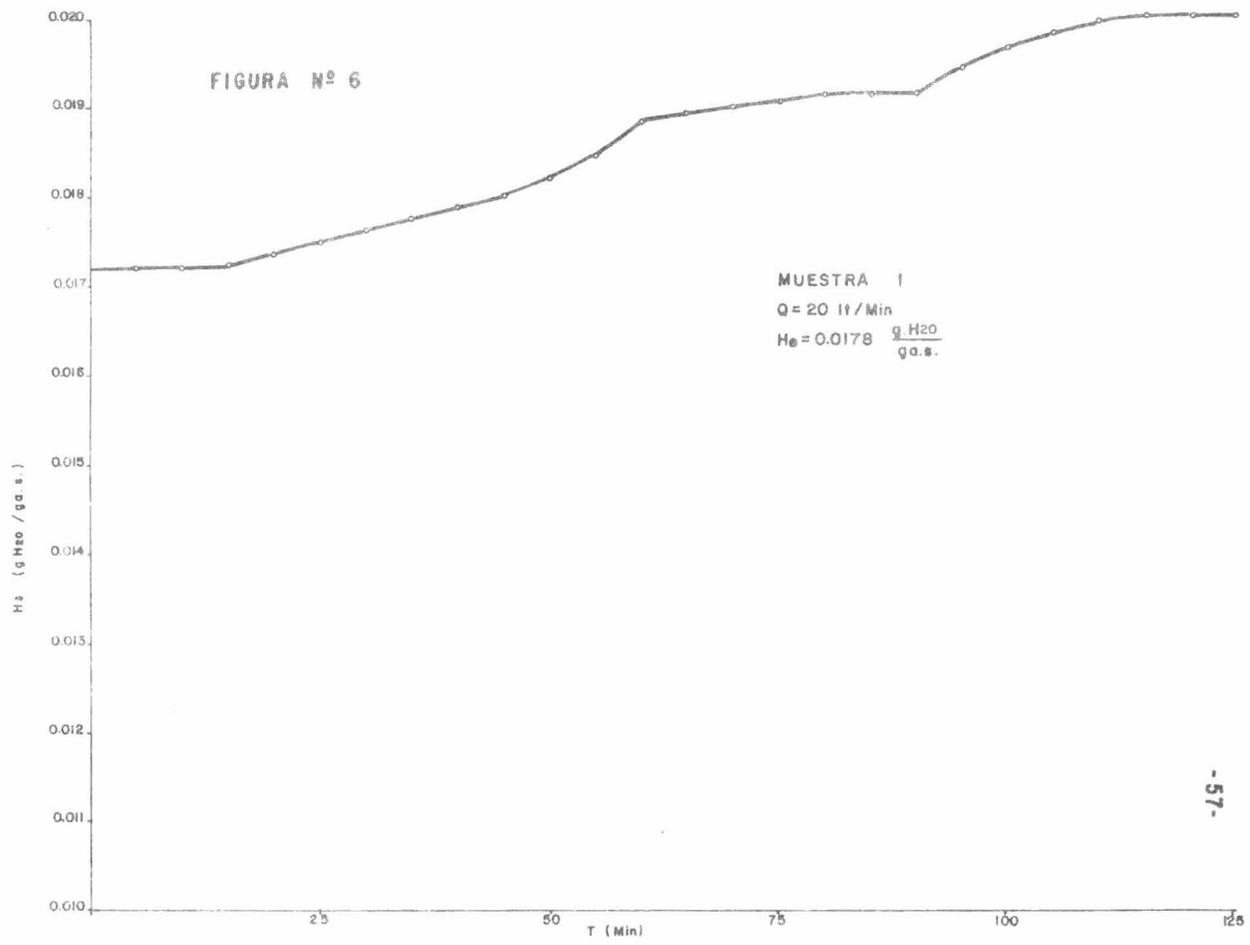
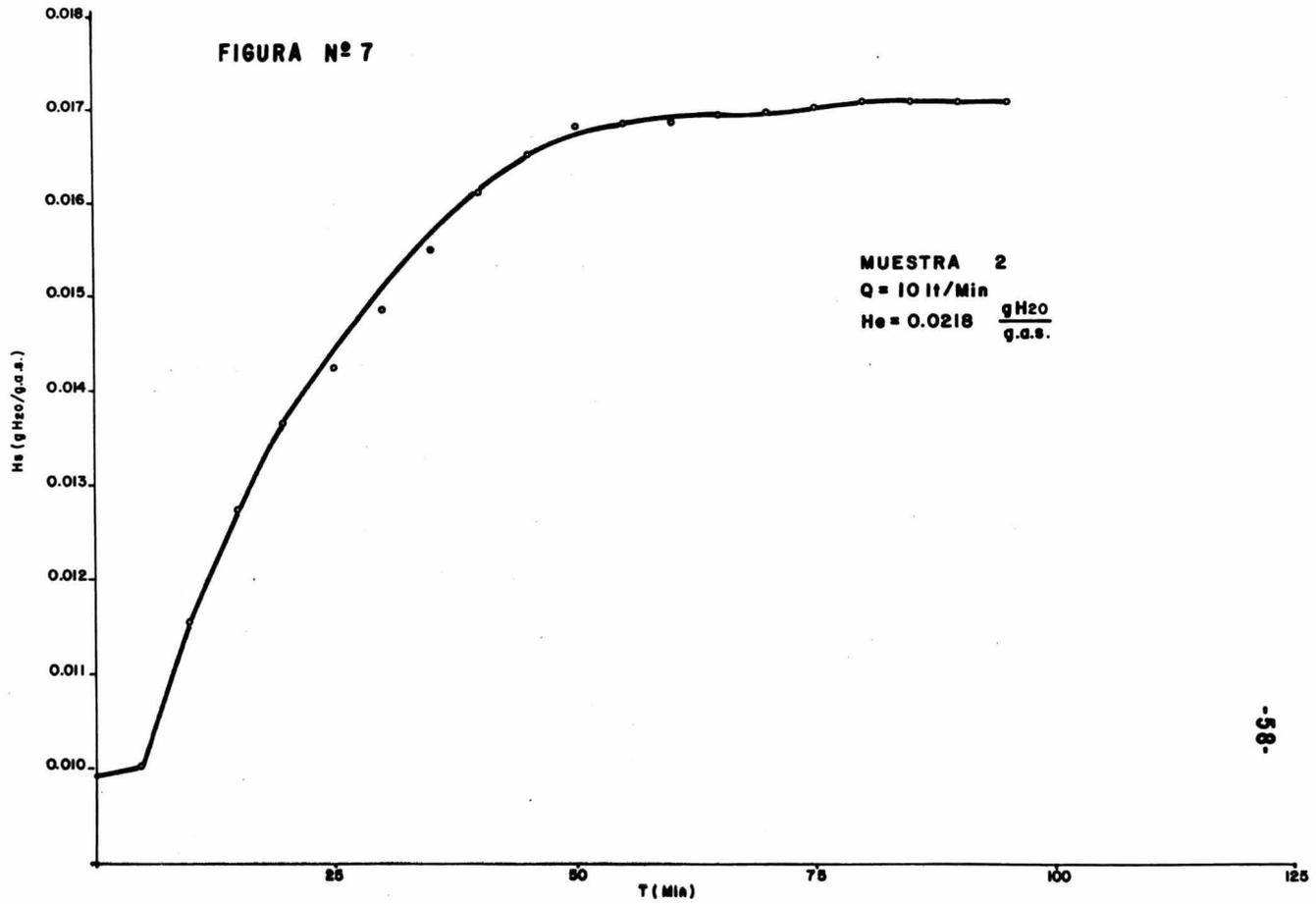


