

ADSORCIÓN

1. Los datos para la adsorción de propano en silica-gel a 0, 40 y 100°C se han obtenido de la bibliografía y se presentan en la siguiente tabla:

0°C		40°C		100°C	
p , mmHg	q , mol/kg	p , mmHg	q , mol/kg	p , mmHg	q , mol/kg
16,6	0,2137	10,1	0,0418	96,4	0,0531
37,7	0,3960	27,9	0,0900	119,0	0,1471
64,4	0,5678	46,7	0,1407	406,5	0,2087
93,2	0,7307	92,2	0,2580	601,5	0,2781
129,3	0,9010	136,9	0,3352	753,7	0,3360
218,4	1,2590	204,0	0,4470		
298,8	1,5200	282,0	0,5680		
429,4	1,8810	373,0	0,6871		
587,1	2,2410	462,6	0,7876		
762,6	2,5820	554,9	0,9040		
		643,0	0,9908		
		768,9	1,1280		

¿Sobre qué intervalo de presiones parciales la isoterma de Langmuir proporciona un buen ajuste? Calcule los valores de q_{sat} , K y el calor isostérico según este modelo. ¿Cómo afecta la temperatura a estos parámetros?

Utilice la isoterma de Freundlich para ajustar los datos a cada temperatura. ¿Cómo cambia la calidad del ajuste? ¿Qué indica este cambio?

Suponiendo que los parámetros de la isoterma de Freundlich varían con la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius, deduzca la expresión para calcular $Q_{st} = f(q, T)$. ¿Cómo cambia Q_{st} al aumentar q ? ¿Y al aumentar la temperatura?

2. Para llevar a cabo la separación de una mezcla de etileno y propano se piensa utilizar una zeolita 13X como adsorbente. En ensayos realizados a 20°C se han determinado las isotermas de adsorción correspondientes a los componentes puros, obteniéndose los siguientes resultados:

ETILENO		PROPANO	
p_1 , Torr	q_1 , mol/kg	p_1 , Torr	q_1 , mol/kg
11,00	0,7082	4,33	0,6300
16,78	0,9576	7,55	0,9011
25,02	1,1866	11,48	1,1769
51,39	1,6298	24,47	1,5687
71,70	1,8345	50,02	1,8050
101,42	2,1018	95,21	1,9701

Determinar la composición que tendría la fase adsorbida en equilibrio con una mezcla gaseosa de estos dos componentes a una temperatura de 20°C, una presión total de 50 Torr y conteniendo una fracción molar de 0,3 de etileno. Para ello se deberán aplicar los siguientes modelos:

- Extensión del modelo de Langmuir
 - Modelo de la solución adsorbida ideal (IAS). Para el cálculo de la presión superficial de la fase adsorbida considérese válida la relación correspondiente a la isoterma de Langmuir.
3. Para predecir el equilibrio de adsorción de mezclas binarias de CO₂, CH₄ y etileno sobre un tamiz molecular de carbón a 20°C, se han obtenido los siguientes datos experimentales correspondientes a la adsorción de los componentes puros:

CO ₂		C ₂ H ₄		CH ₄	
p_i , bar	q_i (mol/kg)	p_i , bar	q_i (mol/kg)	p_i , bar	q_i (mol/kg)
0,007	0,127	0,002	0,221	0,036	0,108
0,020	0,258	0,049	1,106	0,040	0,115
0,034	0,334	0,066	1,259	0,072	0,194
0,050	0,452	0,096	1,449	0,084	0,220
0,069	0,564	0,132	1,620	0,097	0,252
0,089	0,674	0,223	1,909	0,126	0,309
0,113	0,785	0,374	2,209	0,177	0,399
0,270	1,331	0,719	2,596	0,263	0,535
0,566	1,944	1,013	2,792	0,394	0,710
1,011	2,510	1,308	2,933	0,592	0,940
1,429	2,890	3,014	3,412	0,609	0,934
1,986	3,244	5,685	3,786	0,876	1,182
3,436	3,842	8,628	4,013	0,930	1,193
6,258	4,487	10,359	4,127	1,323	1,435
10,424	4,982	12,575	4,250	1,854	1,695
14,293	5,300	14,948	4,380	2,591	1,972
16,921	5,481	18,283	4,537	3,553	2,248
18,535	5,584	23,107	4,754	5,127	2,596
21,481	5,755	27,253	4,923	6,542	2,888
25,036	5,953	34,488	5,208	7,947	3,058
30,416	6,326	42,451	5,614	8,866	3,202
40,982	6,668	50,988	6,038	12,460	3,572
50,328	7,238			15,961	3,865
				19,693	4,119
				23,674	4,366
				27,004	4,563
				32,986	4,885
				40,287	5,237
				48,848	5,656

