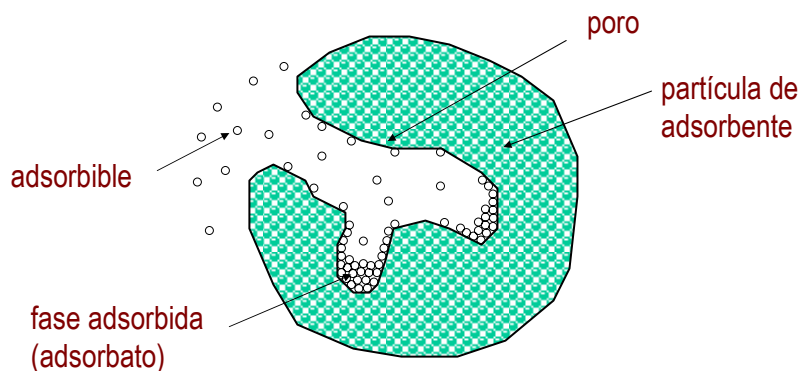


ADSORCIÓN

- ❑ Introducción. Adsorbentes. Procesos
- ❑ Equilibrio. Isotermas
- ❑ Regeneración de adsorbentes
- ❑ Métodos de contacto
- ❑ Adsorción en lecho fijo
 - ✓ Teoría del movimiento del soluto
 - ✓ Modelo general de adsorción. Soluciones aproximadas
 - ✓ Influencia de variables sobre curva de rotura
- ❑ Adsorción en tanque agitado

1. Introducción

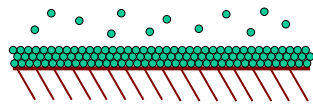
•Definición: operación de separación de una mezcla fluida por retención de uno o varios componentes sobre la superficie interna de un sólido poroso.



1. Introducción

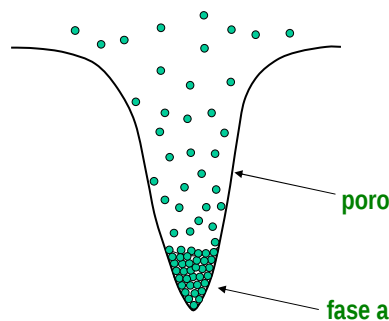
- La fase adsorbida se describe con dos tipos de modelos:

- Modelos “capa por capa”:



El adsorbato “ve”
la superficie plana

- Modelos volumétricos:



El adsorbato llena
gradualmente el
volumen de poros

1. Introducción

- La adsorción generalmente está controlada por la transferencia de materia, aunque la de calor puede ser importante
- Es un fenómeno exotérmico, por lo que está desfavorecida por la temperatura
- La regeneración puede realizarse aumentando la temperatura, disminuyendo la concentración de adsorbible, o introduciendo un componente que se adsorba más
- La adsorción tiene numerosas aplicaciones: separación de mezclas, purificación de productos, descontaminación de corrientes fluidas
- Presenta ventajas con respecto a operaciones de separación más convencionales (rectificación, absorción, extracción) en los casos siguientes:

1. Introducción

- Separación de componentes con propiedades físicas muy parecidas. Por ejemplo, la separación de p-xileno de una mezcla de o-, m-, p-xilenos:

Compuesto	Punto de ebullición (°C)
p-xileno	138,4
m-xileno	139,1
o-xileno	144,4

Esta separación se lleva a cabo mediante cristalización o por adsorción en fase líquida sobre zeolitas (ZSM-5)

- Separación de componentes que se encuentran en bajas concentraciones: el adsorbato suele ser una impureza o un contaminante

2. Adsorción física y química

- La adsorción se produce porque existen fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente
- Existen dos tipos de adsorción en función del grado de interacción adsorbato-adsorbente:
 - **Adsorción física:** se produce por fuerzas intermoleculares del tipo Van der Waals o puentes de hidrógeno
 - **Adsorción química o quimisorción:** La fuerza de atracción es similar a la de un enlace químico
- Los aspectos relativos a la adsorción en que más diferencia existe entre ambos tipos son: a) calor de adsorción, b) especificidad adsorbato-centro de adsorción, c) fase adsorbida y d) desorción

2. Adsorción física y química

a) Calor de adsorción:

- En adsorción física es similar a los calores de vaporización ($< 80 \text{ kJ/mol}$)
- En adsorción química se aproxima al valor de la entalpía de las reacciones químicas ($80\text{-}400 \text{ kJ/mol}$)

b) Especificidad y activación:

- La adsorción física ocurre en todos los sistemas adsorbato-adsorbente
- La adsorción química sólo ocurre si se forma enlace químico
- La adsorción física es muy rápida, mientras que la quimisorción requiere superar una energía de activación

2. Adsorción física y química

c) Fase adsorbida:

- La adsorción física suele implicar la formación de multicapas
- La adsorción química sólo se producen en centros específicos

d) Desorción:

- Una molécula fisisorbida se puede desorber bajando la concentración o aumentando la temperatura moderadamente
- La desorción de una molécula quimisorbida requiere aumentar mucho la temperatura
- La adsorción física se denomina reversible y la química irreversible

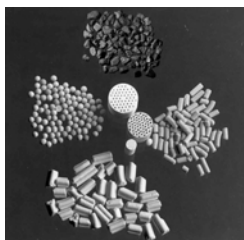
Adsorción física	Quimisorción
Entalpía de adsorción baja (siempre exotérmica) < 2-3 veces ΔH vaporización	Entalpía de adsorción alta > 2-3 veces ΔH vaporización
No específica	Muy específica
Monocapa o multicapa	Solo Monocapa
No disociación de especies adsorbidas	Puede haber disociación de especies adsorbidas
Importante solo a bajas temperaturas	Posible en un intervalo amplio de temperaturas
Rápida, no activada y reversible	Activada, puede ser lenta, irreversible
No hay transferencia de electrones; puede producirse polarización	La transferencia de electrones origina enlaces entre el adsorbato y la superficie del sólido

3. Adsorbentes: aplicaciones industriales

• Adsorbentes más usados:

- **Carbón activado**
- **Zeolitas**
- **Gel de sílice**
- **Resinas poliméricas**
- **Alúmina activada**
- **Tamices moleculares de carbón**

• El carbón activado, la alúmina y las zeolitas son los que más se usan industrialmente



Los adsorbentes comerciales deben tener alta superficie interna y buenas propiedades mecánicas; deben ser económicos y regenerables

Adsorbentes disponibles:

Gel de sílice
Alúmina activada
carbón activado
Tamices moleculares de carbón
Zeolitas (tamices moleculares)
Polímeros, resinas, arcillas

Superficies específicas:

Alúmina activada: $50-250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Gel de sílice: $200-600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Zeolitas: $800-1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Carbón activado: $500-2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Las materias primas se encuentran usualmente en polvo. Es necesario aglomerarlas y empastillarlas o extruirlas para poder aplicarlas industrialmente

3. Adsorbentes: aplicaciones industriales

Carbón activado

- Adsorbente más usado en tonelaje
- No polar, alta capacidad para comp. orgánicos
- Elevada proporción de microporos

Ejemplos de aplicaciones:

- Separación de compuestos orgánicos de corrientes gaseosas
- Purificación de agua

3. Adsorbentes: aplicaciones industriales

Zeolitas

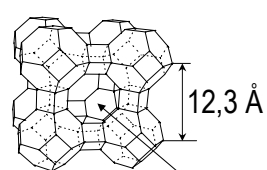
- Aluminosilicatos cristalinos con estructura porosa uniforme y conocida (poros de 3-10 Å)
- Separaciones basadas en exclusión y diferencia de afinidad

Ejemplos de aplicaciones:

- Secado de gases
- Eliminación de CO_2 y SH_2 de corrientes gaseosas
- Separación de parafinas lineales de parafinas ramificadas y aromáticos

3. Adsorbentes: aplicaciones industriales

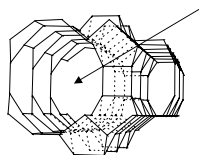
Zeolitas comerciales



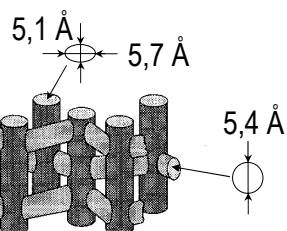
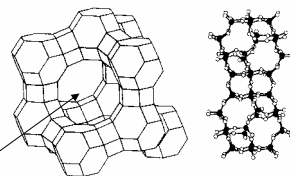
Zeolita A
(Si/Al = 1)

Zeolitas X (Si/Al < 2) e Y (Si/Al > 2)

Cavidades (contienen cationes cerca de los átomos de Al)



Mordenita



Zeolitas ZSM-5 (Si/Al variable)

Procesos de eliminación de impurezas por adsorción

IMPUREZA	ALIMENTO	FASE (G/L)	ADSORBENTE	REGENERACIÓN
Agua (Secado)	Aire	G	4A	T (ó P) osc
	Gas Natural	G	4A	T oscilante
	CFC	G/L	4A modif	T oscilante
	Disolventes	L	3A	T oscilante
Dióxido de carbono	Aire (subma- rinos, naves)	G	4A	P oscilante (vacío)
H ₂ S	Gases refinería	G	5A	T oscilante
SO _x , NO _x	Aire	G	Silicalita	T oscilante
VOC's	Aire	G	Carbón activado Silicalita	T oscilante
Agua (conc. de alcohol)	Disol. diluida De alcohol	L	3A, 4A	T oscilante

Procesos de separación por adsorción

MEZCLA	PROCESO	ALIMENTO (G/L)	ADSORBENTE	DESORCIÓN
Parafinas lineales de isoparaf. Y aromáticos	ISOSIV/BP TSFA/Ensb ELF-N-ISELF MOLEX (UOP)	Destil. C6-C10 (G)	5A	P oscil. (vacío)
		Queros. C10-C16 (G)	5A	Desplaz. Nafta
		Nafta ligera (G)	5A	Cromatografía
		Queros. C10-C16 (L)	5A	Desplaz. nC5
Aromáticos	PAREX/EBEX	Aromáticos C8	(Sr-Ba)X	Desplaz. PDEB ó tolueno
Nitrógeno/ Oxígeno	Produc. O ₂ Produc. N ₂	Aire (G)	5A/13X	P. Oscil. (eq.)
		Aire (G)	4A	P. Oscil. (cinét.)
Monosacár. Gluc./Fruct.	SAREX	Melazas maíz (L) Hidroliz. Almidón (L)	CaY	Desplazamiento

4. Clasificación IUPAC de tamaños de poro

- Nomenclatura IUPAC para poros en función de su tamaño:
 - Microporos: diámetro menor de 20Å
 - Mesoporos: entre 20 y 500Å
 - Macroporos: más de 500Å
- Energía de adsorción inversamente proporcional al tamaño de poro
- Velocidad de difusión disminuye fuertemente con el tamaño de poro
- Los microporos concentran la mayor parte de la capacidad de adsorción, mientras que los meso y macroporos dan acceso a ellos

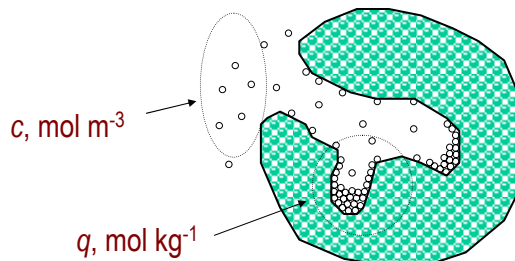
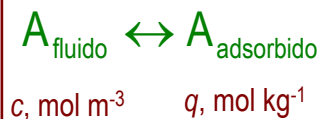
4. Mecanismos de separación por adsorción