FIGURA N° 7



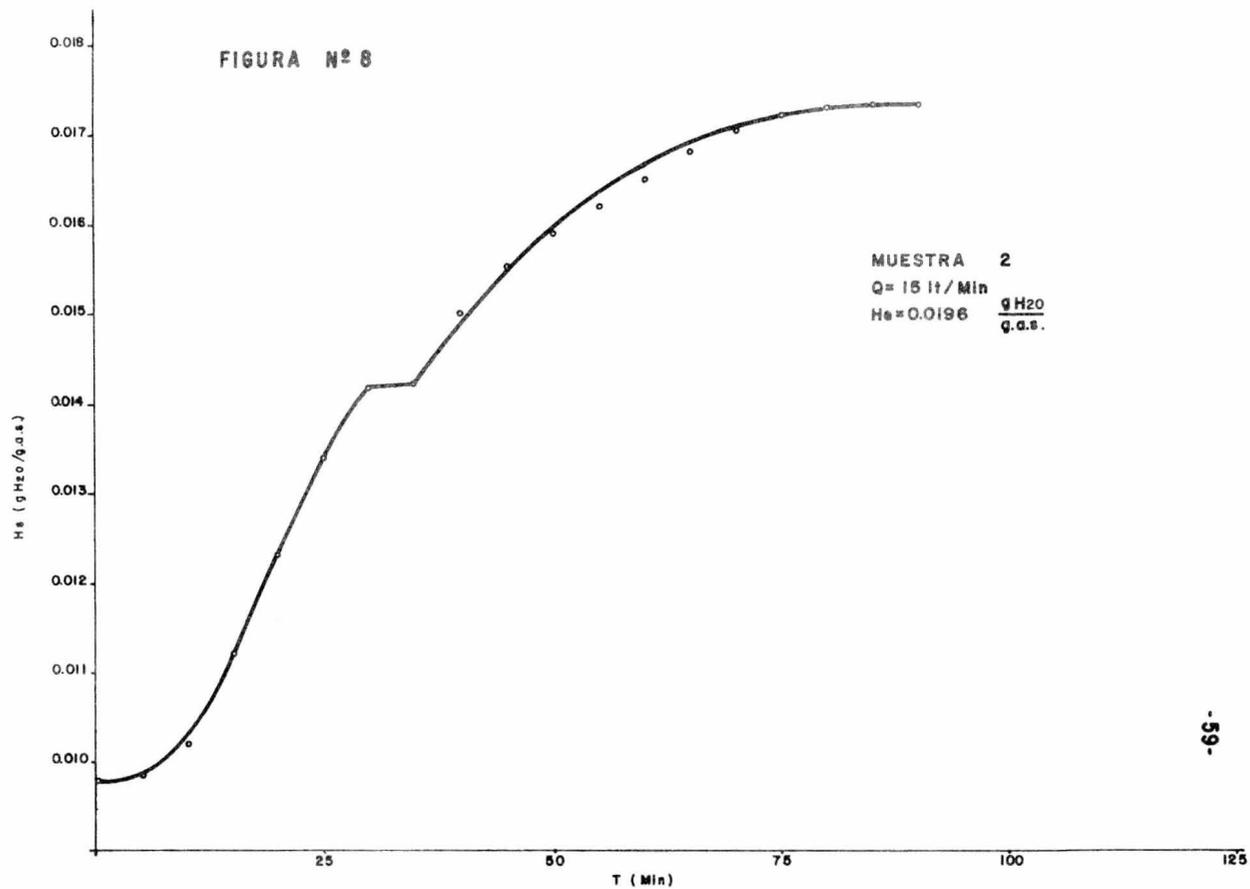
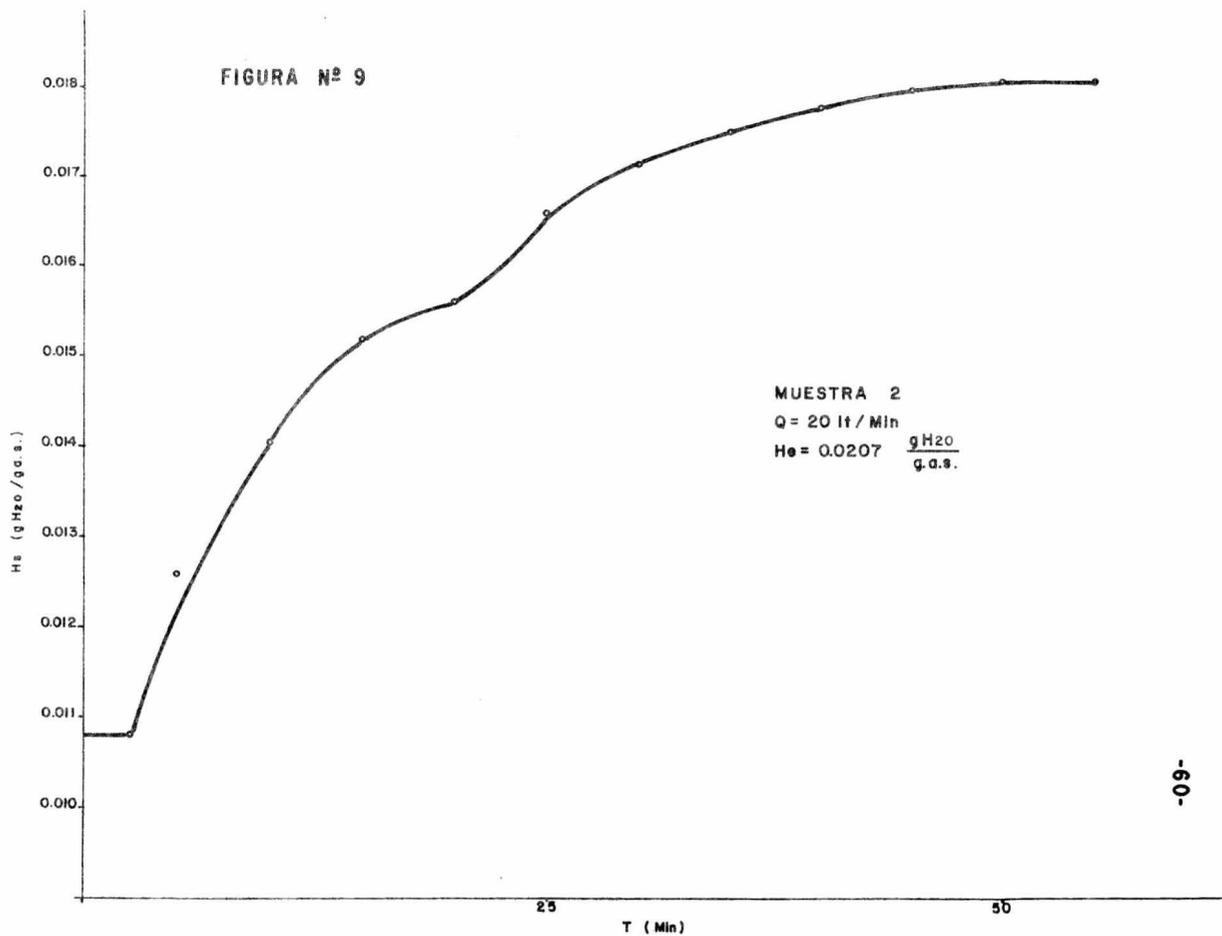
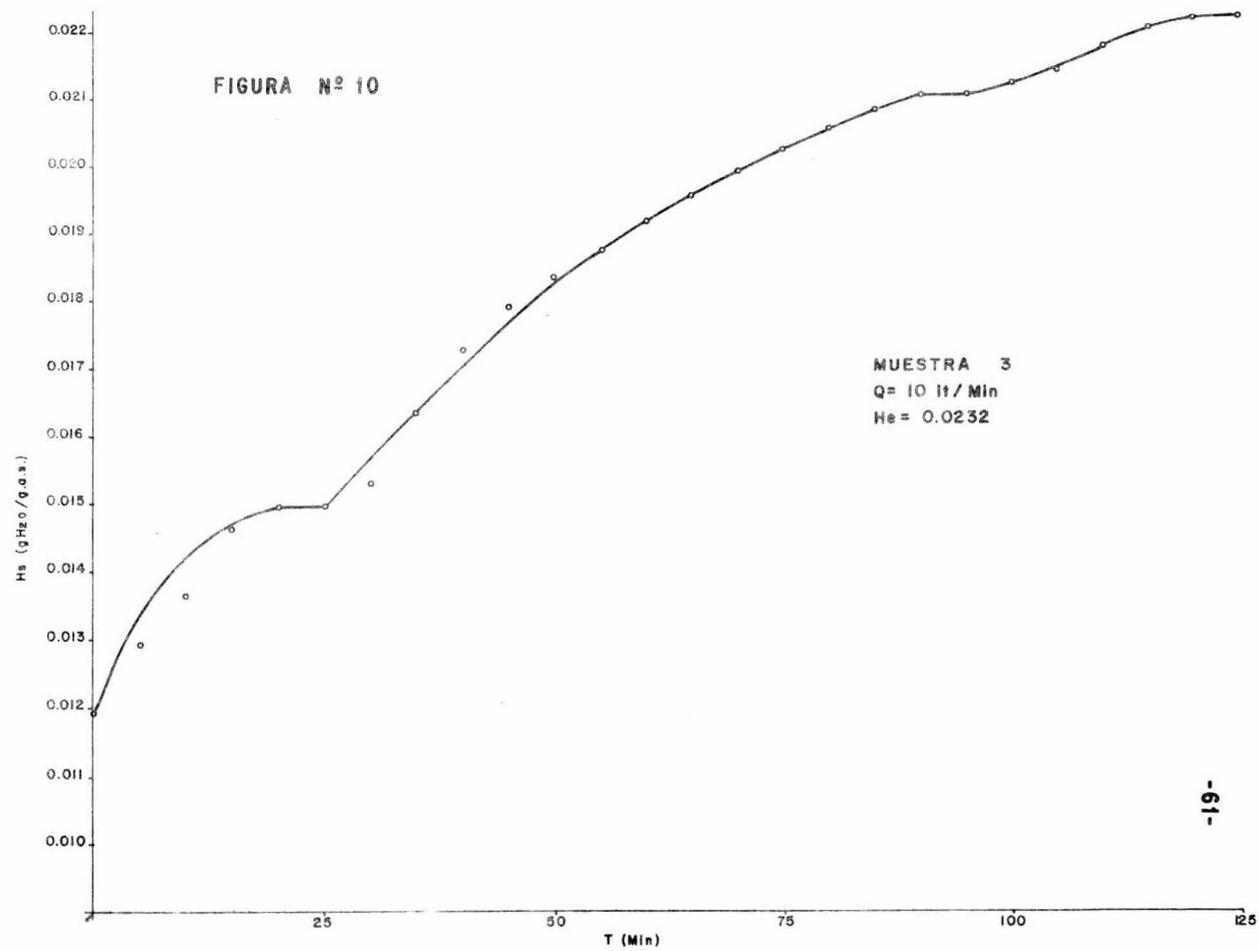