Utilizando la extensión del modelo de Langmuir y el modelo IAS, prediga el equilibrio de adsorción correspondiente a una mezcla binaria equimolecular CO₂ + CH₄ para una presión total de 7 bar. Empleando el modelo IAS, prediga también el equilibrio de una mezcla ternaria con composición 1:1:1 en la fase gas.

4. Se ha estudiado la dinámica de la adsorción de tricloroetileno en fase acuosa sobre un lecho fijo de carbón activado. Para ello se ha obtenido la curva de rotura para este sistema con una concentración en la alimentación de 725 ppm, una masa de adsorbente de 10 g y un caudal de disolución de 32 ml/min. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

t , min	60	75	95	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	340
C , ppm	10	12	13	44	103	200	301	384	468	552	613	667	700	723

Sabiendo que el diámetro del lecho es 2,2 cm y la densidad del lecho 0,5 g cm⁻³, calcule:

- la longitud de la zona de transferencia de materia obtenida en este experimento,
- la longitud de lecho necesaria en un lecho industrial para que el tiempo de rotura sea de 48 h.
- el grado de aprovechamiento de la capacidad de adsorción de un lecho se define como:

$$G. A. = \frac{\text{moles soluto retenidos en el lecho en el tiempo de rotura}}{\text{moles retenidos totales en el lecho saturado}}$$

Calcule este parámetro de dos formas:

- Suponiendo que para tiempos menores que el tiempo de rotura, no ha salido soluto del lecho, y para tiempos mayores que el correspondiente a $C/C_0 = 0,95$ el lecho ya está saturado.

-Suponiendo lo mismo que en el caso anterior, y además que la curva de rotura es perfectamente simétrica respecto a su punto medio.

5. Se desea realizar un experimento de adsorción de ácido acético en un lecho fijo de carbón activado, con una velocidad superficial de 10 cm/min y una longitud de 100 cm. El lecho está inicialmente saturado con una disolución con 0,02 mol/l a 4°C. Entonces se alimenta una disolución con 0,5 mol/l a 4°C durante 10 min. Después la concentración alimentada cambia a 0,02 mol/l. Prediga la curva de rotura completa aplicando la TMS.

Datos: $\rho_p = 0,783 \text{ g/cm}^3$ $\varepsilon_L = 0,434$ $\varepsilon_p = 0,57$

El equilibrio de adsorción se describe con la ecuación de Freundlich ($q = K_F c^{n_F}$), con los siguientes parámetros a 4°C: $K_F = 3,646 \text{ mol/kg (l/mol)}^{n_F}$, $n_F = 0,305$.

6. Se desea eliminar p-nitrofenol de una corriente acuosa mediante adsorción usando un lecho fijo de carbón activado. El lecho tiene una longitud de 1 m, la concentración de la corriente a tratar es de 2 mol m⁻³, y la velocidad superficial de la misma es de 5 m h⁻¹. La eliminación del contaminante se hará a 10°C. Calcule el tiempo de operación máximo si el lecho está inicialmente en equilibrio con una concentración de 0,08 mol m⁻³ de p-nitrofenol, aplicando la teoría del movimiento del soluto. A continuación se realizará la regeneración, introduciendo para ello una corriente con concentración 0,08 mol m⁻³ a 40°C, con una velocidad superficial de 2 m min⁻¹. Prediga la curva de rotura obtenida en la regeneración.