- **Equilibrio:** Diferencias en la afinidad de los adsorbibles por el adsorbente. Los adsorbibles acceden bien al interior de los poros
- **Cinético:** Diferencias en la velocidad de difusión/adsorción de los adsorbibles en los poros. Los adsorbibles acceden al interior de los poros, pero el tamaño molecular es próximo al tamaño de los poros
- **Exclusión:** Uno o más adsorbibles no pueden acceder al interior de los poros por tener mayor tamaño que éstos (efecto de tamiz molecular)

5. Equilibrio de adsorción

- La mayoría de los procesos de adsorción basados en la diferente capacidad de adsorción en equilibrio de cada componente
- En equilibrio, q (mol adsorbato / kg adsorbente) está relacionado con c (mol adsorbato / m³ fluido) mediante la *isoterma de equilibrio* (q vs. c a T constante)

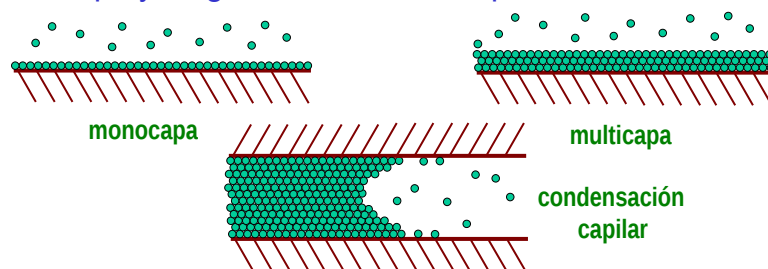
Equilibrio:



5. Equilibrio de adsorción

Clasificaciones de las isothermas de adsorción

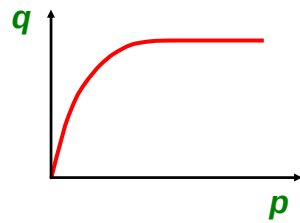
- Se han realizado clasificaciones de las isothermas atendiendo a su forma, que esta relacionada con el mecanismo de adsorción
- El primer sistema de clasificación de isothermas fue propuesto por Brunauer (1940) para fase gas: cinco tipos en función del mecanismo: formación de monocapa, luego multicapa y luego condensación capilar



5. Equilibrio de adsorción

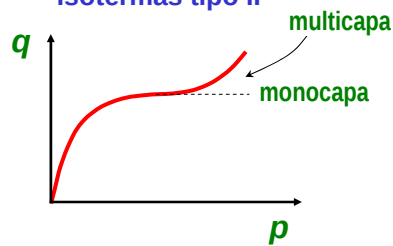
Clasificación de Brunauer

Isotermas tipo I



- Se da en sólidos microporosos, o que sólo admiten una monocapa
- La meseta indica la saturación completa

Isotermas tipo II

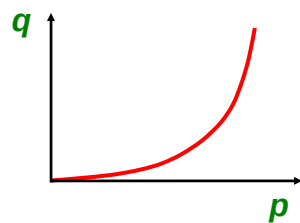


- Indica formación de monocapa, seguida de formación de multicapa

5. Equilibrio de adsorción

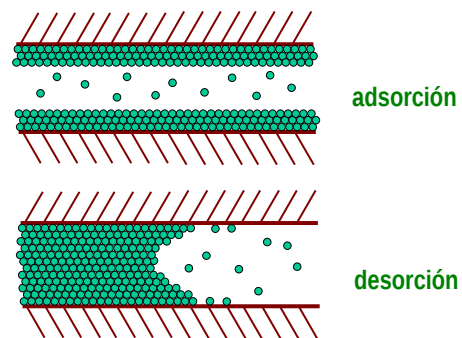
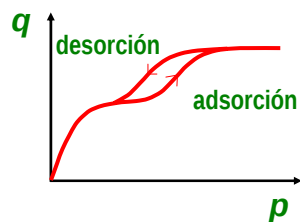
Clasificación de Brunauer

Isotermas tipo III



- Se da cuando la interacción adsorbato-adsorbente es más débil que la interacción adsorbato-adsorbato

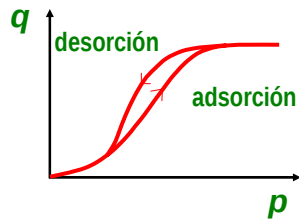
Isotermas tipo IV



5. Equilibrio de adsorción

Clasificación de Brunauer

Isotermas tipo V



- Son como las tipo III con límite de saturación y ciclo de histéresis

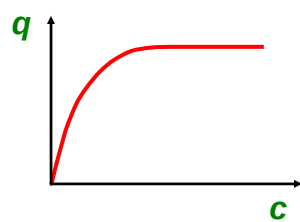
Clasificación de Giles

- Se obtuvo para isotermas en fase líquida, basándose en el mecanismo de adsorción
- Se analizó la variación de la pendiente de la isoterma, que es proporcional a la concentración de centros libres de adsorción

5. Equilibrio de adsorción

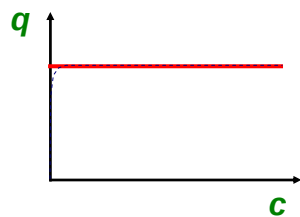
Clasificación de Giles

Isotermas L ("Langmuir")



- Es el tipo más común de las isotermas en fase líquida
- Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es dominante

Isotermas H ("High affinity")

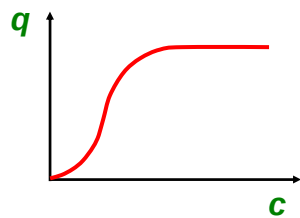


- Es el extremo de una isoterma L, también denominada irreversible
- Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy fuerte

5. Equilibrio de adsorción

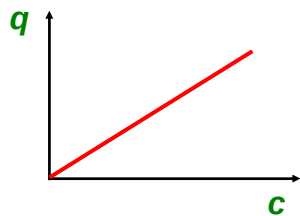
Clasificación de Giles

Isotermas S ("S-shaped")



- La concentración de centros libres aumenta con c
- Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbato es similar a la interacción soluto-adsorbente

Isotermas C ("Constant-partition")



- La concentración de centros libres permanece constante con c
- Ocurre con c baja, o con adsorbentes flexibles que se expanden

5. Equilibrio de adsorción

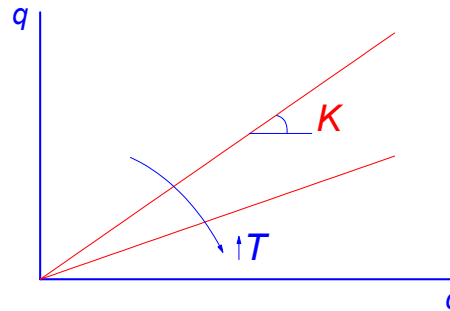
- Las isotermas de equilibrio se describen con expresiones matemáticas para el diseño de equipos
- Dependiendo de si se adsorbe uno o más componentes:
 - Isotermas de componentes puros:
 - ✓ Isoterma lineal
 - ✓ Isoterma de Langmuir
 - ✓ Isotermas de Freundlich y de Prausnitz
 - ✓ Isoterma B.E.T.
 - Isotermas multicomponente:
 - ✓ Modelo de Langmuir extendido
 - ✓ Modelo de Prausnitz extendido

5.1 Isotermas para componentes puros

Isoterma lineal (Ley de Henry)

$$q = Kc \quad [1]$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [2]$$



Características:

- Límite de isotermas teóricas cuando $c \rightarrow 0$
- Permite tratamiento matemático sencillo
- Describe q vs. c para concentraciones bajas

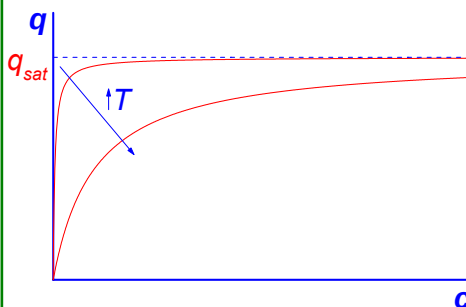
5.1 Isotermas para componentes puros

Isoterma de Langmuir

$$q = \frac{q_{sat}Kc}{1 + Kc} \quad [3]$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [4]$$

q_{sat} = capacidad máxima
 K = cte. de equilibrio (afinidad)



Suposiciones modelo:

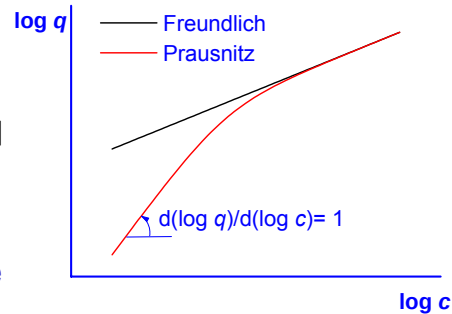
- Capacidad saturación, monocapa
- No hay interacciones adsorbato-adsorbato
- Superficie energéticamente homogénea

5.1 Isotermas para componentes puros

Isoterma de Freundlich

$$q = Kc^{1/n} \Rightarrow [5]$$

$$\log q = \log K + 1/n \log c [5a]$$



- Ecuación empírica que describe bien los datos de equilibrio en fase líquida
- No tiende a la ley de Henry cuando $c \rightarrow 0$; la isoterma de Prausnitz corrige este defecto

Isoterma de Prausnitz

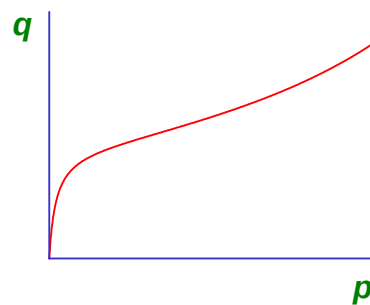
$$q = \left(\frac{1}{Hc} + \frac{1}{Kc^{1/n}} \right)^{-1} [6]$$

5.1 Isotermas para componentes puros

Isoterma B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller)

$$q = \frac{q_{monocapa} K \left(\frac{p}{p_s} \right)}{\left[1 + K \left(\frac{p}{p_s} \right) - \frac{p}{p_s} \right] \left[1 - \frac{p}{p_s} \right]} [7]$$

$q_{monocapa}$ = capacidad monocapa
 K = cte. de equilibrio (afinidad)
 p_s = presión de saturación del gas



- Se obtiene a partir de un modelo teórico que supone que primero se forma la monocapa, para luego formarse infinitas multicapas
- A partir del parámetro $q_{monocapa}$, se puede estimar la superficie interna, suponiendo que el adsorbato (N_2) cubre totalmente la superficie

5.2 Isotermas multicomponente

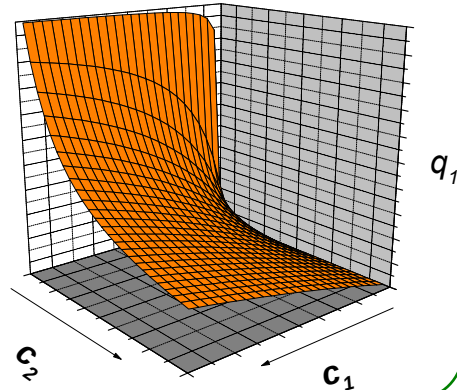
- Cuando hay mas de un adsorbato con afinidad hacia la superficie, hay efecto competitivo. Se describe con el **modelo de Langmuir extendido**

$$q_i = \frac{q_{sat,i} K_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j c_j} \quad [8]$$