FIGURA Nº 9





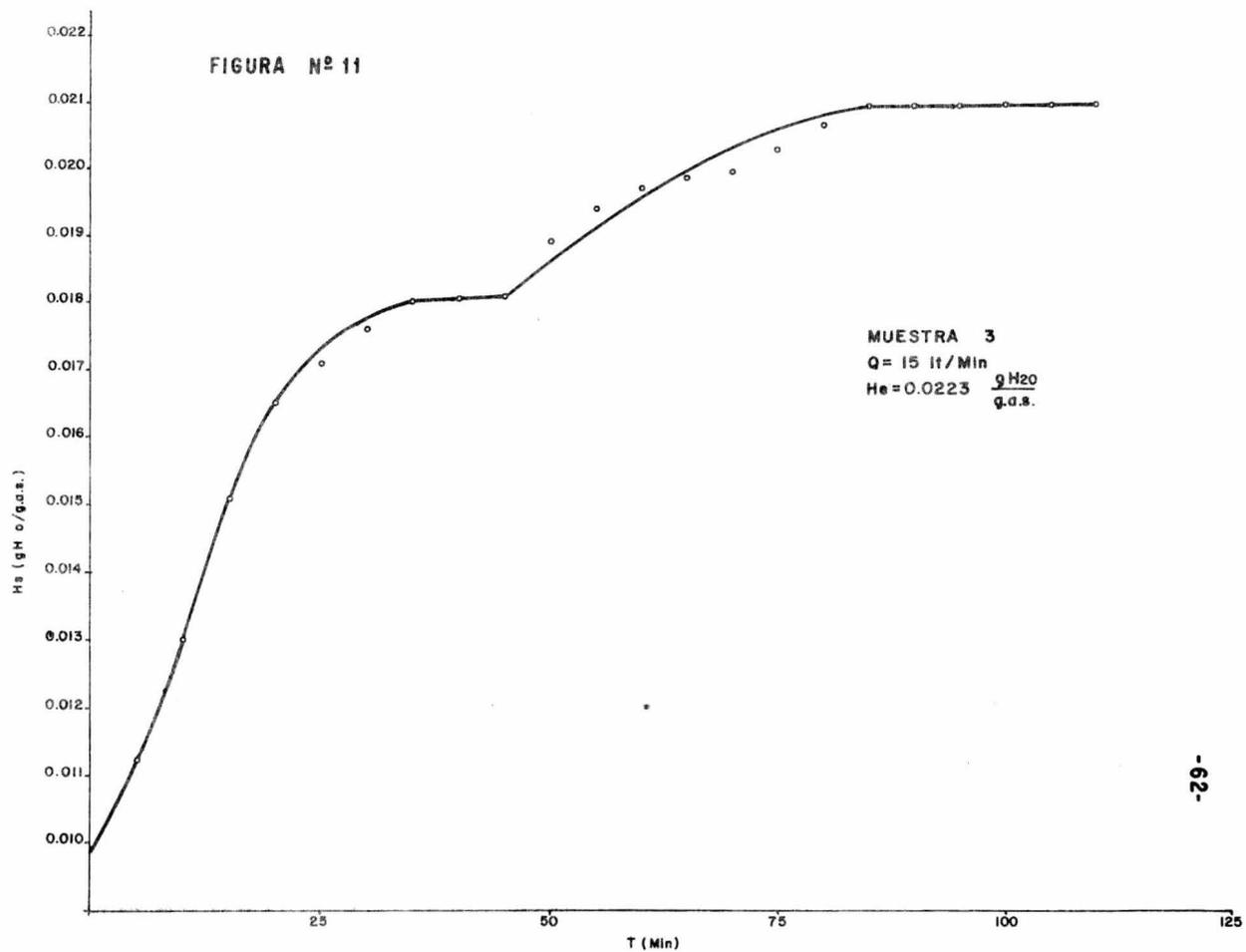


FIGURA Nº 12

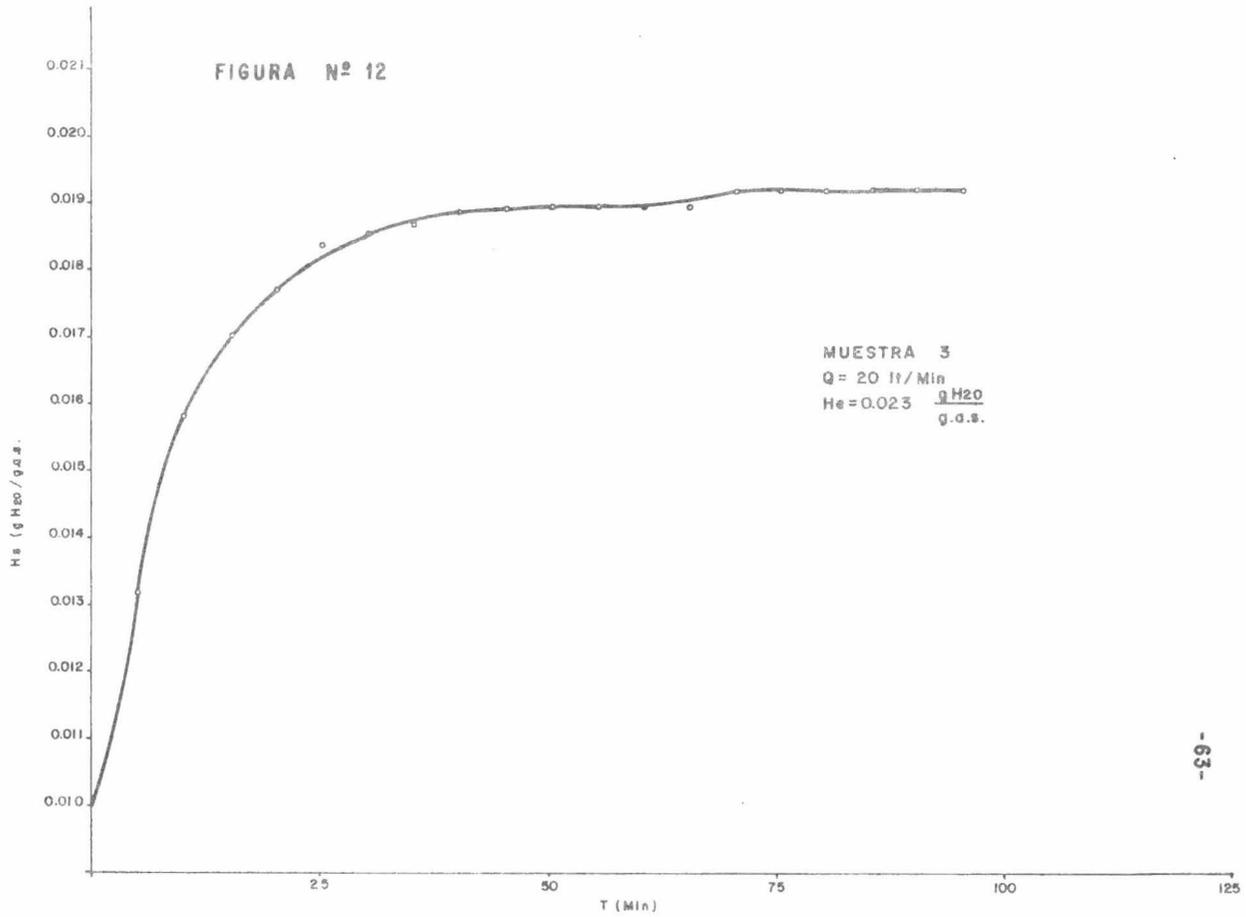
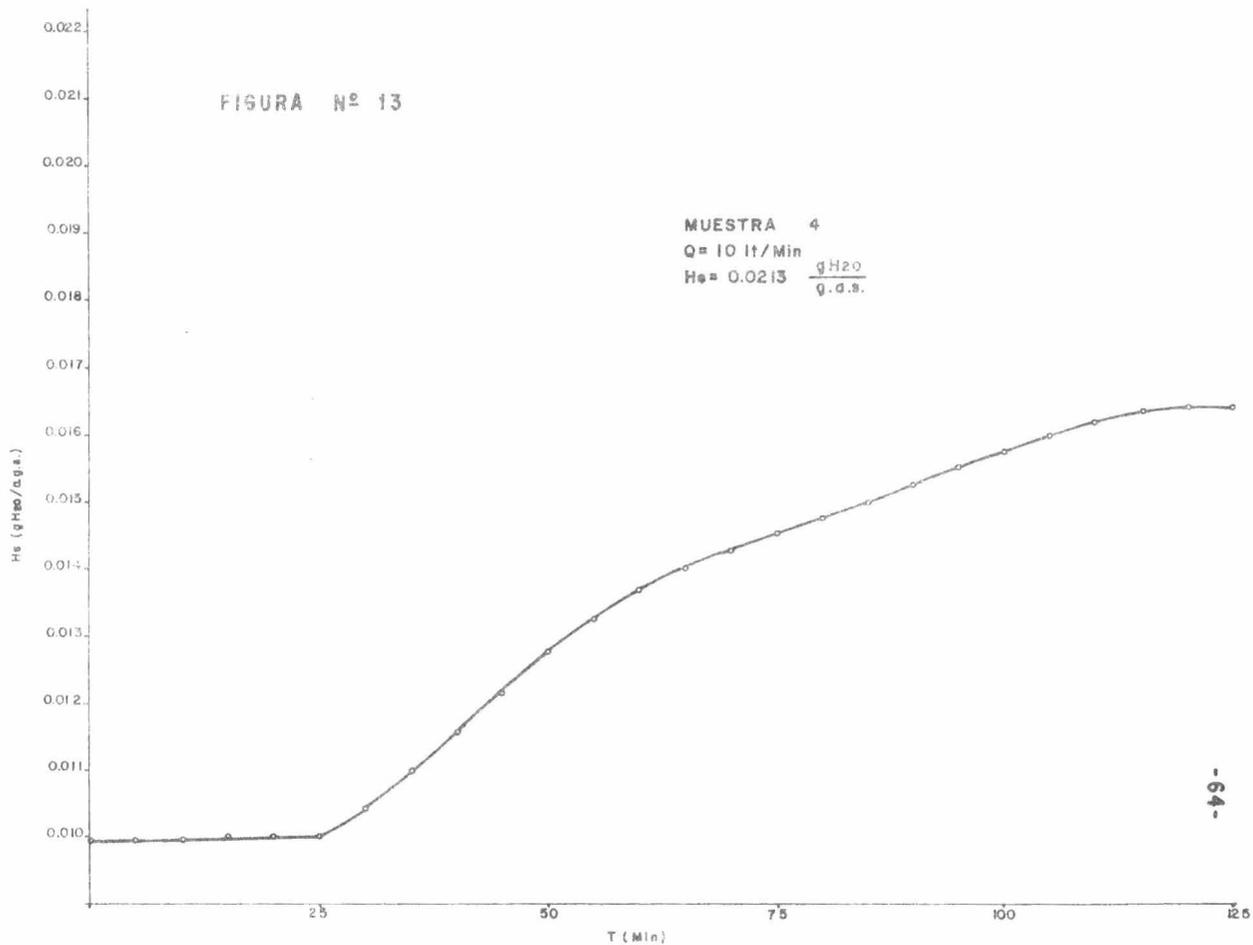


FIGURA Nº 13



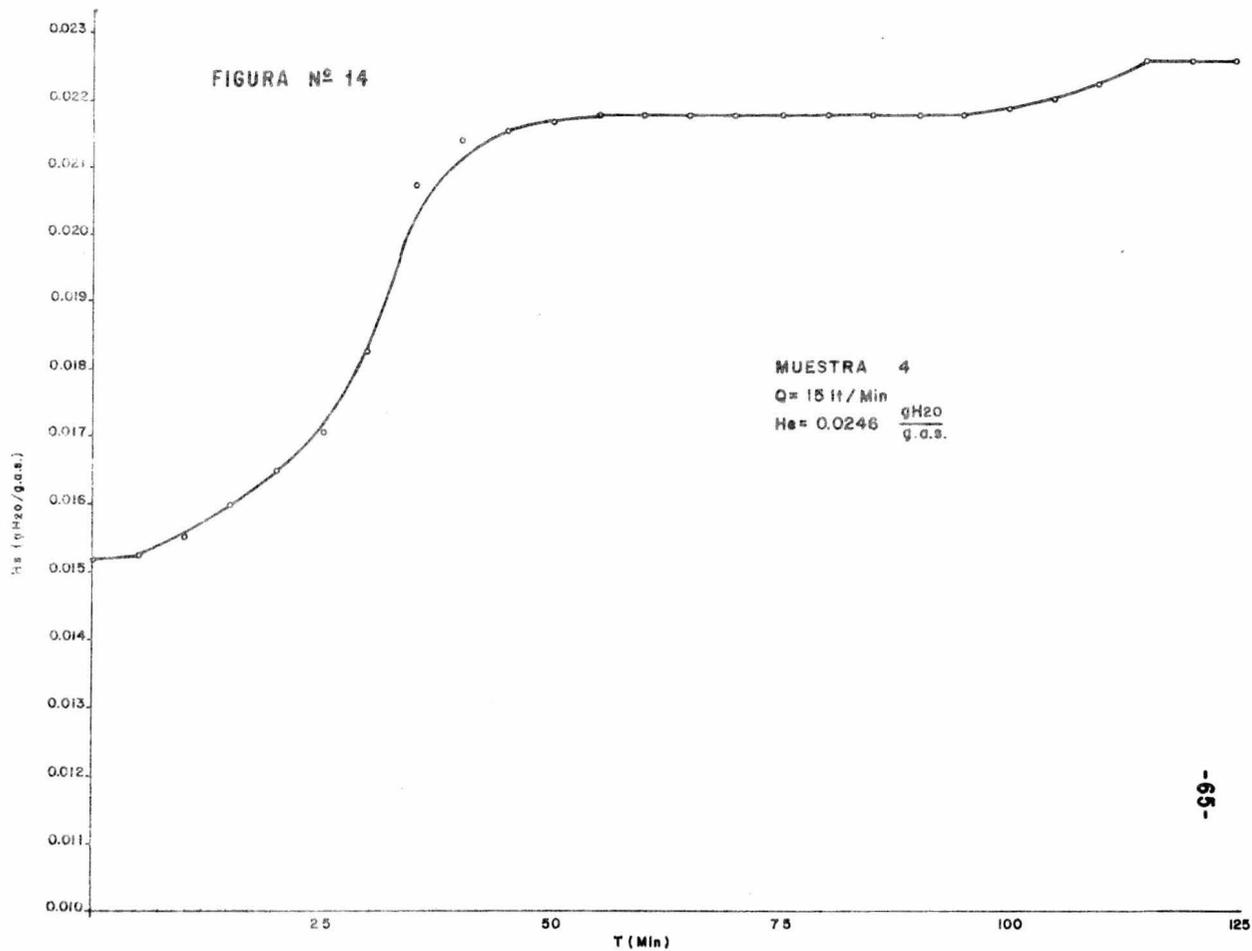
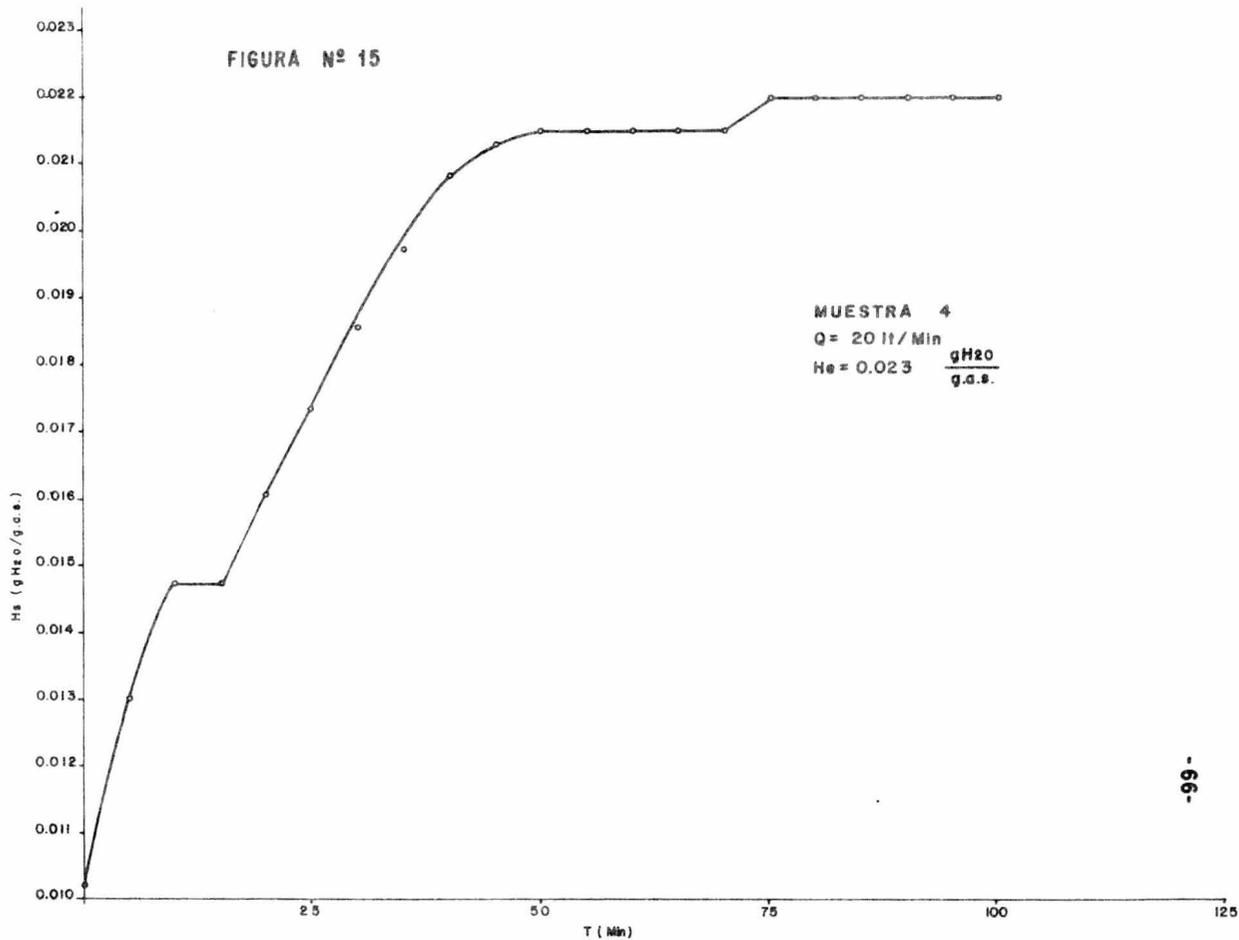


FIGURA Nº 15



do en las curvas de adsorción adiabáticas (Figuras No. 4 y 15), puede ser interpretado de la siguiente manera:

El secado de aire húmedo, en una cama fija de desecante granular, envuelve la transferencia de vapor de agua, desde el gas, a las partículas de desecante sólido. El agua adsorbida inicialmente, se concentra en la porción de entrada de la cama. El aire, emerge de ésta porción relativamente seco, y solamente una cantidad relativamente pequeña de secado adicional, ocurre a través del resto de la cama. A medida que la porción de entrada de la Torre se aproxima a la saturación, la zona de adsorción activa se mueve a través de la cama. Antes de que la zona de adsorción alcance el extremo de salida de la cama, el aire de salida está relativamente seco y con un contenido de humedad constante. Cuando la zona de adsorción alcanza el extremo de la salida de la cama, el contenido de humedad del aire de salida empieza a incrementarse. A esto se le identifica como el "punto de ruptura" (break point). Normalmente, el contenido de humedad del aire de salida aumenta muy rápido inmediatamente después del punto de ruptura, aumento que se va haciendo gradual, a medida que se aproxima al contenido de humedad del aire de entrada. Una vez que los dos contenidos de humedad se igualan, el secado termina. La cama está saturada con humedad, bajo las condiciones prevalecientes de operación. La cantidad de humedad adsorbida, cuando se alcanza el extremo de salida de la cama, se denomina "la capacidad del equilibrio".