Datos:

$$\varepsilon_p = 0,57$$

$$\varepsilon_L = 0,4$$

$$\rho_p = 770 \text{ kg/m}^3 \text{ de partícula}$$

$$C_{p,s} = 0,25 \text{ cal/(g } ^\circ\text{C)}$$

$$C_{p,f} = 1 \text{ cal/(g } ^\circ\text{C)}$$

$$\rho_f = 1 \text{ g/cm}^3$$

Isotermas de adsorción de p-nitrofenol en carbón activado (Freundlich, $q = K_F c^{n_F}$):

$T, ^\circ\text{C}$	$K_F, \text{ mol/kg} \cdot (\text{mol/m}^3)^{-n_F}$	n_F
10	2,336	0,1754
40	2,177	0,1960

7. Repita el problema anterior suponiendo que se trabaja en unas condiciones en las que la velocidad del frente térmico es igual a $0,002 \cdot v_0$.
8. A fin de retener el buteno contenido en una corriente de helio se piensa utilizar un lecho fijo de zeolita 13X con un diámetro de 0,2 m y un tamaño de partícula de 3 mm. El caudal volumétrico de gas a tratar es de 10 m³/h, medidos en las condiciones en las que operará el lecho (1 atm y 25°C), con una fracción molar de buteno de 0,02. Mediante una serie de ensayos previos se han obtenido los datos de equilibrio de este sistema en esas condiciones:

$c_i, \text{ mol/m}^3$	0,21	0,46	0,63	0,85	1,27	1,50
$q_i, \text{ mol/kg}$	1,03	2,26	3,09	4,17	4,30	4,41

Asimismo, en experimentos cinéticos se ha establecido que el transporte intracristalino es bastante más rápido que las etapas de transporte externo y de difusión a través de los poros de la macropartícula.

Determinar:

- Si es ó no aplicable la solución de Rosen
- La masa de adsorbente que debe formar el lecho si se desea trabajar con un tiempo de rotura de 15 h ($C/C_0 = 0,05$).

- c) El grado de saturación del lecho en el punto de rotura.
 d) El tiempo que tarda en desarrollarse la curva de rotura ($C/C_0 = 0,95$)

Datos:

Densidad y porosidad del lecho: $\rho_L = 700 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ lecho})$ $\varepsilon_L = 0,53$

Coeficiente externo de transferencia de materia: $k_f = 0,2 \text{ m/s}$

Coeficiente de difusión efectivo en macroporos: $D_e = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Solución de Rosen para adsorción en lecho fijo:

$$\frac{C(t, z)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{3\tau}{2\lambda} - 1}{2\sqrt{\frac{1+5\chi}{5\lambda}}} \right] \right\} \quad \lambda = \frac{3D_e K_a (1 - \varepsilon_L) z}{\varepsilon_L v_0 R^2} \quad \tau = \frac{2D_e}{R^2} \left(t - \frac{z}{v_0} \right) \quad \chi = \frac{D_e K_a}{R k_f}$$

$$\operatorname{erf}(x) \approx 1 - \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{x}{0,4156}\right)}$$