$q_{sat,i}$, K_i = parámetros de las isotermas de componente puro

N = número de componentes

Mezcla binaria 1,2 con $K_2 > K_1$



5.2 Isotermas multicomponente

- Para muchos sistemas, el modelo de Langmuir extendido no ajusta bien los datos experimentales
- Modelos empíricos basados en el MLE proporcionan mejor ajuste, si bien no son extrapolables. Ejemplo:

Modelo de Prausnitz extendido

$$q_i = \frac{q_{sat,i} K_i c_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_j c_j^{1/n_j}} \quad [9] \quad q_{sat,i}, K_i, n_i = \text{parámetros de las isotermas de componente puro}$$

- Mejores resultados si se estiman los parámetros a partir de datos experimentales de mezclas

5.3 Termodinámica de la adsorción

- La termodinámica de la adsorción es una disciplina muy amplia
- Fue desarrollada por Gibbs, con un tratamiento similar al del equilibrio líquido-vapor
- La teoría se propuso para la adsorción en fase gas, pero se puede extender a la fase líquida
- Se parte de las ecuaciones de variación de la energías interna y libre, obteniéndose las condiciones de equilibrio:

$$T^f = T^s \quad \text{fluido} \quad \text{fase adsorbida}$$

$$\mu_i^f = \mu_i^s$$

π es la “presión superficial” de la fase adsorbida

π constante en la fase adsorbida

5.3 Termodinámica de la adsorción

- π se define como: U_s = energía interna de la fase adsorbida

$$\pi = - \left(\frac{\partial U_s}{\partial A} \right)_{S_s, n_s} \quad [10]$$

A = área del adsorbente
 S_s, n_s = entropía y número de moles de la fase adsorbida

- La definición es similar a la de la presión de un gas:

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n}$$

- A partir de las condiciones de equilibrio se llega a:

Isoterma de Gibbs

$$A \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} n_s \quad [11a] \xrightarrow{\text{para fase líquida}} A \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_T = \frac{RT}{c} n_s \quad [11b]$$

P, c = presión de adsorbible, concentración de soluto

5.3 Termodinámica de la adsorción

- A partir de las condiciones de equilibrio también se obtienen expresiones para calcular el calor de adsorción. Dos tipos:

a) Calor isostérico de adsorción:

$$Q_{st} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = H^f - H^s = -R \left(\frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right)_q = -R \left(\frac{\partial(\ln c)}{\partial(1/T)} \right)_q = -\Delta H_{ads} \quad [12]$$

fase gas fase líquida

b) Calor diferencial de adsorción:

$$Q_{dif} = U^f - U^s$$

- Ambos calores están relacionados. La entalpía del fluido y de la fase adsorbida:

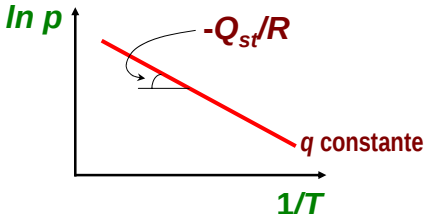
$$H^f = U^f + PV \xrightarrow{\text{gas ideal}} H^f = U^f + RT \quad H^s \approx U^s$$

5.3 Termodinámica de la adsorción

- Por tanto:

$$Q_{dif} = U^f - U^s = (H^f - RT) - H^s = Q_{st} - RT \quad [13]$$

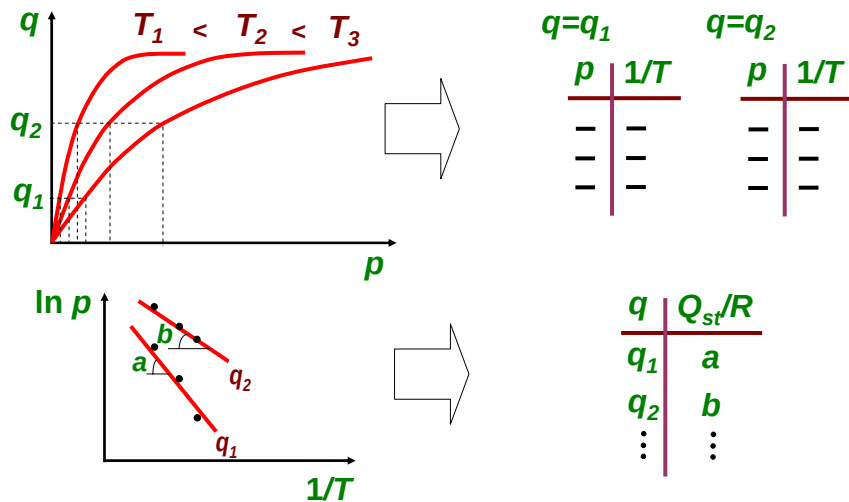
- El calor isostérico se obtiene a partir de las isosteras de adsorción ($\ln p$ vs. $1/T$ con q constante):

$$\ln p = \text{cte} - \frac{Q_{st}}{RT} \quad [14]$$


- Generalmente, el calor isostérico disminuye al aumentar q , ya que se ocupan centros de menor energía

5.3 Termodinámica de la adsorción

- Las isosteras se pueden obtener a partir de las isothermas:



5.3 Termodinámica de la adsorción

Teoría de la solución adsorbida ideal (Ideal Adsorbed Theory, IAST)

- Tiene como objetivo la predicción del equilibrio de adsorción de una mezcla a partir de las isothermas de componente puro de cada componente
- Se parte de una mezcla de gases con $p_1, \dots, p_N$ en equilibrio con una fase adsorbida con $q_1, \dots, q_N$ con una presión superficial π_m a una temperatura T . De forma análoga a la ley de Raoult, se cumple:

$$p_i = p_i^o(\pi_m) \cdot x_i \quad [15]$$

Presión parcial de i en la fase gas, en equilibrio con la fase adsorbida

Presión que debería tener i en la fase gas, si se adsorbiera puro, para alcanzar π_m en la fase adsorbida

Fracción molar de i en la fase adsorbida

5.3 Termodinámica de la adsorción

Teoría de la solución adsorbida ideal

- La relación entre p_i^o y π_m viene dada por la isoterma de Gibbs:

$$A \left(\frac{\partial \pi_m}{\partial p_i^o} \right)_T = \frac{RT}{p_i^o} n_{s,i}^o \xrightarrow{T \text{ constante}} A \left(\frac{d\pi_m}{dp_i^o} \right) = \frac{RT}{p_i^o} n_{s,i}^o$$

- Introduciendo unidades típicas de isothermas $\rightarrow \frac{n_{s,i}^o}{A} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2_{\text{superficie}}} \right) \cdot S_p \left(\frac{\text{m}^2_{\text{superficie}}}{\text{kg}} \right) = q_i^o \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)$

$$d \left(\frac{\pi_m S_p}{RT} \right) = \frac{q_i^o}{p_i^o} dp_i^o \Rightarrow$$

$$\frac{\pi_m S_p}{RT} = \int_0^{p_i^o} \frac{q_i^o}{p_i^o} dp_i^o = \int_0^{p_1^o} \frac{q_1^o}{p_1^o} dp_1^o = \int_0^{p_2^o} \frac{q_2^o}{p_2^o} dp_2^o = \dots \quad [16]$$

5.3 Termodinámica de la adsorción

Teoría de la solución adsorbida ideal

- La función $q_i^o(p_i^o)$ es la isoterma del componente i puro. Si se describe con la ecuación de Langmuir:

$$q_i^o = \frac{q_{\max,i} K_i p_i^o}{1 + K_i p_i^o} \Rightarrow \frac{\pi_m S_p}{RT} = \int_0^{p_i^o} \frac{q_{\max,i} K_i}{1 + K_i p_i^o} dp_i^o \Rightarrow$$

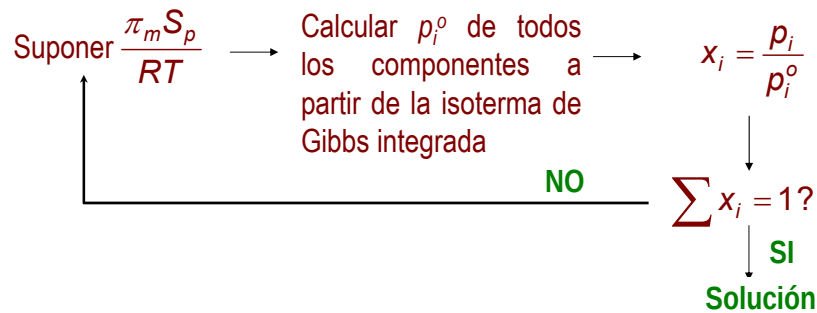
$$\frac{\pi_m S_p}{RT} = q_{\max,i} \ln(1 + K_i p_i^o) \Rightarrow p_i^o = \frac{\exp\left(\frac{\pi_m S_p}{RT} / q_{\max,i}\right) - 1}{K_i} \quad [17a] \quad [17b]$$

- Si alguna de las ecuaciones no es integrable analíticamente, debe resolverse la integral de forma numérica

5.3 Termodinámica de la adsorción

Algoritmo de cálculo para el modelo IAST

- Se desea calcular las concentraciones en fase adsorbida $q_1, q_2, \dots, q_N$ en equilibrio con una mezcla de gases con presiones parciales conocidas $p_1, p_2, \dots, p_N$
- Se conocen todas las isothermas $q_i^o = f(p_i^o)$
- Tanteo con $\pi_m S_p / RT$:



5.3 Termodinámica de la adsorción

Algoritmo de cálculo para el modelo IAST

- Para empezar a tantear, se calcula el valor de que resulta de suponer $p_i^o = P_{TOTAL}$ para cada componente, y se calcula el valor de la variable superficial para empezar a tantear:

$$\left(\frac{\pi_m S_p}{RT} \right)_{\text{inicio tanteo}} = \sum_{i=1}^{i=N} y_i \left(\frac{\pi_m S_p}{RT} \right)_i \quad [18] \quad y_i = \text{fracción molar de } i \text{ en el gas}$$

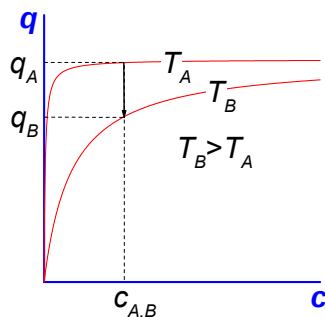
- Queda calcular $q_{TOTAL} = \sum q_i$. Se obtiene a partir de la siguiente ecuación (relación de Lewis):

$$\frac{1}{q_{TOTAL}} = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{x_i}{q_i^o(p_i^o)} \quad [19]$$

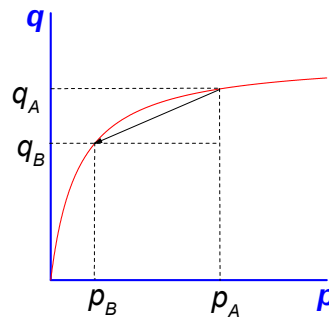
6. Regeneración

- Tiene como objetivo la recuperación del adsorbente, adsorbato, o de ambos. Determina la economía del proceso
- Cuatro tipos de regeneración: **térmica, disminución de presión, purga, desplazamiento**

Regeneración térmica



Regeneración por disminución de presión (sólo gases)

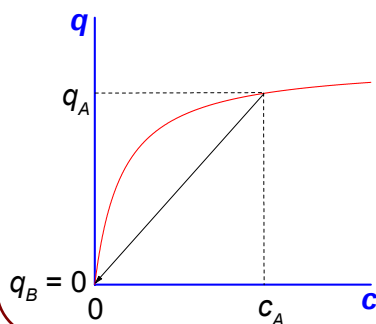


6. Regeneración

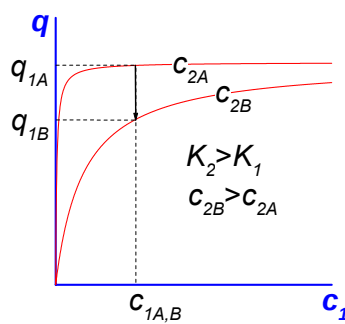
Purga: Corriente inerte disminuye la concentración de adsorbato. Interacción débil, adsorbato sin interés