Puede observarse, de las curvas obtenidas en la experimentación del presente trabajo, que éstas presentan dos "puntos de ruptura" lo cual se aparta de la mayoría de los resultados reportados en la literatura. Sin embargo, Getty y Armstrong (15) reportaron resultados similares en su estudio experimental efectuado a condiciones adiabáticas, explicando que la única variable de operación que puede causar el efecto de dos puntos de ruptura, en las curvas de adsorción adiabática, es el contenido de humedad de la corriente de entrada a la Torre de Adsorción, lo cual, para el caso de altos contenidos de humedad, ocasiona un solo punto de ruptura, y para bajos contenidos de humedad, dos puntos de ruptura.

5.2. - Comparación de los resultados experimentales con el Mecanismo de Adsorción propuesto.

Como fue explicado con anterioridad, las soluciones a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir pueden ser representadas en una gráfica, teniendo como ordenada el factor.

$$\frac{Q - Q_0}{Q_{eq} - Q_0} = \frac{M_t}{M_{00}}$$

que corresponde a "la fracción de adsorción de equilibrio obtenida en el tiempo t" y como abscisa el factor adimensional:

$$\left(\frac{D \cdot P \cdot t \cdot c_y}{R^2 \cdot M_{00} \cdot \sigma P} \right)^{1/2}$$

Analizando estas variables con los resultados experimentales tenemos:

El valor M_t (cantidad adsorbida en el tiempo "t", Kg adsorbato/Kg adsorbente seco), puede ser calculado de la siguiente manera, para cada flujo de aire (10, 15 y 20 lt/Min):

$$M_t = \text{Flujo de aire} \left(\frac{\text{lt}}{\text{Min}} \right) \times \frac{\text{Min}}{60 \text{ seg}} \times \frac{\text{M}^3}{1,000 \text{ lt}} \times \frac{1}{\text{Vol. húmedo}} \left(\frac{\text{Kg} \cdot \text{aire seco}}{\text{M}^3 \text{ gas}} \right) \times$$
$$\text{Humedad de entrada} \left(\frac{\text{Kg} \cdot \text{Agua}}{\text{Kg} \text{ aire seco}} \right) \times \frac{1}{\text{peso adsorbente seco}} \left(\frac{1}{\text{Kg}} \right) \times$$
$$\text{tiempo a cada medición (Min)} = \left(\frac{\text{Kg} \cdot \text{Agua}}{\text{Kg} \cdot \text{seco adsorbente}} \right)$$

El volumen húmedo puede ser calculado (18) por medio de la ecuación:

$$V_H = \left(\frac{359 (t + 273)}{29 \times 273} + \frac{359 (t + 273)}{18 \times 273} H \right) 0.62435$$

de donde 0.62435 es el factor de conversión de pies cúbicos por libra a litros por gramo, y t está en grados centígrados.

Moo es calculada de manera similar a Mt, solamente que en lugar de utilizar el tiempo a cada medición, se utiliza el tiempo medido cuando el sistema está en equilibrio.

El dato de peso del adsorbente seco, fue tomado en cada una de las pruebas experimentales, inmediatamente después del tratamiento térmico.

cy es calculada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{cy} &= \text{Humedad de entrada} \left(\frac{\text{Kg. agua}}{\text{Kg. aire seco}} \right) \times \frac{1}{\text{vol. húmedo}} \left(\frac{\text{Kg. aire seco}}{\text{M}^3 \text{ gas}} \right) = \\ &= \left(\frac{\text{Kg. agua}}{\text{M}^3 \text{ gas}} \right) \end{aligned}$$

R es el radio de la partícula de adsorbente (metros), y ρ_p es la densidad de las partículas de adsorbente, la cual fue determinada experimentalmente, utilizando el Método de Volúmenes Desplazados, para cada una de las muestras utilizadas; los valores son mostrados en la Figura No. 16

El mismo método fue utilizado para el cálculo de las porosidades (P).

El dato faltante, la difusividad (D), para cada muestra, fué calculada a partir de los siguientes criterios:

La difusividad efectiva puede ser analizada (19), por medio de la ecuación:

$$D'' = \frac{1}{1/D_{AB} + 1/(Dk)_A}$$

En terminos de la Teoría Cinética de los gases, tanto la Difusividad de Bulto, como la Difusividad Knudsen pueden ser descritas por las ecuaciones

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

$$(Dk) = \frac{2}{3} \bar{a} \bar{v}$$

Debido a que λ es del orden de $1,000 \overset{\circ}{\text{A}}$, para gases a presión atmosférica, la difusión en los microporos de una partícula de sólido, será predominantemente por el mecanismo de Knudsen, lo cual debe ser el caso para partículas de un sólido, que posean radios de poro pequeños.

Por lo tanto, lo primero que se tiene que calcular, es el radio de poro promedio de cada muestra, y verificar si se trata de micro-poros, ya que se trabajó a presión atmosférica.

Así, para calcular el radio de poro promedio tenemos (19):

$$\bar{a} = \frac{2 \text{ vg}}{Sg}$$

Además,

$$d_{\text{real}} = \frac{\text{Masa}}{\text{vol. sólido}}$$

$$d_{\text{aparente}} = \frac{\text{Masa}}{\text{vol. sólido} + \text{vol. poroso}}$$

$$\frac{1}{d_{\text{aparente}}} = \frac{\text{vol. sólido} + \text{vol. poroso}}{\text{Masa}} = \frac{\text{vol. sólido}}{\text{Masa}} + \frac{\text{vol. poroso}}{\text{Masa}}$$

Por lo tanto,

$$\frac{1}{d_{\text{aparente}}} = \frac{1}{d_{\text{real}}} + \frac{\text{vol. poroso}}{\text{Masa}}$$

MUESTRA	DENSIDAD (g /cm ³)	
	APARENTE	REAL
1	0.88365	1.7857
2	1.31579	2.6316
3	1.4706	2.6316
4	0.9434	1.5625

MUESTRA	AREA SUPERFICIAL (M ² /g)	POROSIDAD (M ³ /M ³)
1	200	0.572
2	205	0.38
3	183	0.3
4	419	0.42

MUESTRA	POROSIDAD	\bar{a} (Å)	$(Dk)_A$ (cm ² /seg)	$(Dk)_A$ (M ² /g)
1	0.572	57.2	0.02763	2.763 x 10 ⁻⁶
2	0.38	37.073	0.01463	1.463 x 10 ⁻⁶
3	0.3	32.787	0.01294	1.294 x 10 ⁻⁶
4	0.42	20.048	0.007913	7.913 x 10 ⁻⁷

Figura No. 16

y,

$$\frac{\text{vol. poros}}{\text{Masa}} = \frac{1}{\rho_{\text{aparente}}} - \frac{1}{\rho_{\text{real}}}$$

Como se puede apreciar, el volumen poroso/Masa (porosidad), puede ser entonces calculado, ya que los valores de densidad aparente y real son conocidos.

El área superficial porosa fue evaluada por el Método B. E. T. para cada una de las muestras, con los resultados que a continuación se presentan (Figura No. 16), (se incluyen también los valores calculados de porosidad).

Ya que los valores obtenidos de radios de poro fueron satisfactorios para considerar la existencia de microporos, se concluye que el mecanismo que rige la difusión es el de Knudsen.

Por lo tanto

$$D = (Dk)_A$$

y la Difusividad Knudsen (19);

$$(Dk)_A = 9.70 \times 10^3 \bar{a} \left(\frac{T}{MA} \right)^{1/2}$$

Los valores de $(Dk)_A$ para cada muestra están reportados en la tabla de la Figura No. 16

El valor de difusividad que reporta Marcussen (5) en su publicación es:

$$D = 6.2 \times 10^{-6} \text{ M}^2/\text{seg.}$$

puede apreciarse que dicho valor es del mismo orden de magnitud que los obtenidos con la fórmula para la Difusividad de Knudsen.

La Difusividad reportada (5) fue obtenida calculando soluciones teóricas de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, las cuales fueron graficadas y comparándolas con las curvas obtenidas experimentalmente, en donde el valor de $\frac{cy \cdot t}{(R^2 \cdot M_{00} \cdot \rho)}$ es conocido.

De esta manera, contamos con todos los valores necesarios para poder elaborar las gráficas.

A manera de ejemplo, presentamos enseguida la secuencia de cálculo de la curva para la Muestra 3, a una rapidez de flujo de aire de 15 litros/Minuto:

$$\bar{H} = \text{Humedad de entrada promedio} = 0.02232 \frac{\text{Kg. Agua}}{\text{Kg. aire seco}}$$

$$\bar{t} = \text{Temperatura de entrada de aire promedio} = 23.217^{\circ}\text{C}$$

$$V_H = \text{Volúmen húmedo (referido a } \bar{H} = 0.02232 \frac{\text{Kg. Agua}}{\text{Kg. Aire Seco}} \text{ y}$$

$$t = 23.217^{\circ}\text{C}) = 0.869 \frac{\text{M3 gas}}{\text{Kg. Aire Seco}}$$

$$\text{Peso de Alúmina seca} = 92.08 \text{ g.}$$

$$Moo = \frac{15 \text{ lt.}}{\text{Min}} \times \frac{\text{Min}}{60 \text{ seg}} \times \frac{\text{M3}}{1,000 \text{ lt}} \times \frac{\text{Kg. Aire Seco}}{0.869 \text{ M3 gas}} \times$$

$$0.02232 \frac{\text{Kg. Agua}}{\text{Kg. Aire Seco}} \times \frac{1}{0.090 \text{ Kg. Alúmina seca}} \times 5,100 \text{ seg} =$$

$$Moo = 0.3557 \frac{\text{Kg. Agua}}{\text{Kg. Alúmina seca}}$$

$$cy = 0.02232 \frac{\text{Kg. Agua}}{\text{Kg. Aire Seco}} \times \frac{\text{Kg. Aire Seco}}{0.869 \text{ M3 gas}} = 0.02568 \frac{\text{Kg. H}_2\text{O}}{\text{M3 gas}}$$

$$Mt = \frac{15 \text{ lt}}{\text{Min}} \times \frac{\text{Min}}{60 \text{ seg}} \times \frac{\text{M3}}{1,000 \text{ lt}} \times \frac{\text{Kg. Aire Seco}}{0.869 \text{ M3 gas}} \times 0.02232 \frac{\text{Kg. Agua}}{\text{Kg. Aire Seco}} \times$$

$$\frac{1}{0.090 \text{ Kg. Alúmina seca}} \times \text{Tiempo a cada Medición (seg)}$$

Tiempo a cada Medición=t(seg)	$F(t)^{1/2}$	$\frac{Mt}{Moo}$	Tiempo a cada Medición=t(seg)	$F(t)^{1/2}$	$\frac{Mt}{Moo}$
0	0	0	2,700	0.1549	0.5294
300	0.05162	0.0588	3,000	0.1633	0.5882
600	0.07301	0.1176	3,300	0.1712	0.6471
900	0.08942	0.1765	3,600	0.1788	0.7059
1,200	0.1033	0.2353	3,900	0.1861	0.7647
1,500	0.1154	0.2941	4,200	0.1932	0.8235
1,800	0.1265	0.3529	4,500	0.2	0.8824
2,100	0.1366	0.4118	4,800	0.2065	0.9412
2,400	0.1460	0.4706	5,100	0.2129	1.0

Figura No. 17

$Mt = (6.9735 \times 10^{-5})$ Tiempo a cada medición (seg)

$$\text{Si llamamos } F = \left(\frac{D \cdot P \cdot cy}{M^2 \cdot Moo \cdot \rho} \right)^{1/2}$$

$$F = 6.6523 \times 10^{-3}$$

$$\text{Por lo tanto: } \left(\frac{D \cdot P \cdot cy \cdot t}{R^2 \cdot Moo \cdot \rho} \right)^{1/2} = F(t)^{1/2}$$

Así, los resultados obtenidos se muestran en la Figura No. 17

A continuación se muestran las gráficas obtenidas para las muestras a cada rapidez de flujo de aire (Figuras Nos. 18 y 21).

