

ANÁLISIS DE LA ADSORCIÓN MULTICOMPONENTE VÍA COLOCACION ORTOGONAL

Wilber Loyola C.*, Alfredo Palomino I.**

* Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Trujillo

** Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Abstract: In this study we present the phenomenology of adsorption of a three component gaseous mixture on activated coal. The chosen gaseous mixture is constituted by nitrogen, ethane and propane, which are assumed to be in equilibrium at 298 K and a total pressure of 101 kPa. Solution of the resulting model is analysed using the technique of orthogonal collocation which shows the advantage of being computationally straightforward to be implemented. Data for validating the model were obtained from the literature(1,2,4) and the computational results are discussed.

Key words: Multicomponent adsorption, physisorption, modeling, orthogonal collocation.

Resumen: En este estudio presentamos la fenomenología de la adsorción de una mezcla gaseosa de tres componentes sobre carbón activado. La mezcla gaseosa escogida está constituida por nitrógeno, etano y propano, los cuales se asume que están en equilibrio a 298 K y 101 kPa. La solución del modelo resultante es analizada usando la técnica de colocación ortogonal, la cual tiene la ventaja de ser computacionalmente más sencillo de implementar. Los datos para la validación del modelo fueron obtenidos de la literatura y los resultados computacionales son discutidos.

Palabras claves: Adsorción multicomponente, fisiorción, modelamiento, colocación ortogonal.

I. INTRODUCCIÓN

Los modelos que describen la cinética de adsorción de gases en una partícula en lecho fijo o en un proceso batch, se representan usualmente por un sistema de ecuaciones en derivadas parciales. La solución de estos modelos se han hecho por técnicas de diferencias finitas o de colocación ortogonal (3). Raghavan y Ruthven (4) realizan una revisión amplia sobre la aplicación del método de colocación, encontrando que esta técnica permite ablandar el cálculo de las ecuaciones con condiciones de frontera complicados y encontraron que requiere menos tiempo de cálculo que el método de diferencias finitas. Sin embargo, dadas las características sui géneris de cada sistema adsorbato-adsorbente; es muy difícil o imposible hacer un análisis generalizado.

En este estudio presentamos una visión simplificada del modelamiento de un sistema tricomponente de adsorción gas-sólido, sobre carbón activado, para cuyo cálculo implementamos la técnica de colocación ortogonal. Los resultados obtenidos muestran que, en efecto, es posible extraer conclusiones fenomenológicamente plausibles usando

información de la literatura y el algoritmo computacional desarrollado por nosotros.

II. FORMULACIÓN DEL MODELO

Para mostrar las características fundamentales de cómo interactúan las diferentes especies durante el curso de la difusión como de la adsorción sobre los sitios de adsorción; consideraremos un sistema de adsorción multicomponente que opera bajo condiciones isotérmicas y doble mecanismo de difusión en la partícula.

Un balance de masa sobre un elemento diferencial dentro de la partícula nos permite obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{\varepsilon}{RT} \frac{\partial p}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial C_{\mu}}{\partial t} = - \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^s \left[\varepsilon N_p + (1 - \varepsilon) N_{\mu} \right] \right\} \quad (1)$$

Donde r es el radio de la partícula; p , el vector de la presión parcial de n componentes en el espacio vacío (atm.) y C_{μ} es el vector concentración de la fase adsorbida (mol/m^3 de fase adsorbida) y s factor de forma de la partícula.

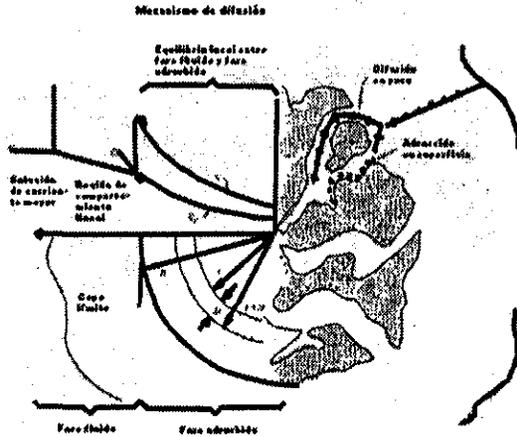


Fig 1. Mecanismo de difusión en el poro

2.1. Vector flujo en el volumen del poro, N_p

El flujo de adsorbato en el espacio vacío es controlado por tres mecanismos:

- Difusión molecular,
- Difusión de Knudsen y
- Flujo viscoso.