Desplazamiento: Compuesto con mayor afinidad desplaza al adsorbato. Indicado para interacción fuerte, adsorbato sensible a la temperatura

Purga



Desplazamiento

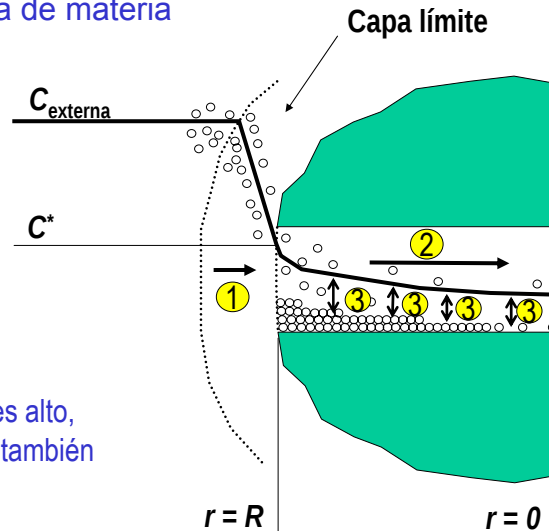


7. Cinética de adsorción

•Etapas de transferencia de materia

- 1) Transporte externo
- 2) Transporte interno
- 3) Adsorción-desorción

- Si el calor de adsorción es alto, hay que tener en cuenta también la transmisión de calor



7. Cinética de adsorción

Transporte externo

- Según la teoría de la capa límite, el transporte externo ocurre por difusión molecular:

$$N \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2_{\text{superficie partícula}} \text{s}} \right) = k_f (c_{\text{externa}} - c^*) \quad [21]$$

k_f = Coeficiente de transferencia de materia externo, m/s

- k_f se calcula experimentalmente o a partir de correlaciones. En lechos fijos (Wakao y Funazkri, 1978):

$$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3} \quad Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad Re = \frac{\rho v d_p}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad [22]$$

7. Cinética de adsorción

Transporte interno

- Puede tener lugar debido a varios mecanismos:
 - **Difusión molecular**
 - **Difusión superficial**
 - **Difusión de Knudsen**
 - Difusión configuracional
 - Flujo convectivo
- Los mecanismos mas frecuentes son los tres primeros, excepto para zeolitas, donde domina la difusión configuracional

7. Cinética de adsorción

Difusión molecular

- Ocurre cuando los choques intermoleculares son los más frecuentes. Se describe con la ley de Fick,

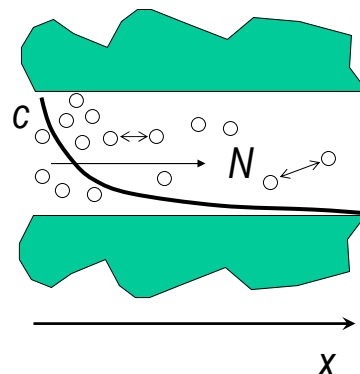
$$N \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right) = -D_e \frac{dc}{dx} \quad [23]$$

D_e = Difusividad efectiva en poros, m^2/s

$$D_e = \frac{D_m \varepsilon}{\tau}$$

ε = Porosidad

τ = Tortuosidad



7. Cinética de adsorción

Difusión de Knudsen

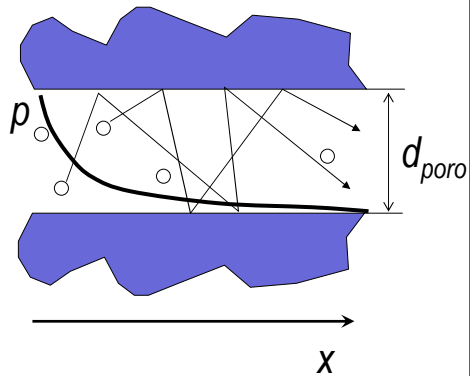
- Ocurre cuando los choques de las moléculas con las paredes del poro son los más frecuentes (sólo gas),

$$N = -\frac{D_K}{RT} \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{dp}{dx} \quad [24]$$

D_K = Difusividad de Knudsen, m²/s

$$D_K = \frac{d_{poro}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

M = Peso molecular del gas



7. Cinética de adsorción

Difusión superficial

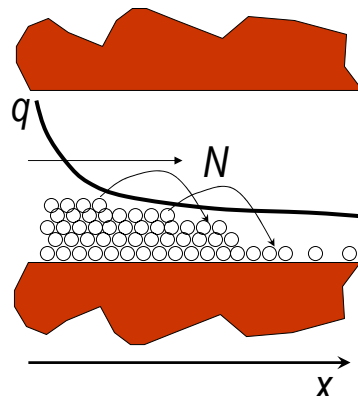
- Ocurre cuando las moléculas en la fase adsorbida tienen una movilidad elevada,

$$N = -D_s \rho_p \frac{dq}{dx} \quad [25]$$

D_s = Difusividad superficial, m²/s

ρ_p = densidad de partícula, kg/m³

- D_s se obtiene experimentalmente



8. Métodos de contacto

• Los métodos de contacto entre la fase a separar y el adsorbente son:

➤ Tanque agitado (sólo líquidos)

➤ Lecho fijo

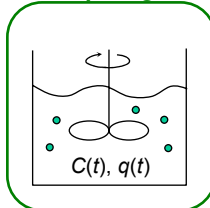
➤ Lecho móvil

➤ Lecho móvil simulado

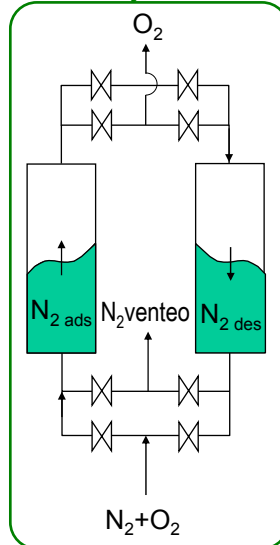
• El lecho fijo es el método más utilizado ya que se adapta al compromiso de usar el adsorbente de forma eficaz con un equipo sencillo

8. Métodos de contacto

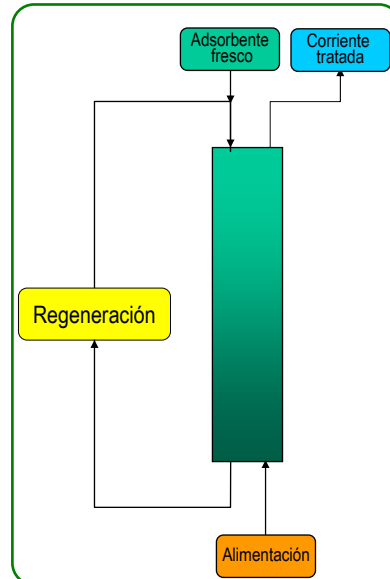
Tanque agitado

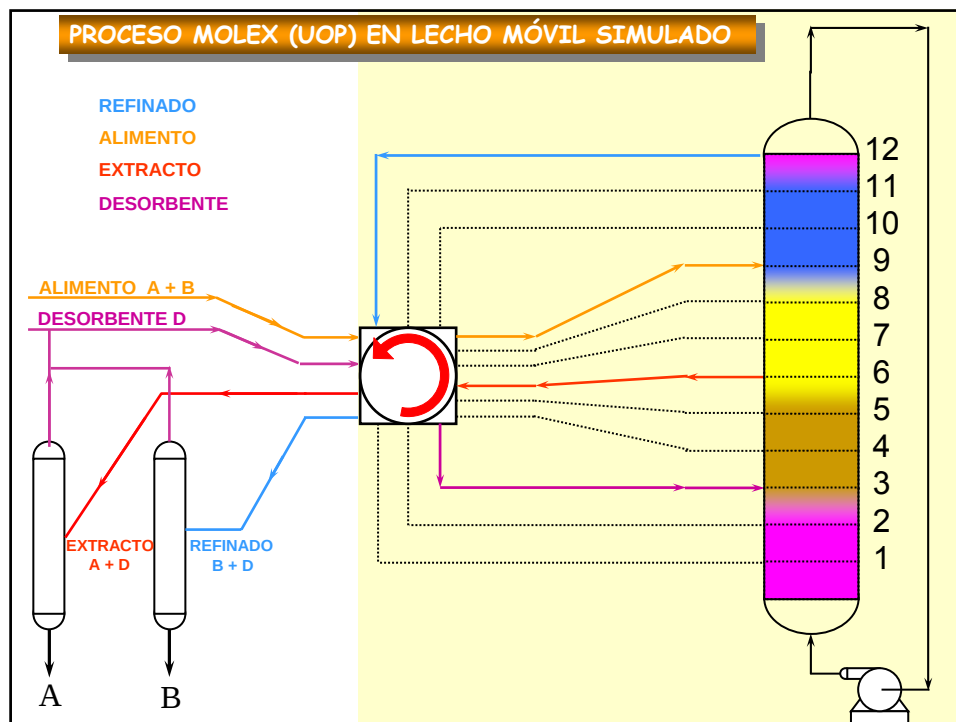
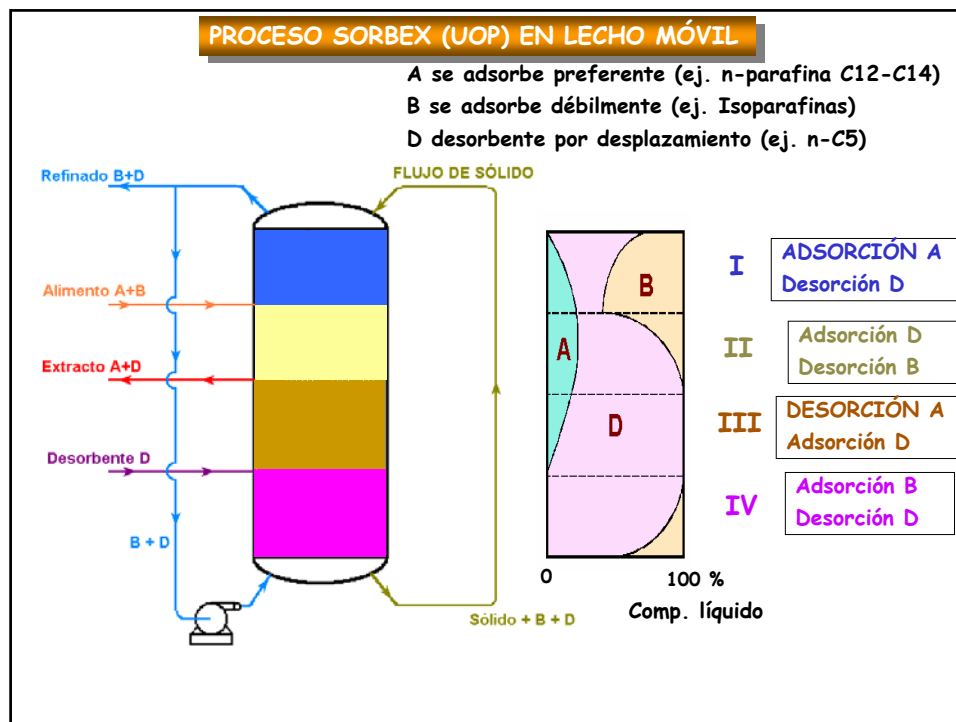