En todas las gráficas mostradas se encuentra implícito el parámetro discreto formado por el grupo adimensional $L = R \cdot h / (D \cdot P)$, el cual fue derivado como una de las condiciones a la frontera cuando se desarrolló la ec. de la isoterma de Freundlich (ecuación (8), Capítulo III).

Si comparamos éstas gráficas con las reportadas por Marcussen (5), (Figura No. 22), de las soluciones de la ec. de Freundlich para el valor de $n = 0.49$, y de las soluciones a la ecuación de Langmuir para

FIGURA N° 18

MUESTRA 1

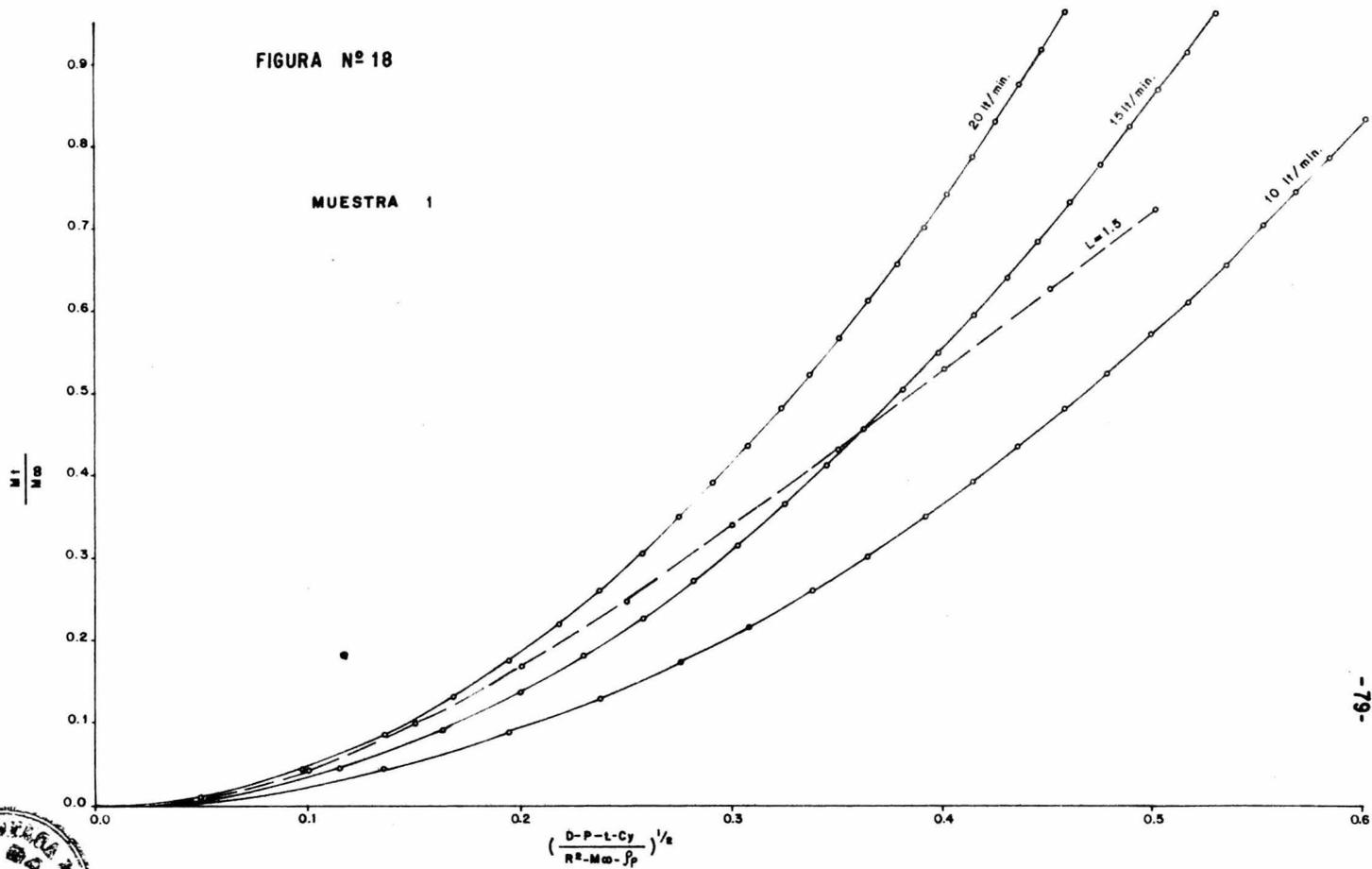


FIGURA N° 19

MUESTRA 2

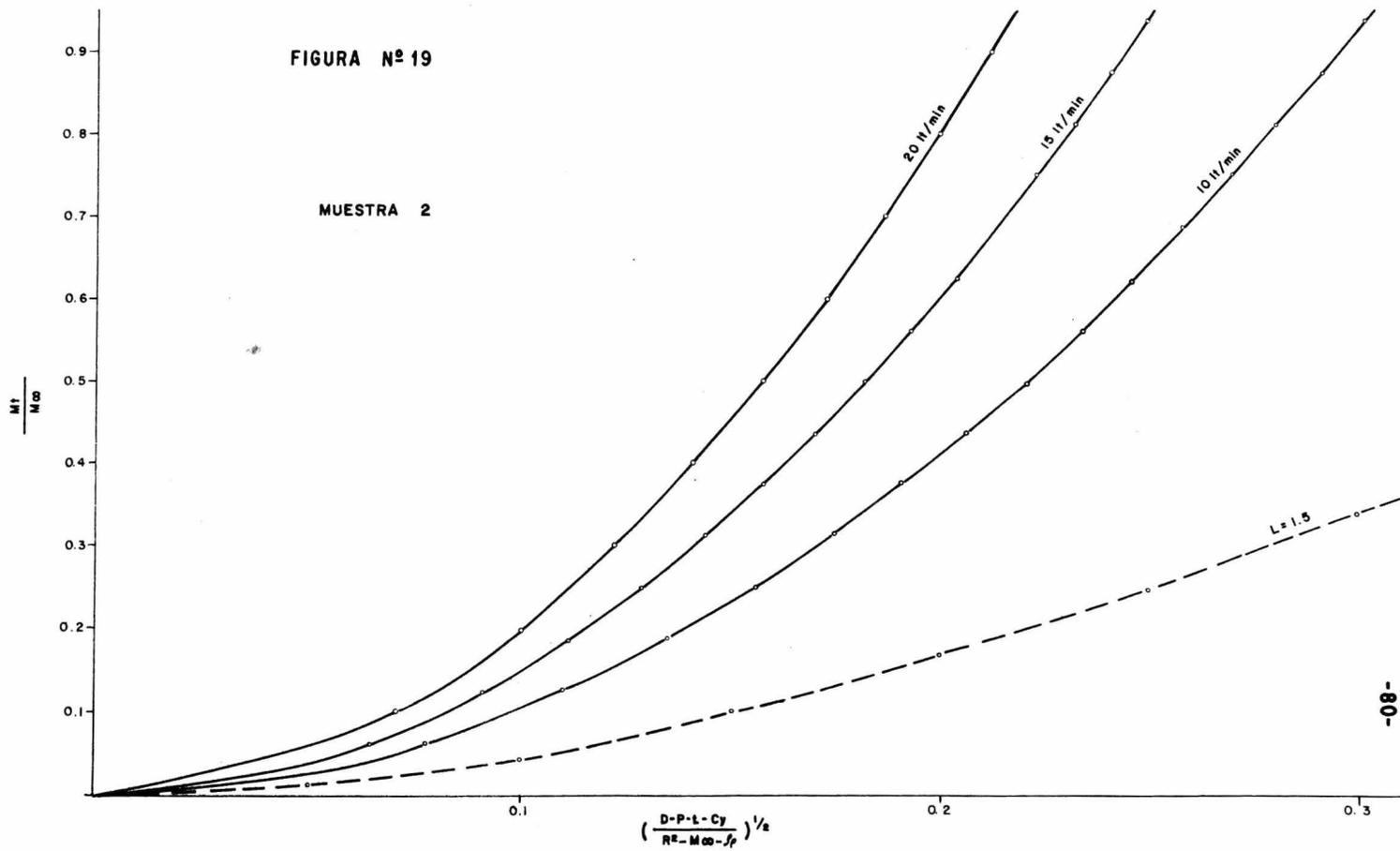


FIGURA Nº 20

MUESTRA 3

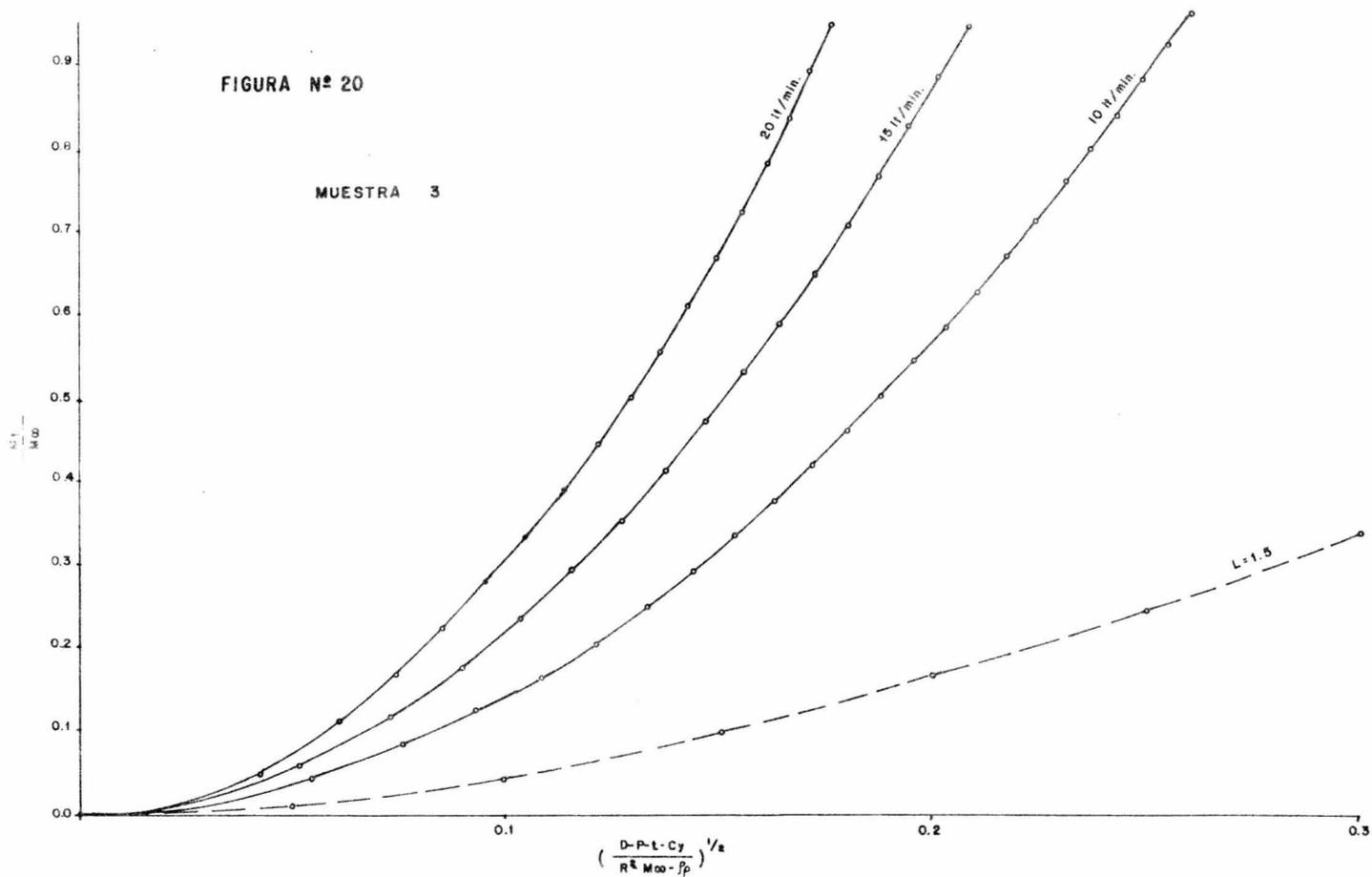
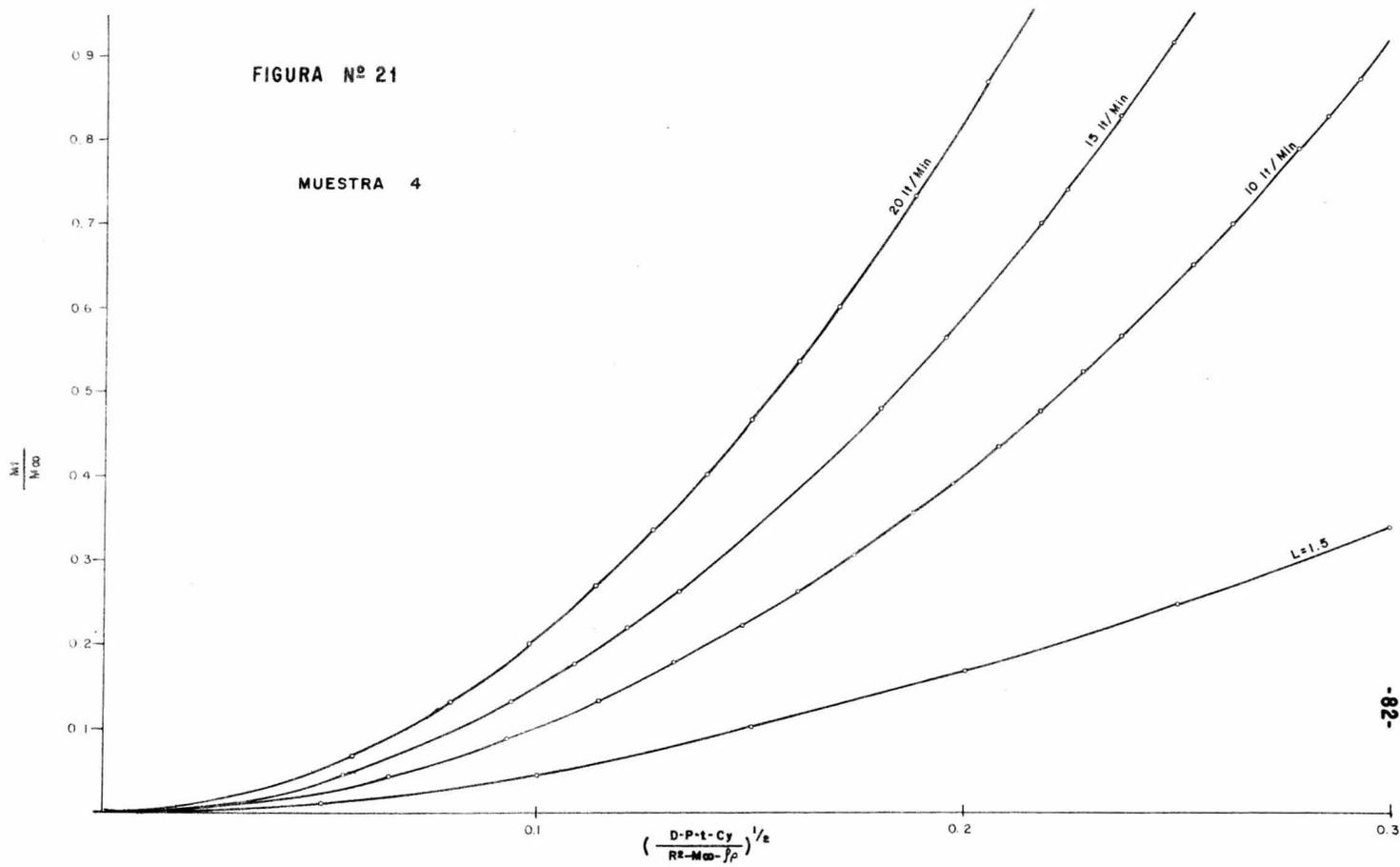
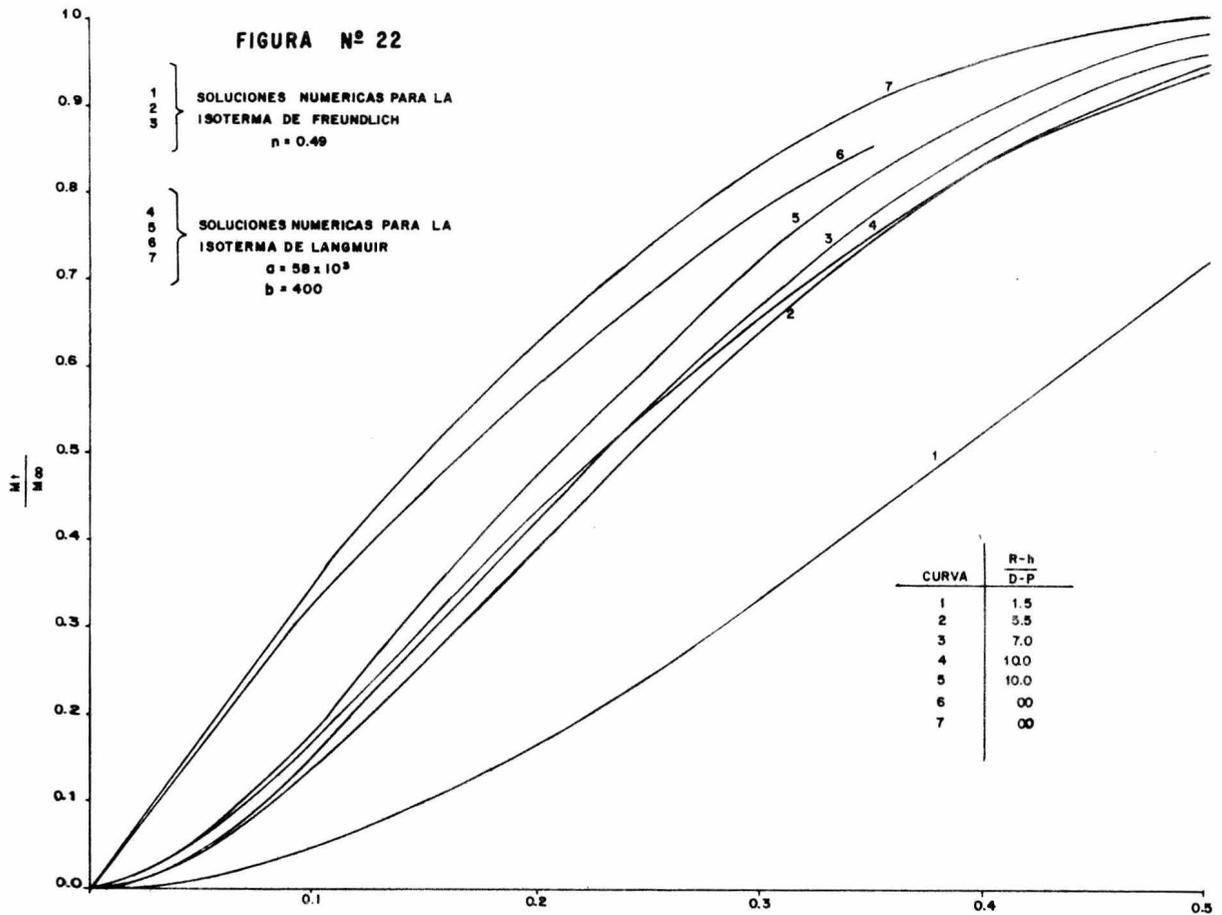


FIGURA Nº 21

MUESTRA 4





valores de $a = 58 \cdot 10^3$ y $b = 400$, obtenidas de la solución numérica de modelos, se observa que las curvas obtenidas en el presente trabajo, solamente se asemejan a la solución de la ecuación de Freundlich para un valor de $R \cdot h / (D \cdot P) = 1.5$, como puede verse en las gráficas últimas que se mostraron. (Figura No. 22). Únicamente se hace la semejanza en cuanto a forma, ya que los valores se encuentran muy alejados de los reportados.

Esta discrepancia puede ser atribuida, a la variación en las condiciones de operación (humedad de entrada a la Torre), ya que para efectuar un estudio exhaustivo sobre el mecanismo de adsorción, se requeriría de mayor exactitud en las mediciones, y condiciones de operación constantes.

El resultado más importante que puede ser obtenido, después de efectuar un estudio del mecanismo de adsorción, como el que ha sido descrito, es el valor del coeficiente de transferencia de masa (h), para las condiciones de operación requeridas (5).

Una vez obtenidas, por métodos numéricos, las soluciones a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir (presentadas en la Figura No. 22) y conocidos para cada una de ellas los valores del parámetro implícito $L = R \cdot h / (D \cdot P)$, puede ser construída una gráfica que tenga por abscisa el factor.

$$\left(\frac{D \cdot P \cdot t \cdot c_y}{R^2 \cdot M_{oo} \cdot \rho_p} \right)^{1/2}$$

y como ordenada el factor,

$$L = \frac{R \cdot h}{D \cdot P}$$

para un valor de M_t/M_{oo} constante.

Entonces, con las gráficas obtenidas experimentalmente de $(D \cdot P \cdot c_y \cdot t / (R^2 \cdot M_{oo} \cdot \rho_p))^{1/2}$ contra M_t/M_{oo} , tomando a M_t/M_{oo} constante (este valor constante debe ser igual al escogido para elaborar la gráfica de $(D \cdot P \cdot t \cdot c_y / (R^2 \cdot M_{oo} \cdot \rho_p))^{1/2}$ contra $L = R \cdot h / (D \cdot P)$, el valor correspondiente de $(D \cdot P \cdot c_y \cdot t / (R^2 \cdot M_{oo} \cdot \rho_p))^{1/2}$ y entrando con éste valor a la gráfica de $(D \cdot P \cdot t \cdot c_y / (R^2 \cdot M_{oo} \cdot \rho_p))^{1/2}$ contra $L = R \cdot h / (D \cdot P)$, se encuentra el valor correspondiente de "L" y como los valores de R, D y P son conocidos, puede ser calculado el valor del coeficiente de transferencia de masa (h).