Usando el enfoque de Maxwell-Stefan (3) la ecuación necesaria que relaciona el flujo a las fuerzas gobernantes es:

$$N_p = -\frac{1}{RT} [B(y, P_T)]^{-1} \frac{\partial p}{\partial r} - \left(\frac{B_0}{\mu_m(y)RT} \right) \frac{\partial p_T}{\partial r} [B(y, P_T)]^{-1} \Lambda p \quad (3)$$

Donde:

μ_m , es la viscosidad de la mezcla y puede ser calculada usando la fórmula semiempírica de Wilke-Lee (1,4) y P_T es la presión total dada por:

$$P_T = \sum_{j=1}^n p_j \quad (4)$$

B_0 , es el parámetro de flujo viscoso y sólo es función de la estructura del sólido.

Las matrices B y Λ de dimensión (n,n) son función de las difusividades binarias, difusividades de Knudsen y fracción molar respectivamente.

2.2. Vector flujo en la fase adsorbida, N_{μ}

Se asume que el flujo de difusión superficial del componente "i" es función del gradiente del potencial químico en la fase adsorbida.

$$N_{\mu,i} = -L_i C_{\mu,i} \frac{\partial \mu_i}{\partial r} \quad (5)$$

Donde:

L es el coeficiente de movilidad que depende de la temperatura y se asume que es independiente de la concentración.

$C_{\mu,i}$ es la concentración de la especie i en la fase adsorbida (mol / volumen de la fase adsorbida) y

μ es el potencial químico de la fase adsorbida.

Si se asume equilibrio local entre las fases adsorbida y libre, el potencial químico de la fase adsorbida es igual a la de la fase gaseosa; es decir:

$$\mu_i = \mu_{G,i} = \mu_i^o + RT \ln p_i \quad (6)$$

Donde p_i es la presión parcial del componente i en la fase gaseosa.

Sustituyendo la Ec. (6) en la Ec (5), obtenemos la siguiente expresión para el flujo de la especie "i" escritas en términos del gradiente de la presión parcial, p_i

$$N_{\mu,i} = -D_{\mu,i}^o C_{\mu,i} \frac{\partial \ln p_i}{\partial r} = -D_{\mu,i}^o \frac{C_{\mu,i}}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial r} \quad (7a)$$

Donde $D_{\mu,i}^o$ es la difusividad corregida de la especie "i", a carga cero.

$$D_{\mu,i}^o = L_i RT \quad (7b)$$

En la Ec. (7a) se observa que el flujo superficial es gobernado por el gradiente de la presión parcial en la fase gaseosa. Esto es así puesto que las dos fases están en equilibrio, la una con la otra. Sin embargo, si se desea expresar el flujo superficial en términos del gradiente de la concentración adsorbida, podríamos usar la siguiente ecuación y aplicar la regla de la cadena de diferenciación:

$$\frac{\partial \ln p_i}{\partial r} = \frac{1}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial r} = \frac{1}{p_i} \sum_{j=1}^n \frac{\partial p_i}{\partial C_{\mu,j}} \frac{\partial C_{\mu,j}}{\partial r} \quad (8)$$

Donde $\frac{\partial C_{\mu,j}}{\partial p_i}$ es la pendiente de la isoterma de equilibrio en la especie j con respecto a la presión parcial de la especie i.