Lecho fijo



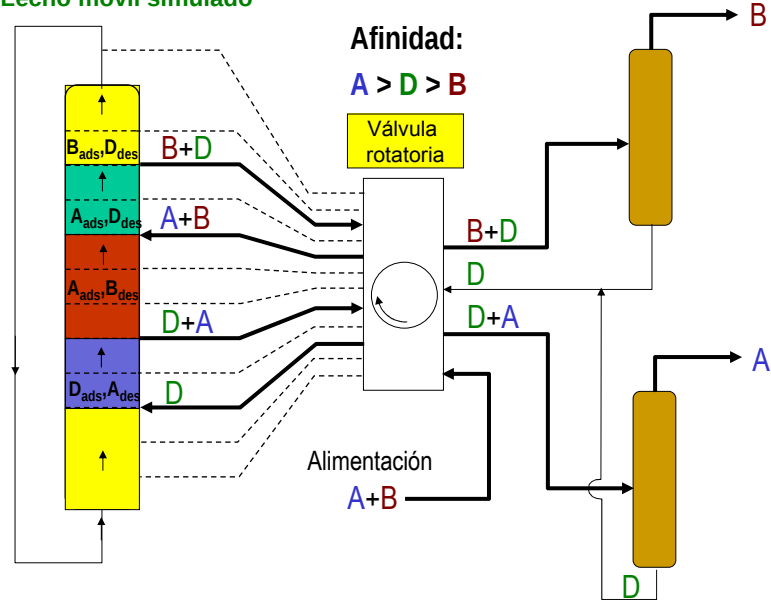
Lecho móvil





8. Métodos de contacto

Lecho móvil simulado



9. Adsorción en lecho fijo

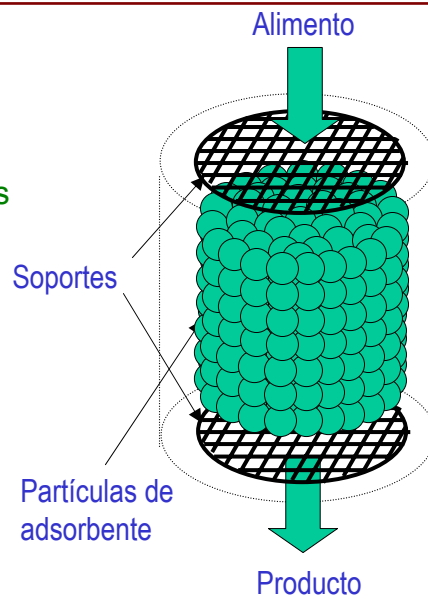
• Estructura del lecho:

- Longitud y diámetro
- Porosidad entre partículas

$$\varepsilon_L = \frac{\text{Volumen de huecos}}{\text{Volumen de lecho}}$$

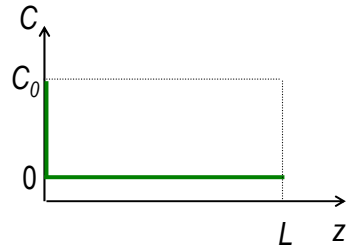
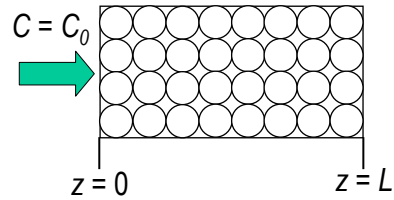
- Porosidad interna

$$\varepsilon_p = \frac{\text{Volumen de poros}}{\text{Volumen de partícula}}$$

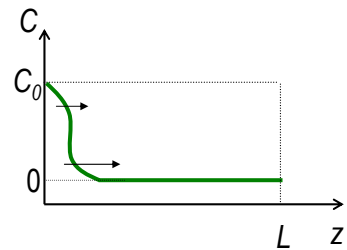
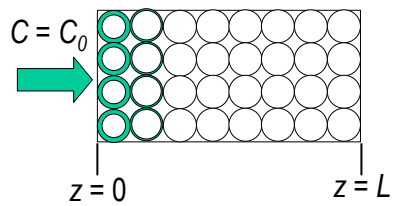


9.1 Perfiles de concentración y curva de rotura

$t = 0$

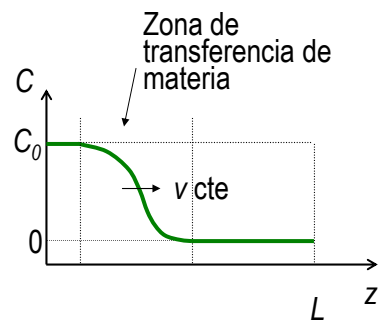
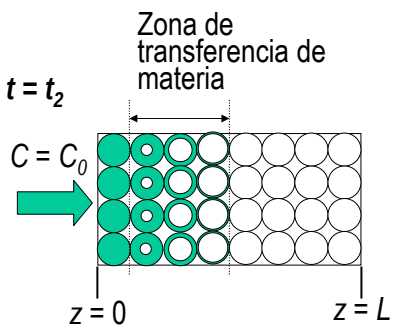


$t = t_1$

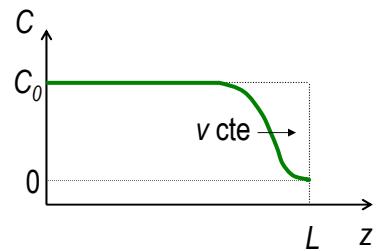
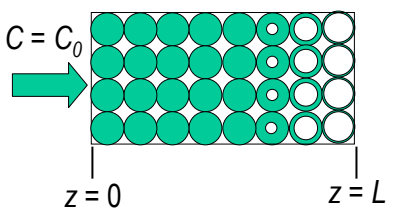


9.1 Perfiles de concentración y curva de rotura

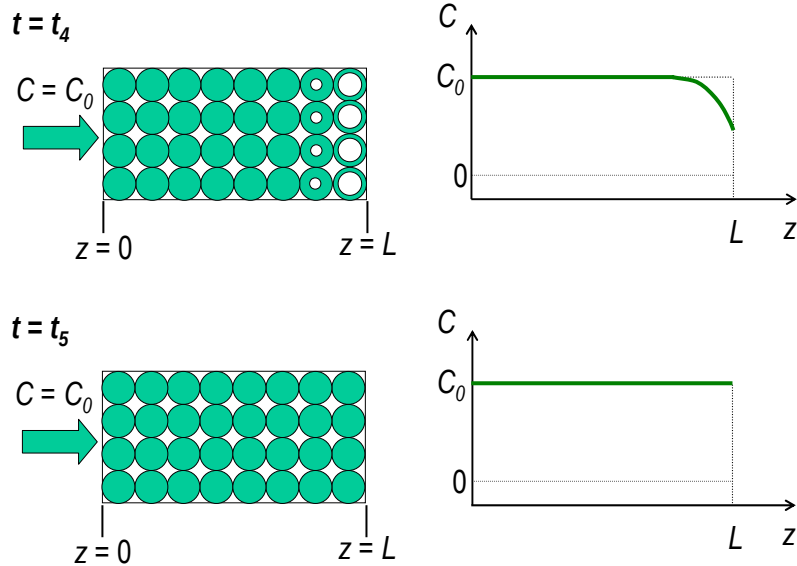
$t = t_2$



$t = t_3$ (rotura)



9.1 Perfiles de concentración y curva de rotura



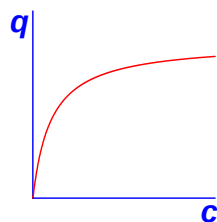
9.1 Perfiles de concentración y curva de rotura

Factores que determinan L_{ZTM} :

- Resistencia a la transferencia de materia (externa e interna)
- Dispersión axial
- Forma de la isoterma (favorable o desfavorable)

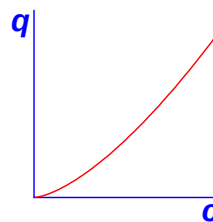
Isoterma favorable:

$$\uparrow c \Rightarrow dq/dc \downarrow$$

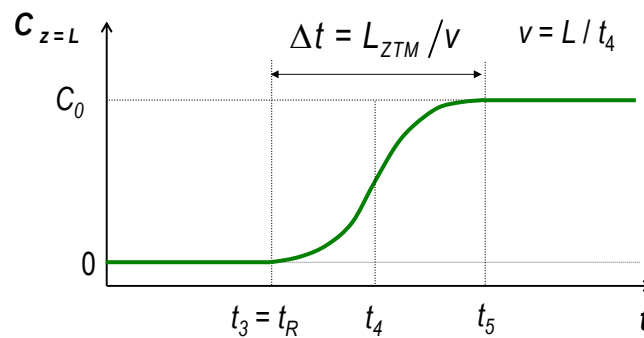


Isoterma desfavorable:

$$\uparrow c \Rightarrow dq/dc \uparrow$$

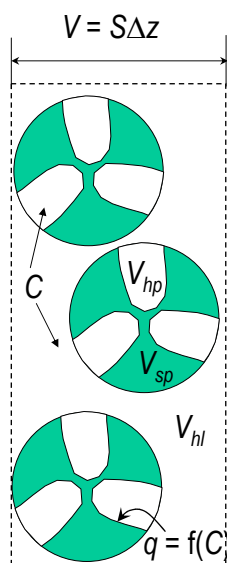


9.1 Perfiles de concentración y curva de rotura



Diseño empírico: L_{ZTM} y v iguales en laboratorio y lecho industrial $\Rightarrow \frac{L_{lab}}{(t_4)_{lab}} = \frac{L_{ind}}{(t_R)_{ind} + \frac{\Delta t}{2}}$

9.2 Teoría del movimiento del soluto



V_{hp} = Volumen de huecos en la partícula
 V_{sp} = Volumen de sólido en la partícula
 V_{hl} = Volumen de huecos en el lecho

$$\varepsilon_L = \frac{V_{hl}}{V}$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_{hp}}{V_{hp} + V_{sp}}$$

$$\rho_p = \frac{\text{peso sólido}}{V_{hp} + V_{sp}}$$

•El soluto se distribuye entre:

➤Fluido intersticial:

$$S\Delta z \varepsilon_L C \text{ moles}$$

➤Poros:

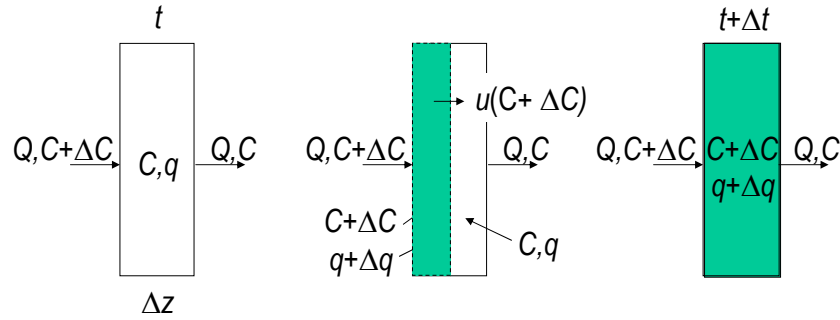
$$S\Delta z (1 - \varepsilon_L) \varepsilon_p C \text{ moles}$$

➤Fase adsorbida:

$$S\Delta z (1 - \varepsilon_L) \rho_p q \text{ moles}$$

9.2 Teoría del movimiento del soluto

Cálculo de la velocidad de avance de un plano con concentración $C+\Delta C$



Balance de soluto

[26]

$$Q\Delta C\Delta t = S\Delta z\varepsilon_L\Delta C + S\Delta z(1-\varepsilon_L)\varepsilon_p\Delta C + S\Delta z(1-\varepsilon_L)\rho_p\Delta q$$