Volviendo a hacer hincapié en el hecho de que en el presente trabajo las condiciones de operación no fueron suficientemente controladas no se pudo llegar a obtener resultados de coeficientes de transferencia de masa que se consideraran satisfactorios.

Con el objeto de evaluar la capacidad deshidratante de las muestras descritas, fueron elaboradas, a partir de los datos obtenidos de humedad contra tiempo, gráficas en las cuales se puede comparar cuantitativamente, la cantidad de agua que puede adsorber cada una de las muestras, a un tiempo determinado.

Estas gráficas tienen como abscisa el tiempo, y como ordenada el factor

$$(\Delta t)(H_e - H_s) \text{ prom. } (Q_e)$$

que si se analiza dimensionalmente, representa los gramos de agua adsorbidos a cada tiempo, o sea

$$\left(\text{Min} \right) \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g aire seco}} \right) \left(\frac{\text{g aire seco}}{\text{Min}} \right) = \left(\text{g H}_2\text{O adsorbidos} \right)$$

Cabe aclarar que, como base de comparación, se tomó una hora de operación, para cada una de las muestras.

A continuación Figura No. 23, es mostrado un ejemplo de secuencia de cálculo de las gráficas, para la Muestra 3, a una rapidez de flujo de aire de 15 lt/Min:

No. de Medición	Tiempo (Min)	Δt (Min)	He-Hs (g·H ₂ O/g·a·s)	(He-Hs) _{prom} (g·H ₂ O/g·a·s)	$(\Delta t)(\text{He-Hs})_{\text{prom}}(Q_e)$ adsorbidos	Acumulado g·H ₂ O adsorbidos
1	0	5	0.011882			
2	5	5	9.945×10^{-3}	0.010914	0.94194	0.94194
3	10	5	8.268×10^{-3}	9.1065×10^{-3}	0.78595	1.7279
4	15	5	6.719×10^{-3}	7.4935×10^{-3}	0.64673	2.3746
5	20	5	5.308×10^{-3}	6.0135×10^{-3}	0.519	2.8936
6	25	5	4.665×10^{-3}	4.9865×10^{-3}	0.4304	3.324
7	30	5	4.135×10^{-3}	4.4×10^{-3}	0.3798	3.704
8	35	5	4.082×10^{-3}	4.1085×10^{-3}	0.3546	4.058
9	40	5	4.011×10^{-3}	4.0465×10^{-3}	0.34924	4.408
10	45	5	4.438×10^{-3}	4.2245×10^{-3}	0.3546	4.7722
11	50	5	3.569×10^{-3}	4.0035×10^{-3}	0.34553	5.1177
12	55	5	3.099×10^{-3}	3.334×10^{-3}	0.2877	5.4054
13	60	5	3.246×10^{-3}	3.1725×10^{-3}	0.2738	5.6792

MUESTRA	g H ₂ O adsorbidos (1 hora de operación)		
	10 lt/Min	15 lt/Min	20 lt/Min
1	1.6046	2.0484	2.36683
2	5.605	6.3872	6.3963
3	4.5718	5.6792	7.9535
4	5.567	5.94978	6.9051

Figura No. 23

Qe, se calcula de la siguiente manera:

$$Q_e = \frac{\text{lt}}{\text{Min}} (\text{aire}) \times 1 / \frac{\text{volúmen}}{\text{húmedo}} \frac{\text{g} \cdot \text{aire seco}}{\text{lt gas}}$$

$$\therefore Q_e = 15 \frac{\text{lt}}{\text{Min}} \times \frac{\text{g} \cdot \text{aire seco}}{0.869 \text{ lt gas}} = 17.26122 \frac{\text{g} \cdot \text{aire seco}}{\text{Min}}$$

La cantidad total de agua, adsorbida en una hora, para ésta - muestra, es igual a:

$$\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O adsorbidos} = 5.6792$$

Los resultados, así obtenidos, para cada una de las muestras, son mostrados en la tabla de la Figura No. 23 .