Sustituyendo la Ec. (8) en la Ec. (7a) obtenemos:

$$N_{\mu,i} = -D_{\mu,i}^0 \sum_{j=1}^n C_{\mu,j} \frac{\partial \ln p_i}{\partial C_{\mu,j}} \frac{\partial C_{\mu,j}}{\partial r} \quad (9)$$

para $i=1, 2, 3, \dots, n$

Es la ecuación del flux para la fase adsorbida, relacionada al flujo superficial y los gradientes de la concentración adsorbida de todas las especies. Se observa que la Ec. (9) es matemáticamente equivalente a la Ec. (7a). Entonces la Ec. (9) puede ser expresada en forma vectorial compacta:

$$N_{\mu} = -D_{\mu} (C_{\mu,p}) \frac{\partial C_{\mu}}{\partial r} \quad (10)$$

Donde D_{μ} tiene las unidades (m^2/s). Esta matriz es llamada la matriz difusividad de transporte y contiene el factor de corrección termodinámica. Aunque se observa que la matriz difusividad es una función de las concentraciones adsorbidas o presiones de la fase gaseosa cuando ellas están relacionadas la una con la otra a través de la ecuación de equilibrio local.

2.3 Ecuación del balance de masa

Se asume que la concentración en la fase adsorbida $C_{\mu,i}$ está en equilibrio con la concentración de la fase gaseosa, es decir:

$$C_{\mu} = f(p, T) \quad (11)$$

Con esta forma funcional que relaciona las concentraciones de las dos fases, el flujo de las especies adsorbentes puede escribirse como:

$$N_{\mu} = -\frac{1}{RT} G(p, T) \frac{\partial p}{\partial r} \quad (12)$$

Donde:

$$G = \left\{ D_{\mu,i}^0 \frac{RT f_i(p, T)}{P_i} \right\} \quad (13)$$

La sustitución de las Ec. (3, 11 y 12) en la ecuación del balance de masa, Ec. (1) permite escribir (14a).

$$\left[\frac{\varepsilon}{RT} I + (1-\varepsilon) J(p) \right] \frac{\partial p}{\partial t} = \varepsilon \frac{1}{Z^s} \frac{\partial}{\partial Z} \left\{ Z^s [B(y, P_r, T)]^{-1} \left[\frac{1}{RT} \frac{\partial p}{\partial Z} + \frac{B_o}{\mu_m(y) RT} \frac{\partial p}{\partial Z} \Lambda^p p \right] \right\} + (1-\varepsilon) \frac{1}{Z^s} \frac{\partial}{\partial Z} \left[Z^s G(p) \frac{1}{RT} \frac{\partial p}{\partial Z} \right] \quad (14a)$$

Donde I es la matriz identidad, y J(p) es la jacobiana del vector de equilibrio f, en términos del vector presión parcial p.

(14b)

$$J_{(p,T)} = \frac{\partial f(p,T)}{\partial p} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1(p,T)}{\partial p_1} & \frac{\partial f_1(p,T)}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_1(p,T)}{\partial p_n} \\ \frac{\partial f_2(p,T)}{\partial p_1} & \frac{\partial f_2(p,T)}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_2(p,T)}{\partial p_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(p,T)}{\partial p_1} & \frac{\partial f_n(p,T)}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial f_n(p,T)}{\partial p_n} \end{bmatrix}$$

Las condiciones de frontera de la Ec. (14) son:

$$r = 0 \quad \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (15a)$$

$$r = R \quad p = p_b \quad (15b)$$

Donde;

p_b es el vector presión parcial global y

R es el radio de la partícula.

Inicialmente se asume que una partícula está equilibrada con un conjunto de presiones parciales, p_i , es decir:

$$t = 0; \quad p = p_i \quad (15c)$$

La ecuación del balance de masa, Ecs (14) y sus condiciones iniciales y de frontera, Ecs (15) están en forma no adimensional para el análisis de colocación ortogonal.