Velocidad de un plano con concentración C

[27]

$$u(C) = \frac{v_0}{1 + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L}\varepsilon_p + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L}\rho_p \frac{dq}{dC}}$$

9.2.1 Diseño simplificado de la etapa de adsorción y desorción

Etapa de adsorción

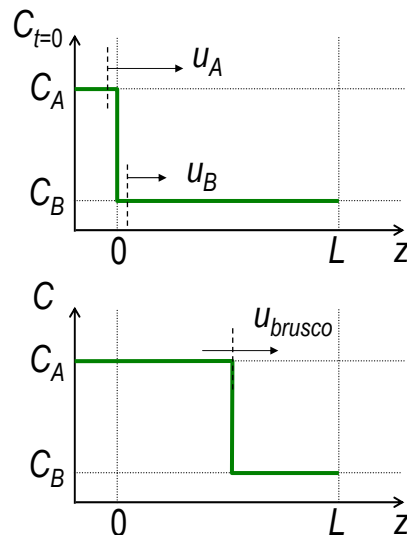
Velocidad de un plano con concentración C

$$u(C) = \frac{v_0}{1 + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L}\varepsilon_p + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L}\rho_p \frac{dq}{dC}}$$

$$u_{brusco} = \frac{v_0}{1 + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L}\varepsilon_p + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L}\rho_p \frac{q_A - q_B}{C_A - C_B}} \quad [28]$$

$$u_A > u_{brusco} > u_B$$

$$t_R = L / u_{brusco}$$



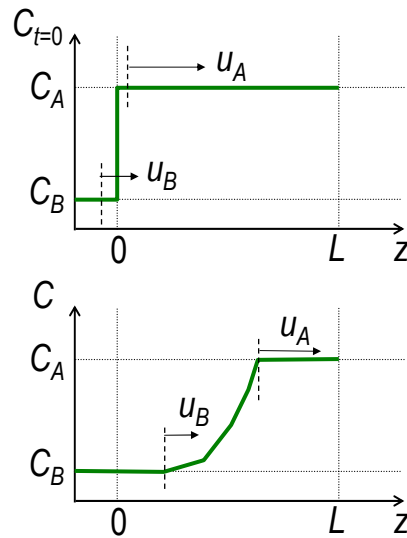
9.2.1 Diseño simplificado de la etapa de adsorción y desorción

Etapa de desorción

Velocidad de un plano con concentración C

$$u(C) = \frac{v_0}{1 + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \varepsilon_p + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{dq}{dC}}$$

- Se forma un frente disperso, la L_{ZTM} aumenta a medida que el frente avanza por el lecho

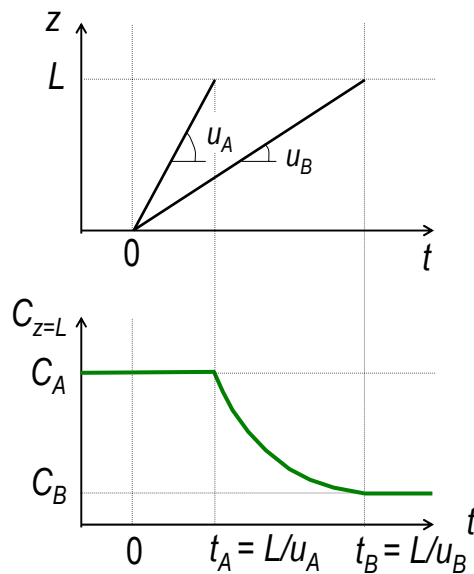


9.2.1 Diseño simplificado de la etapa de adsorción y desorción

Etapa de desorción

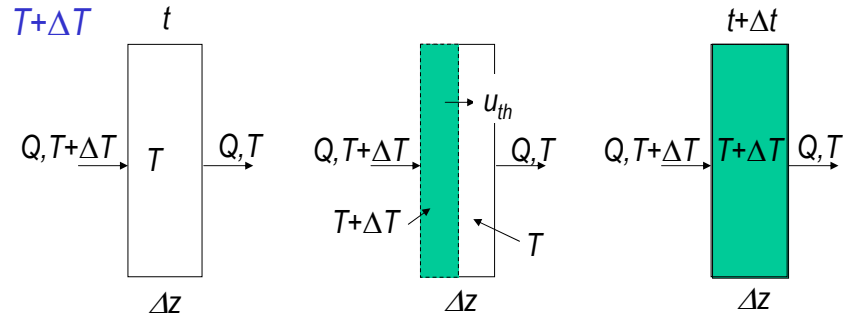
- Los planos que delimitan la ZTM avanzan por el lecho con velocidad constante

- El tiempo mínimo para regenerar el lecho igual al tiempo al que sale el primer plano con C_B



9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Cálculo de la velocidad de avance de un plano con temperatura



Balance de energía

$$Q \rho_f c_{p,f} \Delta T \Delta t = S \Delta z \left[\underbrace{\left(\epsilon_L + (1 - \epsilon_L) \epsilon_p \right) \rho_f c_{p,f} \Delta T}_{\text{energía suministrada por el fluido en } \Delta t} + \underbrace{(1 - \epsilon_L) \rho_p c_{p,s} \Delta T}_{\text{fluido}} + \underbrace{(\Delta z W) c_{p,w} \Delta T}_{\text{sólido}} \right] \quad [29]$$

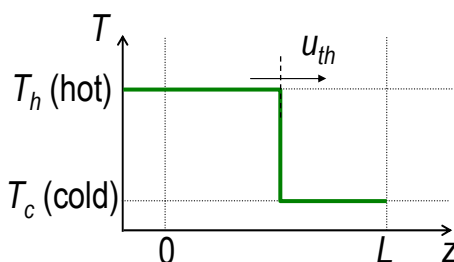
9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

$$u_{th} = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{v_0}{1 + \frac{1 - \epsilon_L}{\epsilon_L} \epsilon_p + \frac{(1 - \epsilon_L) \rho_p c_{p,s} + \frac{W}{S} c_{p,w}}{\epsilon_L \rho_f c_{p,f}}} \quad [30]$$

Velocidad de avance del frente de temperatura $T+\Delta T/T$

• Es constante, no depende ni de C ni de T

Movimiento frente térmico

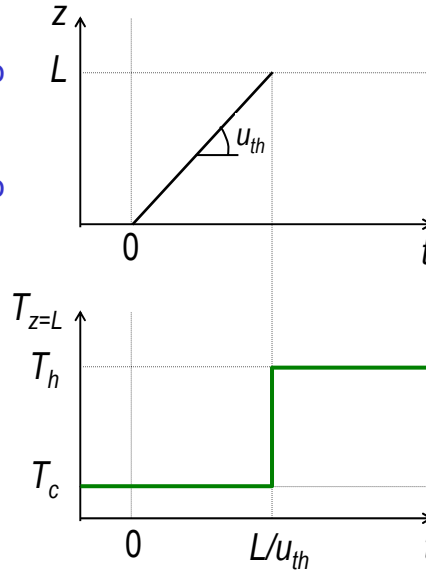


• Avanza como un frente brusco que no se ve afectado por nada

9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Movimiento frente térmico

- El plano del frente térmico avanza por el lecho con velocidad constante. Al llegar a un plano del lecho determinado, provoca un aumento de la temperatura, provocando desorción
- El tiempo al que sale el frente térmico se calcula como L/u_{th}



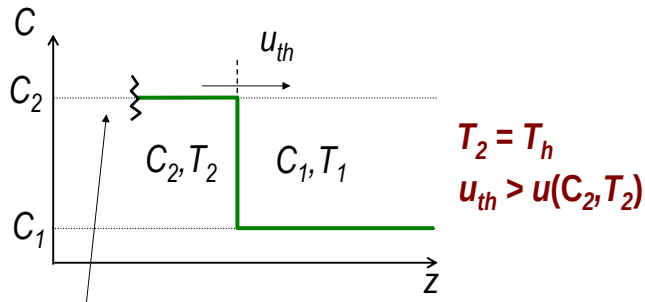
9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Nomenclatura para el análisis efecto frente térmico

- T_1 = temperatura inicial en el lecho
 - C_1, q_1 = concentración en el fluido y en el sólido inicial
 - T_2 = temperatura nueva en el lecho
 - C_2, C_{cambio} : se explican más adelante
 - C_F = concentración corriente alimentada
- Como ya se ha indicado, el frente térmico provoca desorción (si $T_2 = T_h$). Se pueden dar dos casos en función de la relación entre la velocidad del frente térmico y la velocidad de los planos con la nueva concentración que aparece en el lecho por la desorción

9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Caso 1: Los planos con la nueva concentración van por detrás del frente térmico



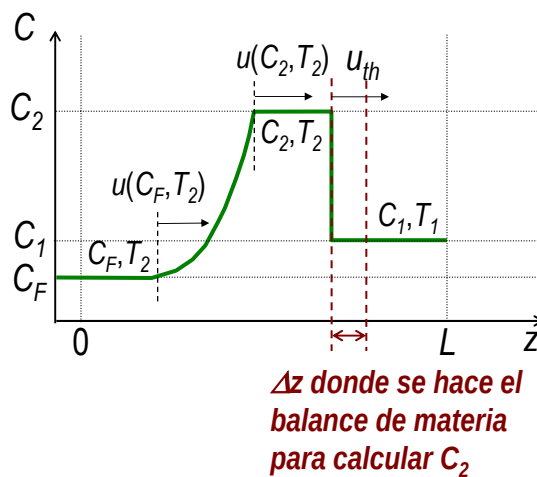
El cruce de planos con C_F con planos C_2 puede dar lugar a un frente brusco o disperso:

$C_F < C_2 \rightarrow$ frente disperso (más habitual)

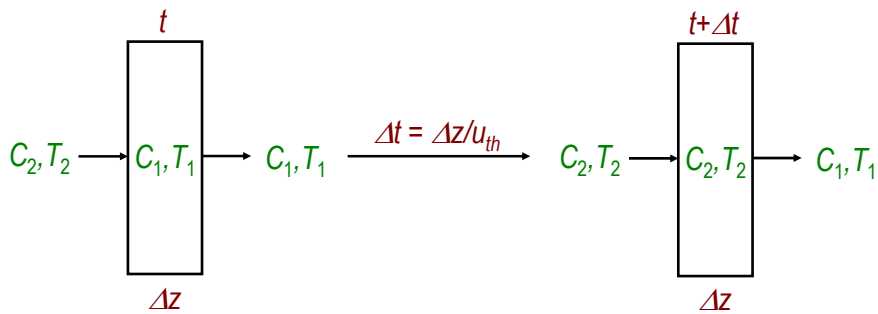
$C_F > C_2 \rightarrow$ frente brusco

9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Subcaso típico: $C_F < C_2$; perfil en el lecho



9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho



Balance de adsorbato en Δz

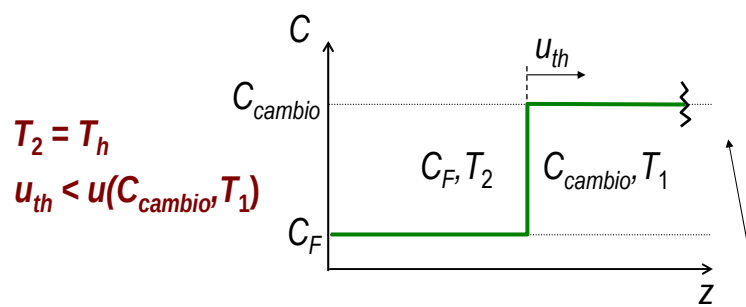
$$Q\Delta t(C_2 - C_1) = S\Delta z(\epsilon_L + (1 - \epsilon_L)\epsilon_p)(C_2 - C_1) + S\Delta z(1 - \epsilon_L)\rho_p(q_2(C_2, T_2) - q_1(C_1, T_1))$$