En las Figuras 24, 25 y 26 , se muestran las gráficas, para cada una de las muestras, y cada rapidez de flujo.

Si se requiere conocer, cuál de las muestras adsorbe más - rápidamente, una determinada cantidad de agua, a una rapidez de flujo - de aire fija, basta con observar la diferencia en las pendientes de las -- gráficas. A mayor pendiente la adsorción se lleva a cabo más rapidamente.

Esta última observación es de gran importancia, en el caso de requerirse, debido a las condiciones de operación, que un determinado gas tenga un tiempo de residencia dado, el cual no pudiera alterarse, en un secador de gases a escala industrial, ya que con éste tipo de curvas se puede "escoger", el material que más convenga, de acuerdo a la cantidad de agua que se quisiera que adsorbiera, y al tiempo en el cual se requiere se efectúe la adsorción.

FIGURA Nº 24

$$Q = 20 \frac{\text{lt}}{\text{Min}}$$

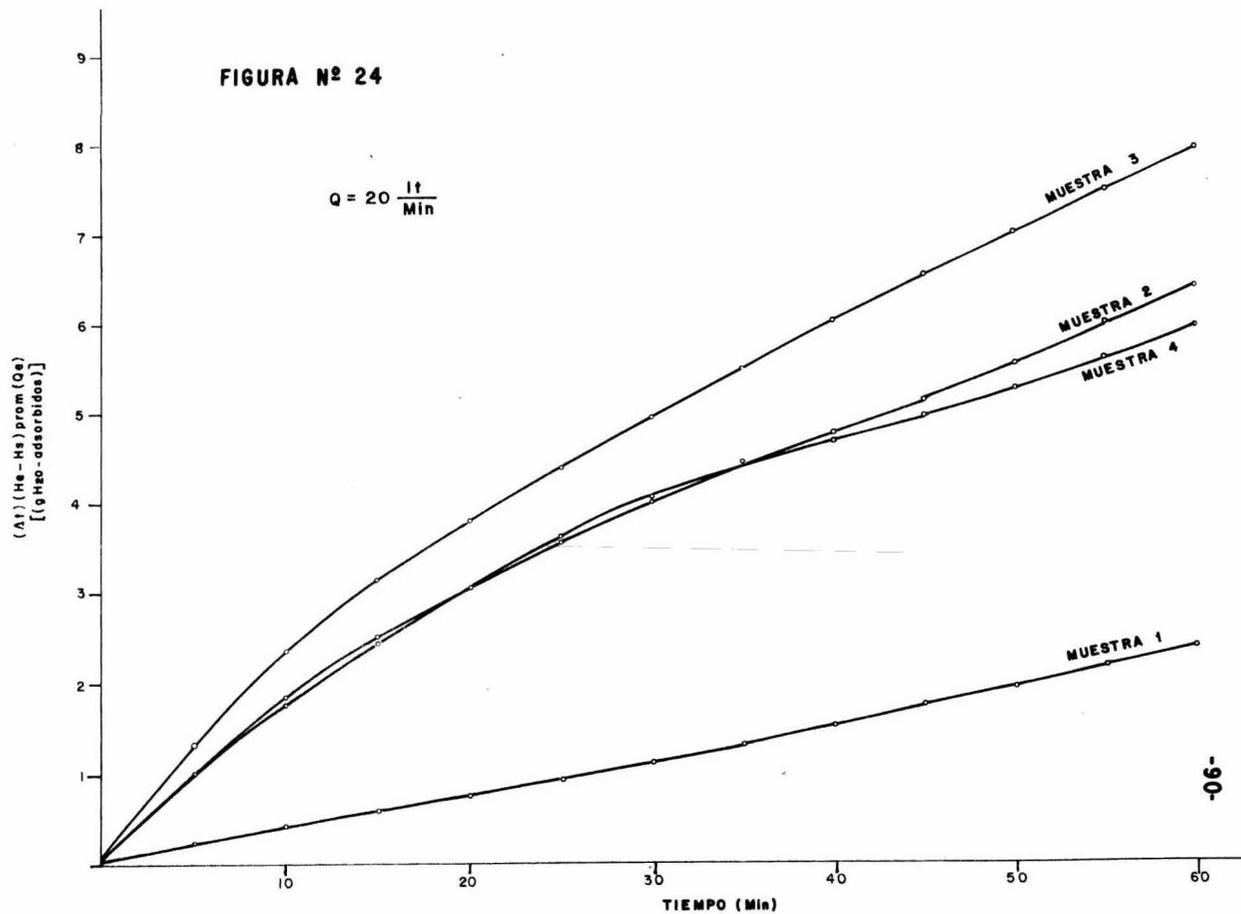


FIGURA N° 25

$$Q = 15 \frac{lf}{Min}$$

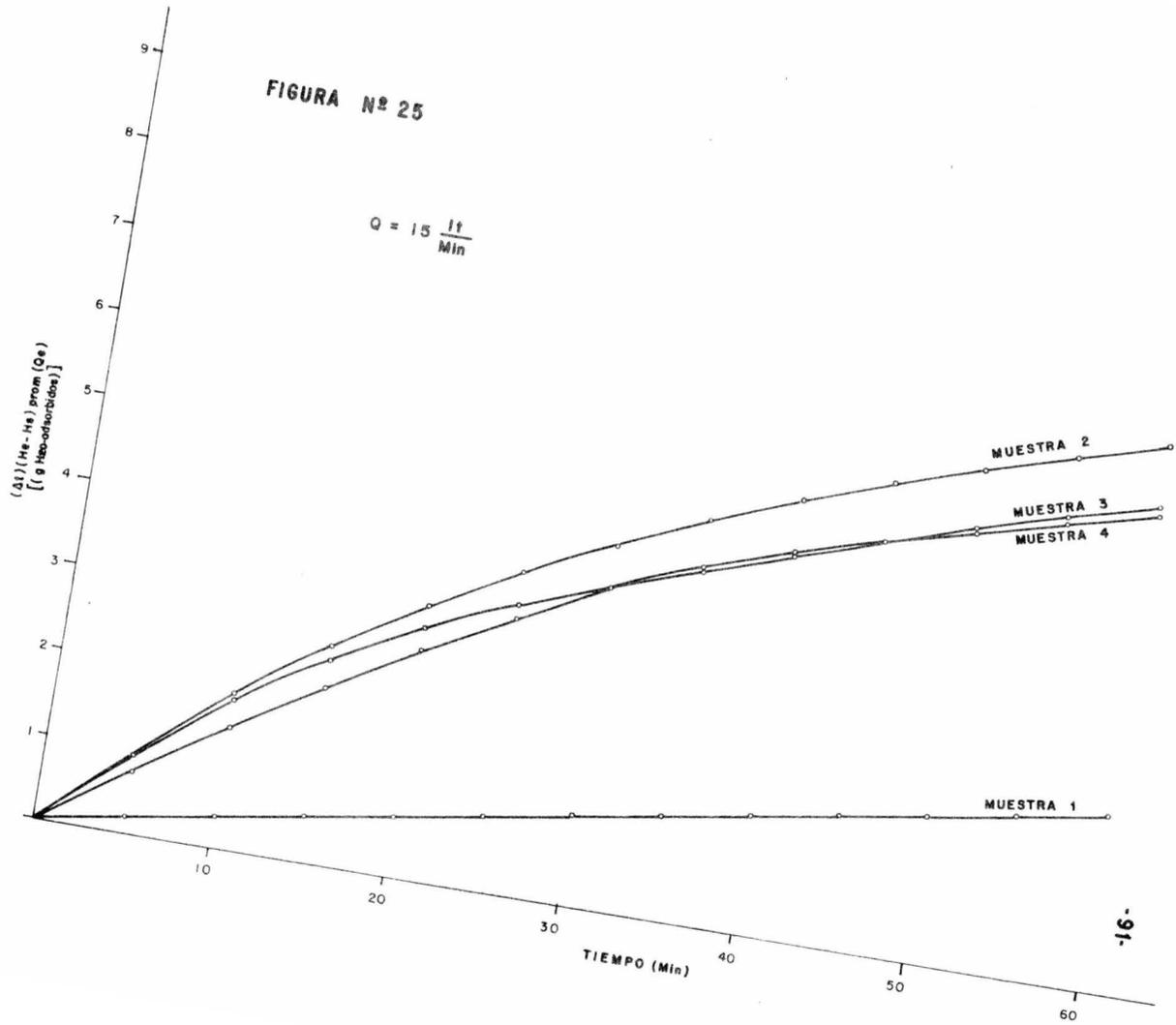
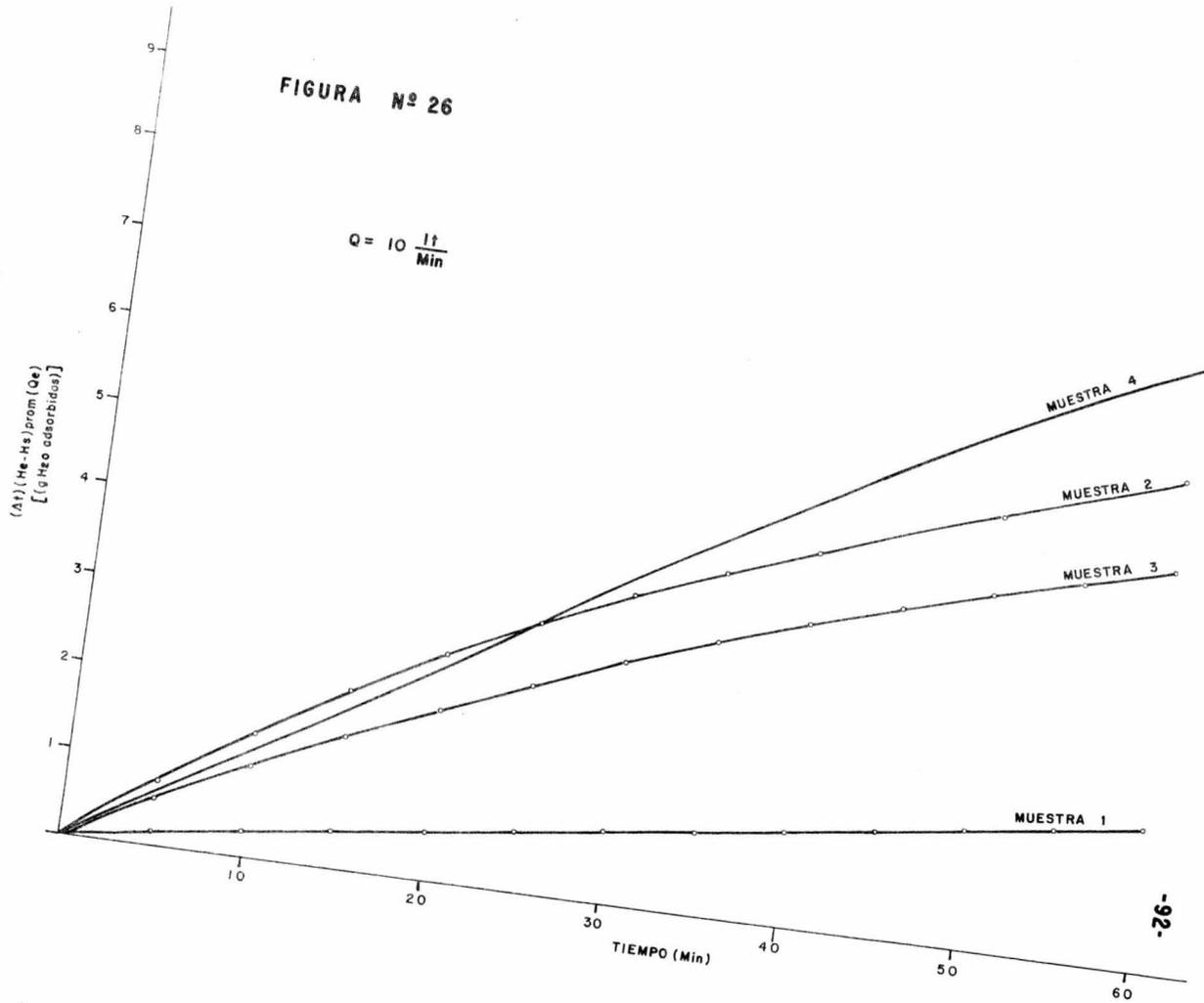


FIGURA N° 26

$$Q = 10 \frac{l\text{f}}{\text{Min}}$$



CAPITULO VI. - CONCLUSIONES.