Definiendo las siguientes variables adimensionales,

$$\eta = \frac{r}{R}, \quad t^* = \frac{D_T t}{R^2} \quad (16)$$

Donde D_T es alguna difusividad de referencia. Con estas definiciones de variables no dimensionales, la ecuación del balance de masa (12) se convierte en (17)

$$\frac{\partial p}{\partial t^*} = \varepsilon H(p) \frac{1}{n^s} \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ n^s [D_r B(y, P_r, T)]^{-1} \left[\frac{\partial p}{\partial \eta} + \phi \frac{\mu_o}{\mu_m(y) P_o} \frac{1}{P_o} \frac{\partial P_r}{\partial \eta} (D_r A) P \right] \right\} + (1-\varepsilon) H(p) \frac{1}{n^s} \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ n^s [D_r^{-1} G(p)] \frac{\partial p}{\partial \eta} \right\} \quad (17)$$

Donde;

μ_0 es una viscosidad de referencia, y p_0 es alguna presión de referencia y

$$H(p) = [\varepsilon l + (1-\varepsilon)RTJ(p,T)]^{-1} \quad (18)$$

$$\phi = \frac{B_0 p_0}{\mu_0 D_T} \quad (19)$$

El parámetro Φ describe la resistencia relativa entre el flujo viscoso y el flujo difusivo.

Las correspondientes condiciones de frontera, en forma adimensional, son:

$$\eta = 0; \quad \frac{\partial p}{\partial \eta} = 0 \quad (20a)$$

$$\eta = 1; \quad p = p_b \quad (20b)$$

y la condición inicial es:

$$\tau = 0; \quad p = p_i \quad (20c)$$

El conjunto de ecuaciones (17 al 20) debe solucionarse numéricamente por el método de colocación ortogonal.

2.4 Captación fraccional

Para cálculos de diseño, la captación fraccional es definida como la relación de la cantidad captada por la muestra hasta el tiempo t a la cantidad final captada a tiempo infinito, es decir:

$$F_i = \frac{M_i}{M_{\infty,i}} = \frac{V \left\{ \left[e^{\frac{\langle p_i \rangle}{RT}} + (1-\varepsilon)C_{\mu,i} \right] - \left[e^{\frac{\langle p_i \rangle}{RT}} + (1-\varepsilon)C_{\mu,i} \right]_{t=0} \right\}}{V \left\{ \left[e^{\frac{\langle p_i \rangle}{RT}} + (1-\varepsilon)C_{\mu,i} \right]_{\infty} - \left[e^{\frac{\langle p_i \rangle}{RT}} + (1-\varepsilon)C_{\mu,i} \right]_{t=0} \right\}} \quad (21)$$

para $i = 1, 2, \dots, n$

2.5 Isoterma de Langmuir

Para el tratamiento de mezclas multicomponentes, la isoterma amplada de Langmuir es la más simple. La expresión de la isoterma para un componente i es:

$$C_{\mu,i} = C_{\mu s,i} \frac{b_i(T) p_i}{1 + \sum_{k=1}^n b_k(T) p_k} = f_i(p, T) \quad (22)$$