Reordenando

$$0 = \left(\epsilon_L + (1 - \epsilon_L)\epsilon_p - \frac{V_0\epsilon_L}{u_{th}} \right)(C_2 - C_1) + (1 - \epsilon_L)\rho_p(q_2 - q_1) \quad [31]$$

9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Caso 2: Los planos con la nueva concentración van por delante del frente térmico



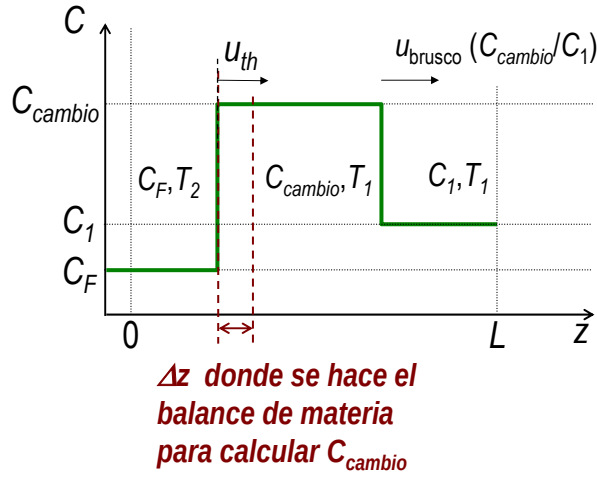
El cruce de planos con C_{cambio} con planos C_1 puede dar lugar a un frente brusco o disperso:

$C_{cambio} < C_1 \rightarrow$ frente disperso

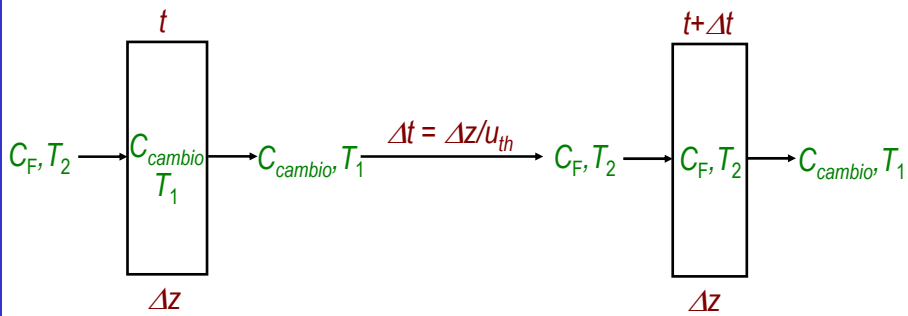
$C_{cambio} > C_1 \rightarrow$ frente brusco (más habitual)

9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Subcaso típico: $C_{\text{cambio}} > C_1$; perfil en el lecho



9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho



Balance de adsorbato en Δz

$$Q\Delta t(C_F - C_{\text{cambio}}) = S\Delta z(\epsilon_L + (1 - \epsilon_L)\epsilon_p)(C_F - C_{\text{cambio}}) + S\Delta z(1 - \epsilon_L)\rho_p(q_F(C_F, T_2) - q_{\text{cambio}}(C_{\text{cambio}}, T_1))$$

Reordenando

$$0 = \left(\epsilon_L + (1 - \epsilon_L)\epsilon_p - \frac{v_0\epsilon_L}{u_{th}} \right) (C_F - C_{\text{cambio}}) + (1 - \epsilon_L)\rho_p(q_F - q_{\text{cambio}}) \quad [32]$$

9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

- Sólo queda ver un método para saber que caso es aplicable (caso 1 o 2)
- El caso 1 ocurre siempre que es posible, porque es más estable
- Reordenando las ecuaciones para c_2 y c_{cambio} , se llega a:

Caso 1

$$u_{th} = \frac{v_0}{1 + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \varepsilon_p + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{q_2(c_2, T_h) - q_1(c_1, T_c)}{c_2 - c_1}} \quad [33]$$

Caso 2

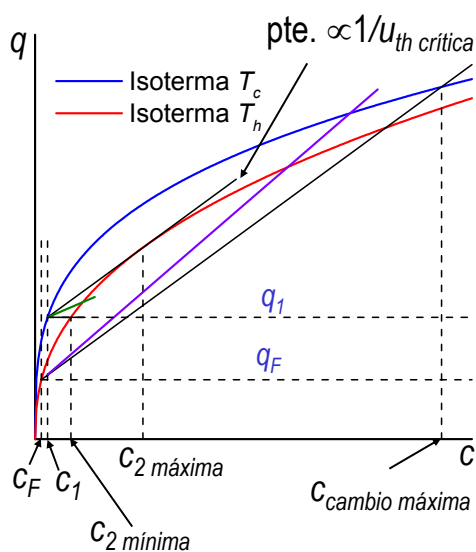
$$u_{th} = \frac{v_0}{1 + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \varepsilon_p + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \rho_p \frac{q_{\text{cambio}}(c_{\text{cambio}}, T_c) - q_F(c_F, T_h)}{c_{\text{cambio}} - c_F}} \quad [34]$$

$$u_{th} = \frac{v_0}{\text{cte.} + \text{cte.} (\Delta q / \Delta c)_{\text{solución}}} \quad [35]$$

Es la pendiente de la recta que une (c_1, q_1) con (c_2, q_2) para el caso 1, o que une (c_F, q_F) con $(c_{\text{cambio}}, q_{\text{cambio}})$ para el caso 2

9.2.2 Efecto de la temperatura en la dinámica del lecho

Efecto de la variación de u_{th}



Cálculo u_{th} crítica

$$\left(\frac{dq}{dc} \right)_{c_2, T_h} = \frac{q_2(c_2, T_h) - q_1(c_1, T_c)}{c_2 - c_1} \quad [36]$$

- Solución = c_2 máxima $\rightarrow u_{th}$ crítica

Criterio riguroso

- $u_{th} > u_{th}$ crítica $\Rightarrow$ caso 1 (c_2)
- $u_{th} < u_{th}$ crítica $\Rightarrow$ caso 2 (c_{cambio})

Criterio simplificado (no seguro)

- $u_{th} > u(c_1, T_c) \Rightarrow$ caso 1 (c_2)
- $u_{th} < u(c_1, T_c) \Rightarrow$ caso 2 (c_{cambio})

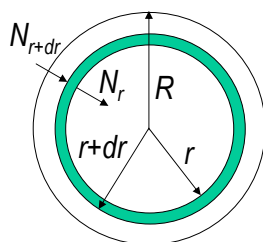
9.3 Modelo general de adsorción

- Para considerar el efecto de la resistencia, el modelo del sistema debe incluir parámetros cinéticos
- A mayor complejidad del modelo, mayor exactitud en la simulación de la dinámica real si las hipótesis son correctas
- Los modelos con base teórica, más adecuados
- Analizamos un modelo basado en las siguientes hipótesis:
 - Lecho isoterma
 - Partículas esféricas
 - D_{eff} engloba todos los mecanismos internos
 - Velocidad del fluido constante

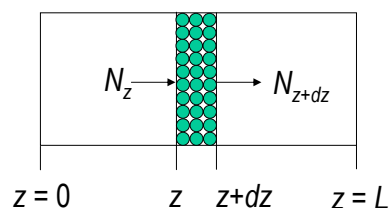
9.3 Modelo general de adsorción

- El modelo se obtiene a partir de los balances de materia en dos niveles:
 - Balance de materia en las partículas de adsorbente
 - Balance de materia en el fluido intersticial

Porción diferencial de partícula



Porción diferencial de lecho



9.3 Modelo general de adsorción

Balance en la porción diferencial de partícula

$$\left(\begin{array}{l} \text{Variación de } c \text{ y } q \\ \text{con el tiempo} \end{array} \right) = (\text{Entra} - \text{Sale})_{\text{difusión}}$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{eff}} \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad [37]$$

Condición inicial

Conc. adsorbato = carga inicial

$$q = q_{\text{inicial}} \quad \forall r$$

Condiciones de contorno

• Condición de simetría

$$r = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0$$

• Flujo continuo en la superficie

$$r = R \quad k_f (C - c^*) = \rho_p D_{\text{eff}} \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R}$$

9.3 Modelo general de adsorción

Balance en la porción diferencial de lecho

$$\left(\begin{array}{l} \text{Variación de } C \\ \text{con el tiempo en} \\ \text{el fluido intersticial} \end{array} \right) = (\text{Entra} - \text{Sale})_{\text{dispersión}} + (\text{Entra} - \text{Sale})_{\text{convección}} - \left(\begin{array}{l} \text{Adsorbido} \\ \text{por partículas} \end{array} \right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{axial}} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_o \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3}{R} \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} k_f (C - c^*) \quad [38]$$

Condición inicial

$$C = C_{\text{inicial}} \quad \forall z$$

Condiciones de contorno

$$z = 0 \quad -D_{\text{axial}} \frac{\partial C}{\partial z} = v_o (C_o - C_{z=0^+})$$

$$z = L \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

9.3.1 Modelos simplificados: Solución de Rosen

Suposiciones adicionales:

- Isoterma lineal
- $D_{axial} = 0$ (flujo pistón)
- Lecho largo ($\lambda > 50$)

$$\frac{C}{C_0}(z,t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{3\tau}{2\lambda} - 1}{2\sqrt{\frac{1+5\chi}{5\lambda}}} \right] \right\}$$

Definición números adimensionales

[39]

$$\lambda = \frac{3D_{eff}K_H(1-\varepsilon_L)z}{v_0\varepsilon_L R^2} \quad \chi = \frac{D_{eff}K_H}{k_f R} \quad K_H = \rho_p K$$

$$\tau = \frac{2D_{eff}}{R^2} \left(t - \frac{z}{v_0} \right)$$

Función error

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx$$

9.3.1 Modelos simplificados: Solución de Coper

Suposiciones adicionales:

- Isoterma irreversible
- $D_{axial} = 0$ (flujo pistón)
- Controla transporte externo

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} &= \exp(-\xi) & 0 \leq \tau \leq 1 \\ \frac{C}{C_0} &= \exp(\tau - \xi - 1) & 1 \leq \tau \leq 1 + \xi \\ \frac{C}{C_0} &= 1 & \tau \geq 1 + \xi \end{aligned}$$

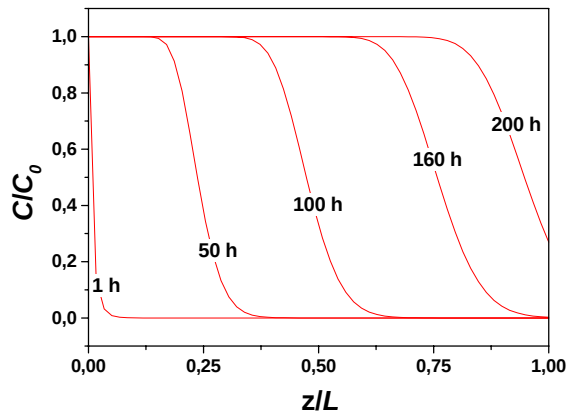
Definición números adimensionales

[40]

$$\tau = \frac{3k_f C_0}{\rho_p q_0 R} \left(t - \frac{z}{v_0} \right) \quad \xi = \frac{3k_f z(1-\varepsilon_L)}{v_0 \varepsilon_L R}$$