Siendo el objetivo principal de esta tesis, la evaluación de la capacidad deshidratante de una alúmina activa, preparada en la Facultad de Química (U.N.A.M.), se pueden destacar los siguientes aspectos de los resultados experimentales obtenidos:

a) La muestra 2, preparada en el laboratorio, en cuanto a la cantidad de agua que puede adsorber del gas, a un tiempo determinado (1 hr), es aceptable, en comparación con la muestra 3 (la cual es usada industrialmente en procesos de secado de gases), y la muestra 4 (Sílica-gel), conocida ampliamente por sus características deshidratantes.

Esta conclusión es una clara consecuencia de las propiedades intrínsecas de los sólidos, ya que si comparamos los valores de área superficial, porosidad y difusividad de las muestras 2 y 3, podemos observar que son lo bastante similares, como para pensar que, de su uso en procesos de secado de gases, se obtengan resultados cercanos.

b) Los valores de área superficial y porosidad de la muestra 4, son mayores de aquellos para las muestras 2 y 3, lo que haría suponer que adsorbería una mayor cantidad de agua del gas, pero, debido a que -

el valor de difusividad para ésta muestra fue el menor, puede ser atribuído a este hecho el que los valores de cantidad de agua adsorbida hayan sido bajos (si se considera el alto valor de área superficial que posee), ya que si la difusión del gas en los microporos fue deficiente, la velocidad de adsorción es menor.

c) La muestra 1, preparada en el laboratorio presentó resultados bastante deficientes, en comparación con las otras tres muestras. Analizando sus propiedades intrínsecas, podemos observar que el valor de área superficial de dicha muestra, es comparable al de las muestras 2 y 3; el valor de porosidad fue el más grande obtenido para las 4 muestras, y la densidad es menor que aquellas para las muestras 2 y 3.

En la literatura (19) se encuentran resultados, los cuales muestran, para el caso de partículas de alúmina porosa, que la formación de macroporos en el volúmen poroso (porosidad), aumenta a medida que disminuye la densidad del sólido; dicho aumento es ocasionado por la disminución en la presión del "peletizado" (pastillado). Por otro lado, cabe hacer notar (19), que el área superficial determinada por el Método B.E.T. puede no representar el área efectiva del sólido, debido a que el nitrógeno utilizado en éste método puede ser adsorbido físicamente en gran parte de la superficie, mientras que solamente ciertas partes, los centros activos, son utilizados para la adsorción química.

Los resultados obtenidos de esta evaluación (para todas las muestras), indican que la cantidad de agua adsorbida es mayor, a medida que la rapidez de flujo de aire aumenta. Esta condición puede ser de utilidad en el caso, como fue mencionado en el Capítulo V, de existir la necesidad de escoger entre varios tipos de sólidos adsorbentes, para unas condiciones y procesos determinados.

Con respecto al estudio efectuado, del mecanismo de adsorción de agua sobre alúmina activada, se puede señalar lo siguiente:

El método seguido para llevar a cabo la experimentación, que conduce a obtener la información que se requiere para conocer el tipo de adsorción que prevalece en el sistema (adsorción del tipo de Freundlich ó de Langmuir), es el correcto, pero debido a las condiciones de operación que se fijaron desde el comienzo del trabajo, no fue posible concluir en forma definitiva sobre el tipo de adsorción al cual estaba sometido el sistema.

Sin embargo, en base a los resultados obtenidos (o sea, las curvas presentadas de M_t/M_{∞} contra el factor $(D \cdot P \cdot t \cdot c) / (R^2 \cdot M_{\infty})^{1/2}$ (Figuras Nos. 18 y 21), se puede decir, como una aproximación, que la adsorción es del tipo de Freundlich, ya que las curvas resultantes se asemejan, en cuanto a forma, a aquellas reportadas por Marcussen(5) de la

solución de la ecuación de Freundlich, para un valor de $L = (R \cdot h)/(D \cdot P) = 1.5$ (Figura No. 22)

A partir de este estudio, se puede llegar a calcular el coeficiente de transferencia de masa, para cada una de las pruebas experimentales, por el método descrito por Marcussen (5) (Capítulo V), pero debido a las características del sistema, no fue posible obtener valores de coeficientes de transferencia de masa satisfactorios.

Sería conveniente, continuar estudiando éste tipo de proceso de deshidratación, a las condiciones de operación adecuadas, con el fin de determinar acertadamente el tipo de mecanismo de adsorción y, como consecuencia principal, el coeficiente de transferencia de masa.

Otro aspecto que debe ser señalado, es que las curvas obtenidas al graficar los valores de humedad de salida (H_s) contra tiempo (Figuras Nos. 4 - 15), concuerdan con las reportadas por Getty y Armstrong (15) (para secado de aire con alúmina activada, bajo condiciones adiabáticas).

En dichas gráficas fueron identificados dos puntos de ruptura, lo cual es característico de procesos de secado bajo condiciones adiabáticas, y bajas concentraciones de adsorbato en la corriente del gas de carga.

Debido a la creciente utilización industrial de sólidos adsorbentes, en procesos de secado de gases, vale la pena continuar con los estudios tendientes a lograr en la alúmina activada, un área superficial y porosidad adecuadas, para su aprovechamiento en procesos de este tipo.

N O M E N C L A T U R A

- a constante en la isoterma de Langmuir (M^3 vol. poroso/ M^3 partícula)
- \bar{a} radio de poro promedio (Å)
- b constante en la isoterma de Langmuir (M^3 vol. poroso/ $\text{Kg} \cdot \text{adsorbato}$)
- c concentración de adsorbato en la fase gaseosa de la partícula, a una distancia r del centro ($\text{Kg} \cdot \text{adsorbato}/M^3$ gas)
- co valor de c a un tiempo $t = 0$ ($\text{Kg} \cdot \text{adsorbato}/M^3$ gas)
- c_R valor de c en la superficie de la partícula ($\text{Kg} \cdot \text{adsorbato}/M^3$ gas)
- cs calor húmedo ($\text{cal.} / \text{g} \cdot \text{aire}$ ($^{\circ}\text{C}$))
- cy concentración de adsorbato en el medio que fluye ($\text{Kg} \cdot \text{adsorbato}/M^3$ gas)
- D coeficiente de difusión efectiva para el transporte de adsorbato en los poros del adsorbente (Capítulo III) (M^2/seg)
- D difusividad de bulto (M^2/seg) (Capítulo V)
- D' $D \cdot P / (P \cdot k)$
- D'' difusividad efectiva (M^2/seg)
- D_{AB} difusividad de bulto ($M^2/\text{seg.}$)

- (Dk)A difusividad Knudsen ($M^2/\text{seg.}$)
- h valor promedio del coeficiente de transmisión del film para el transporte de adsorbato desde el medio que fluye hasta la superficie de la partícula ($M/\text{seg.}$)
- H humedad absoluta ($g \cdot \text{agua}/g \cdot \text{aire seco}$)
- He humedad de entrada a la torre de adsorción ($g \cdot \text{agua}/g \cdot \text{aire seco}$)
- Hs humedad de salida de la torre de adsorción (curvas de saturación-adiabática) ($g \cdot \text{agua}/g \cdot \text{aire seco}$)
- Hs humedad de saturación (ec. (15)) ($g \cdot \text{agua}/g \cdot \text{aire seco}$)
- k factor constante de la isoterma de Freundlich ($Kg \cdot \text{adsorbato}/M^3 \text{ partícula}$) ($Kg \cdot \text{adsorbato}/M^3 \text{ vol. poroso}$)⁻ⁿ
- L $R \cdot h / (D \cdot P)$
- Mt cantidad adsorbida en el tiempo t ($Kg \cdot \text{adsorbato}/Kg \text{ de adsorbente seco}$)
- Moo cantidad adsorbida en el equilibrio ($Kg \cdot \text{adsorbato}/Kg \text{ de adsorbente seco}$)
- n exponente de la isoterma de Freundlich
- P porosidad de las partículas de adsorbente ($M^3 \text{ vol. poroso}/M^3 \text{ partícula}$)

- P_0 presión de vapor del agua pura (mm Hg)
- P_T presión total del sistema = 586 mm Hg
- q concentración de adsorbato sobre el sólido a una distancia r del centro (Kg. adsorbato/ M^3 partícula)
- q_0 valor de q a $t = 0$ (Kg. adsorbato/ M^3 partícula)
- Q promedio de q sobre el volumen de la esfera (Kg. adsorbato/ M^3 partícula)
- Q_{eq} valor de q en el equilibrio (Kg. adsorbato/ M^3 partícula)
- Q_0 valor de Q a $t = 0$ (Kg. adsorbato/ M^3 partícula)
- r distancia desde el centro de la esfera (M)
- R radio de la partícula de adsorbente (M)
- S_g área superficial porosa del sólido por unidad de masa ($M^2/g.$)
- t tiempo (seg.) (Capítulo III)
- t temperatura de bulbo seco ($^{\circ}C$) (Capítulo V)
- t_s temperatura de bulbo húmedo ($^{\circ}C$)
- v velocidad molecular

V_g volúmen poroso del sólido (volúmen/masa)

β_N soluciones de la ecuación transcendente: $\beta_N \cdot \cot \beta_N + L - 1 = 0$

Δt incremento de tiempo (seg.)

λ trayectoria libre media

λ_s calor latente de vaporización del agua a la temperatura de bulbo -
húmedo (cal/g. agua)

ρ_p densidad de las partículas de adsorbente (Kg./M³)

Transcripción mecanográfica de la Sra.
Graciela Flores, con mi agradecimiento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Modern Chemical Processes.
Volúmen IV, pags. 180-188
- (2) Bohm, J. Z. Anorg. Allgem. Chem.
149, 203 (1925)
- (3) Chemical Engineering
Abril 29, 1974, pags. 98-99
- (4) Chemical Engineering
Abril 19, 1971, pags. 83-84
- (5) Marcussen Lis
The Kinetics of water adsorption on porous alumina.
Chemical Engineering Science. Vol. 25, pags. 1487-1499 (1970)
- (6) Russell, A.S. Gitzen, W.H., et al
Alumina properties
Tech. paper No. 10 (revised), Alumina Co. of America,
Pittsburgh, Pa. (1956).
- (7) Stumpf, H.C., Russell, A.S., et al
Industrial Engineering Chem. 42, 1398 (1950)
- (8) Tertian, R., and Papee, D.
J. Chem. phys. 55, 341 (1958)
- (9) Maciver D. S., Tobin H.H, Barth R.T.
Catalytic Aluminas I. Surface Chemistry of eta and gamma alumina
Journal of Catalysis, 2, 458, 947 (1963).

- (10) Steinike, U. (1965)
Z. anorg. allg. Chem. 338-378
- (11) Dzis'ko et al (1966)
Kinet Katal. 7, 655
- (12) Rubinstein et al (1966)
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 167 (6), 1308-1310
- (13) de Boer et al (1963)
J. Catalysis. 2, 1
- (14) Cornelius et al (1955)
J. Phys. Chem. Ithaca. 69, 3070
- (15) Getty Robert J. and Armstrong W.P.
Drying air with activated alumina under adiabatic conditions.
I and EC Process Design and Development.
Vol. 3 No. 1 January 1964'
- (16) López Munguía Canales Agustín
Preparación de un catalizador para la reacción de Clauss: Activación
térmica de alúmina, Tesis, Facultad de Química (1974).
- (17) Russell A. S. and Cochran N.
Alumina Surface Area Measurements.
Ind. and Eng. Chem. Vol. 42, No. 7 (1950)
- (18) Mc. Cabe and Smith
Unit operations of Chemical engineering.
pags. 838-848. Mc. Graw Hill (1956)
- (19) Smith J. M.
Chemical Engineering Kinetics.
International Student edition. 2a. edición (1970).