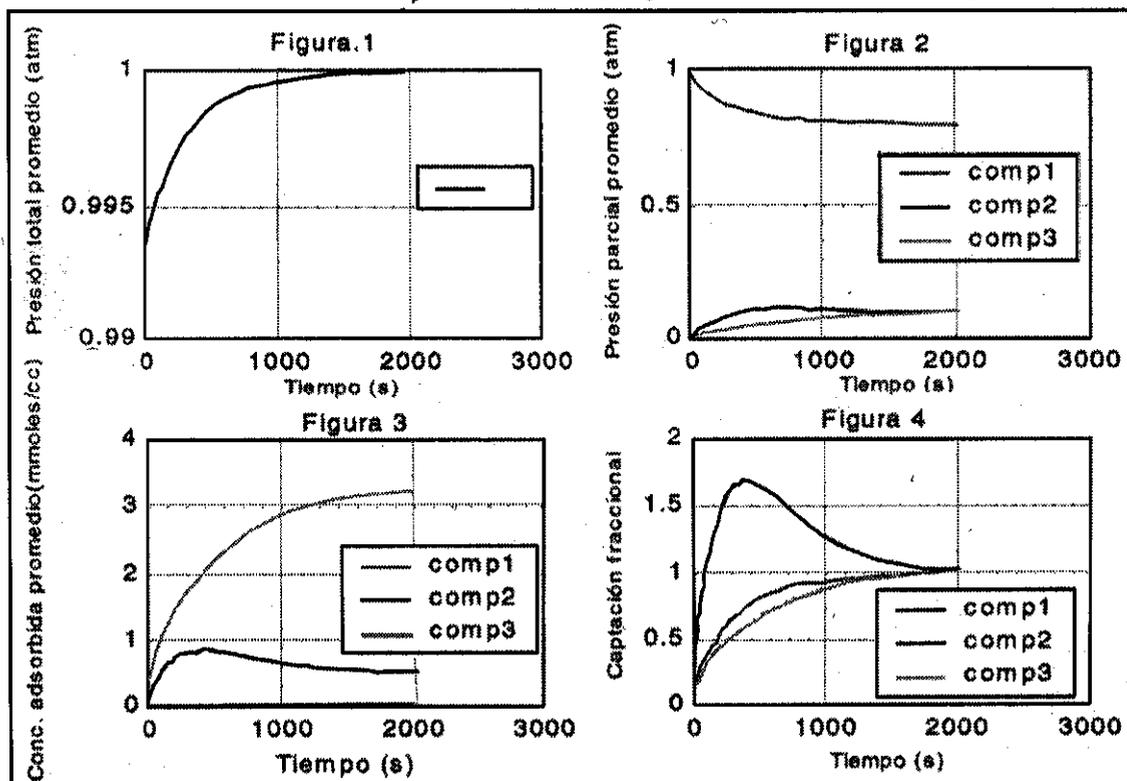
Para esta forma de la isoterma, la matriz Jacobiana (22b) es dada por (23).

Datos requeridos.

1. parámetros de partícula,
2. parámetros de referencia,
3. parámetros de adsorbato,
4. parámetros adsorbato - adsorbente,
5. matriz difusividad,
6. condiciones de operación y
7. parámetros de integración.

III. RESULTADOS

Fig. 2. Perfiles de adsorción con respecto al tiempo



IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. En la Fig. N°1 se observa que al tomar como presión total promedio de inicio el valor de 1 atm, ésta disminuye con el tiempo a medida que tiene lugar la adsorción de los componentes nitrógeno, etano y propano; pero tan luego se inicia la competencia por los sitios de adsorción, los más débilmente adsorbidos se desorben aumentando la presión total en la fase gaseosa.
2. En la Fig. N°2 observamos que tomando como presiones parciales de inicio los valores de 1, 0 y 0 para el nitrógeno, etano y propano, respectivamente la presión parcial promedio del nitrógeno en la fase gaseosa desciende, mientras que las del etano y propano aumentan con el tiempo. Esto se debe a que el etano se desorbe más rápido que el propano.
3. En la Fig. N°3 observamos que el propano se concentra en mayor proporción que el etano y propano en la fase adsorbida. Esto permite establecer el siguiente orden de concentración promedio volumétrica:

$$C_{\text{Propano}} > C_{\text{Etano}} > C_{\text{N}_2}$$

Esto se debe a que ocurre la desorción del etano al ser desplazado por el propano.

4. En la Fig. N°4 se observa que la mayor captación fraccional la presenta el etano, como consecuencia de su rapidez para penetrar dentro de los poros del adsorbente, pero luego se ve desplazado por el propano.
5. El modelo de colocación ortogonal permite hacer el análisis computacional en forma rápida, en órdenes de tiempo no mayores de 3 min., usando PCs de potencia media.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] López, C.S., "Transformación de Tetracloroetano por Biopelículas Metilotróficas", *Tesis Maestría en Ciencias - UNT, Trujillo* (1998).
- [2] Calleja, G., et al., "Kinetics of Adsorption of Phenolic Compounds from Wastewater onto Activated Carbon", *Carbon*, **31**, 5, pp. 691-697 (1993).
- [3] Finlayson, B.A., "Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation", *Chem. Eng. Sc.*, **26**, pp. 1081-1091, (1971).
- [4] Raghavan, N.S., D.M. Ruthven, "Numerical Simulation of a Fixed - Bed Adsorption Column by the Method of Orthogonal Collocation", *AIChEJ*, **29**, 6, November, 1983.