9. Resuelva el problema V1-21 suponiendo que la isoterma de equilibrio es irreversible y es aplicable la solución de Coper. Para determinar la longitud del lecho, considere que la rotura del lecho ocurre en el período de concentración variable a la salida del lecho.
10. Se pone en contacto una disolución acuosa que contiene NaCl y NaOH con una resina catiónica fuerte en forma prótica, y se deja que el sistema alcance el equilibrio. Se conocen las concentraciones de sodio y de cloruro en el equilibrio, C_{Na} y C_{Cl} , respectivamente. Si además se conoce la capacidad de la resina \bar{C} y la constante de equilibrio K_{NaH} , calcular las concentraciones de hidroxilos y protones en el agua, y la concentración de sodio en la resina en función de los datos conocidos. No utilice fracciones de equivalentes en las expresiones de equilibrio, ya que complican el problema. Tenga en cuenta las ecuaciones de equilibrio de intercambio iónico Na-H y de disociación del agua, $C_H \cdot C_{OH} = 10^{-14}$, así como las condiciones de electroneutralidad del agua y de la resina. Después, suponga que $\bar{C} = 2 \text{ eq/l}$, $K_{NaH} = 1,54$, y $C_{Cl} = 0$. Calcule la concentración de sodio en la resina para $C_{Na} = 10^{-7}$, 10^{-6} y 10^{-3} M , para esbozar la isoterma de equilibrio de este sistema. ¿Qué tipo de isoterma es?. Suponga después $C_{Cl} = 0,01 \text{ M}$, y repita el cálculo anterior. ¿Cómo cambia la isoterma de equilibrio?
11. Se desea desionizar completamente una corriente acuosa con una concentración de NaCl 0,01 M. Para ello se dispone de dos lechos de resina conectados en serie. El volumen de la tubería de conexión entre ambos lechos es despreciable. El primer lecho contiene una resina catiónica fuerte ($\bar{C} = 2 \text{ eq/l}$, $\varepsilon_L = 0,4$), y el segundo una resina aniónica fuerte ($\bar{C} = 1,2 \text{ eq/l}$, $\varepsilon_L = 0,4$). La resina catiónica está en forma \overline{RH} y la aniónica en forma \overline{ROH} . La eliminación de iones se realizará con una velocidad superficial de 10 cm/min, y se requiere que los dos lechos se agoten al mismo tiempo, en 5 días desde que se comienza a alimentar la corriente al sistema. Los dos lechos contienen agua de lavado inicialmente en los intersticios. Tanto el Na^+ como el Cl^- presentan isotermas favorables en las resinas correspondientes, y el potencial de exclusión de Donnan es fuerte en ambas resinas. Aplicando la teoría del movimiento del ión:
- a) Indique las zonas que existen en ambos lechos en el momento en el que el frente de concentración total llega al final del primer lecho, y en el momento en que se consumen ambos lechos a la vez. Indique las concentraciones de todos los iones en el líquido y en la resina en cada zona.
- b) ¿En qué momento comienzan a llegar aniones Cl^- al segundo lecho?

- c) Calcule la longitud que deben tener los lechos
12. Se desea eliminar K^+ de una disolución usando Duolite C20 (poliestireno sulfonado con un 8% de divinilbenceno), que es una resina de intercambio catiónica. La resina está inicialmente en forma sódica y se regenerará con NaCl 0,2 N y 1 N. La alimentación inicial de la columna es una disolución 0,2 N con $x_K = 0,70$. La velocidad superficial es de 5 cm/min y la longitud de la columna es de 15 cm. Un pulso de alimentación se introduce durante 15 minutos seguido de 5 min de NaCl 0,2 N y finalmente NaCl 1,0 N. Determine los perfiles de concentración a la salida de la columna para los iones K^+ y Na^+ aplicando la teoría del movimiento del ión. La selectividad K-Na es 1,54.
13. Se desea eliminar Cd^{2+} de una corriente acuosa con 10^{-3} eq/l de Cd^{2+} y $9 \cdot 10^{-3}$ eq/l de Na^+ con un lecho de resina catiónica fuerte ($\bar{C} = 2$ eq/l, $\epsilon_L = 0,4$). La eliminación se realizará con una velocidad superficial de 10 cm/min durante 10 días, usando la longitud de lecho necesaria para ello. Una vez agotado el lecho de resina, se regenerará con una disolución de 5 eq/l de Na^+ , y después se lavará con agua pura, ambas etapas con una velocidad superficial de 0,5 cm/min. Las constantes de equilibrio K_{CdLi} y K_{NaLi} son 3,9 y 2 respectivamente. Aplicando la teoría del movimiento del ión, calcule:
- Longitud del lecho necesaria para el tiempo de intercambio indicado, si el lecho proviene de la etapa de lavado.
 - Tiempo de regeneración y de lavado si se emplea la cantidad mínima de regenerante necesaria.
14. Un lecho de resina aniónica fuerte se emplea para intercambiar aniones SO_4^{2-} por Cl^- . El lecho está inicialmente en equilibrio con una disolución con 10^{-3} eq/l de SO_4^{2-} y 10^{-3} eq/l de Cl^- . Para regenerar el lecho, se ha pensado añadir NaCl a la disolución alimentada anteriormente. Calcular:
- la cantidad de sal hay que añadir por litro de disolución alimento para que no haya frente disperso durante la regeneración, suponiendo que es aplicable la TMI.
 - Prediga la evolución de la concentración iónica total y de la fracción de equivalentes a la salida del lecho si se añade un 20% de exceso con respecto a la cantidad calculada en el apartado anterior.

Dato: $K_{SO_4Cl} = 0,15$.