El perfil de concentración no cambia con el tiempo para $\tau < 1$, lo cual ocurre en mayor o menor medida en todos los lechos de adsorción

Evolución de los perfiles de concentración, solución de Rosen



Parámetros del modelo:

$$L = 2 \text{ m}$$

$$K_H = 50$$

$$v_0 = 0,2 \text{ mm/s}$$

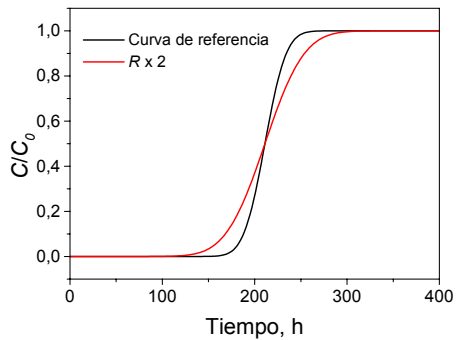
$$R = 0,5 \text{ mm}$$

$$k_f = 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$D_e = 8,33 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

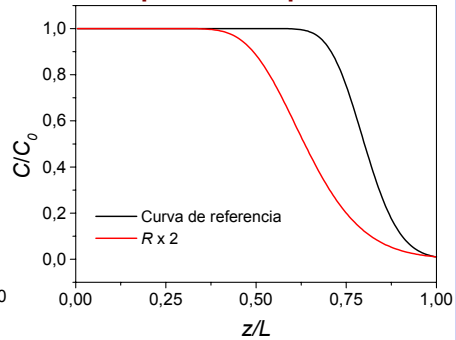
Efecto de R en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho

Curvas de rotura



- t_R disminuye
- Curva menos brusca

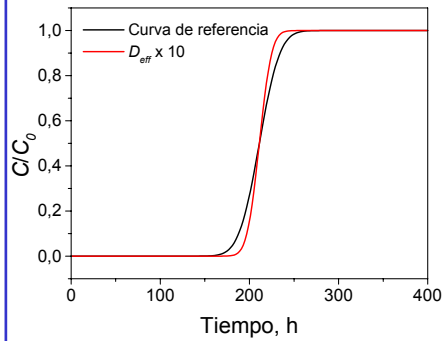
Perfiles para el tiempo de rotura



- Perfil menos brusco
- Empeora aprovechamiento

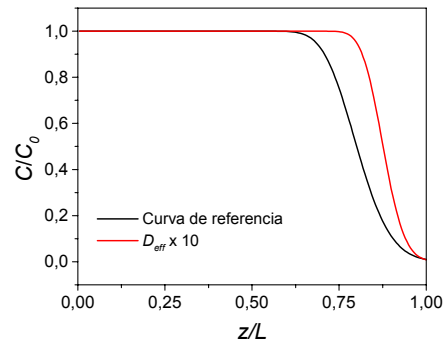
Efecto de D_{eff} en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho

Curvas de rotura



- t_R aumenta
- Curva más brusca

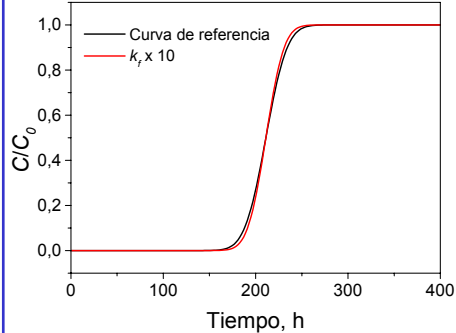
Perfiles para el tiempo de rotura



- Perfil más brusco
- Mejora aprovechamiento

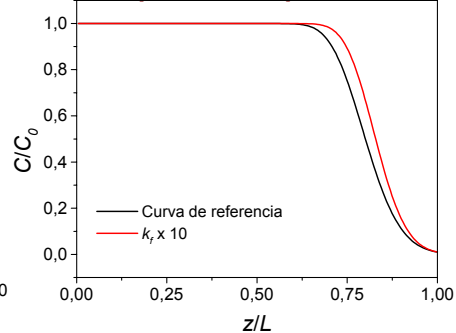
Efecto de k_f en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho

Curvas de rotura



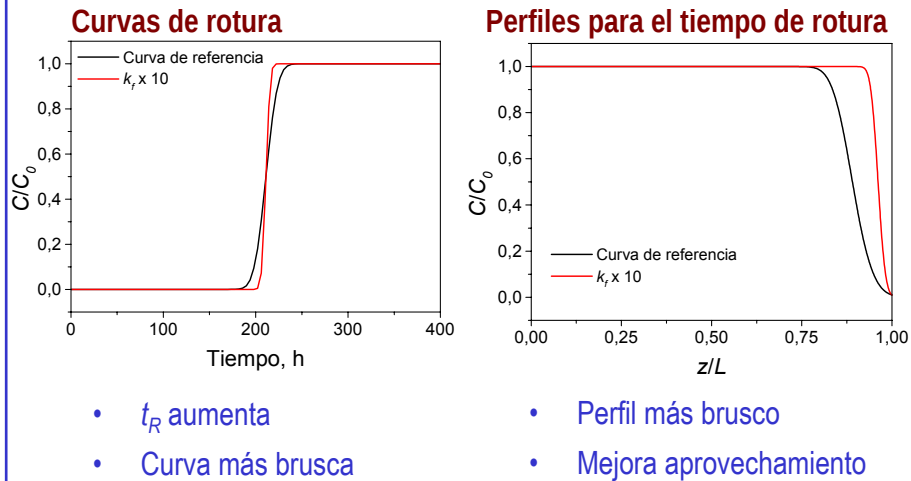
- t_R aumenta
- Curva más brusca

Perfiles para el tiempo de rotura

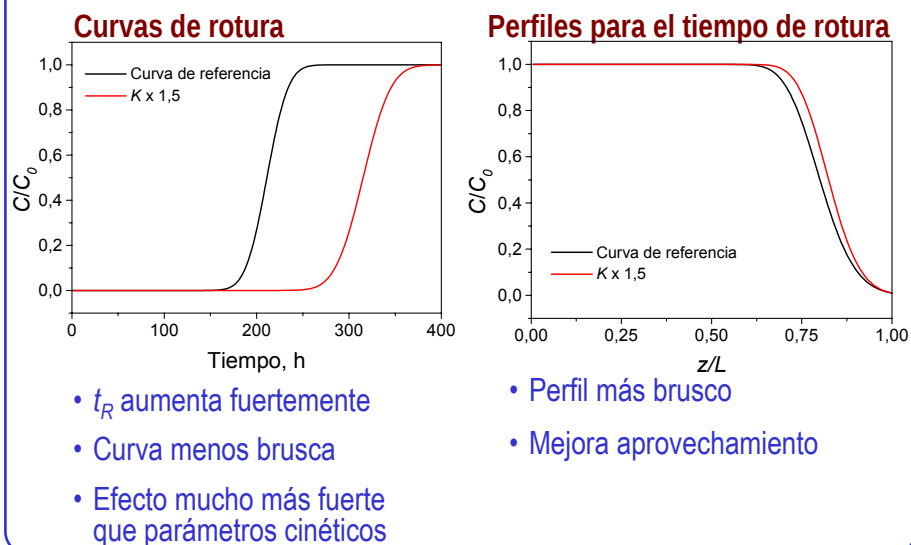


- Perfil más brusco
- Mejora aprovechamiento

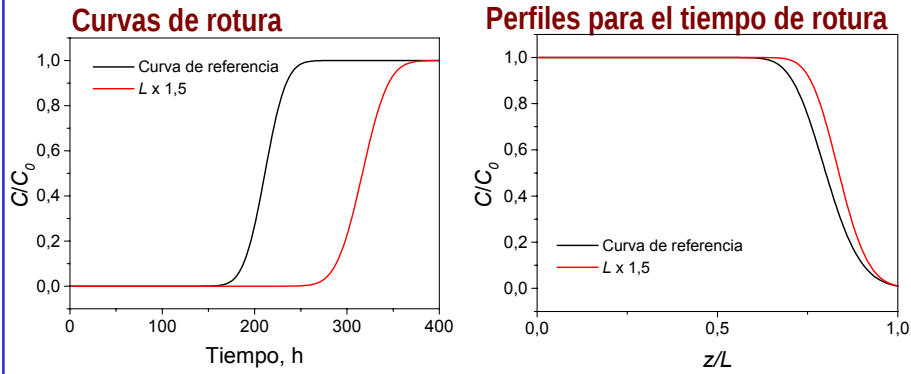
Efecto de k_f en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho ($D_{eff} \times 100$)



Efecto de K en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho

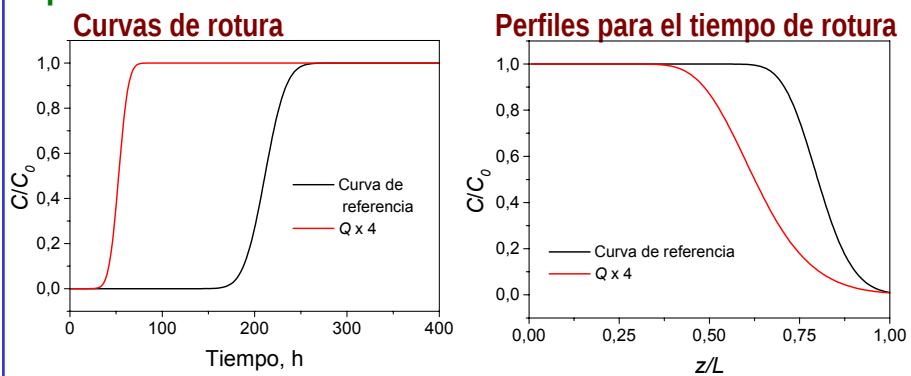


Efecto de L en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho



- Mismo efecto que K pero ligeramente más fuerte

Efecto de Q en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho



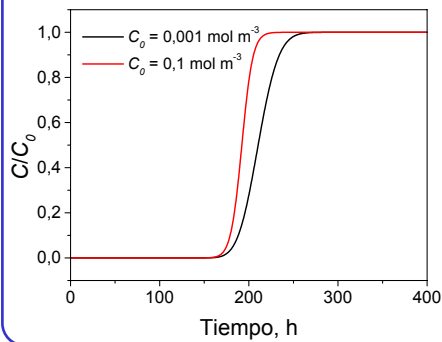
- t_R disminuye fuertemente
- Curva más brusca

- Perfil menos brusco
- Empeora aprovechamiento

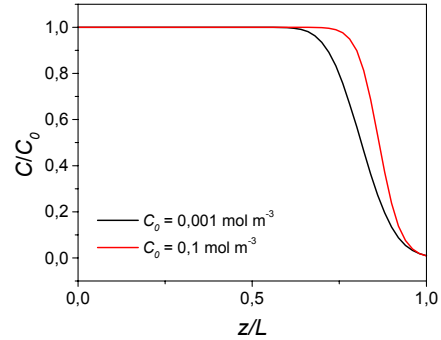
Efecto de C_0 en la curva de rotura y en el grado de aprovechamiento del lecho

- Con isoterma lineal, la concentración de entrada no tiene efecto ni en los perfiles ni en la curva de rotura
- Para estudiar el efecto de C_0 , integración numérica del modelo general con isoterma favorable

Curvas de rotura

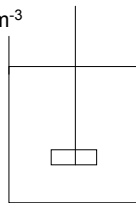


Perfiles para el tiempo de rotura



ADSORCIÓN EN TANQUE AGITADO

$t = 0$
 $V \text{ m}^3$
 $C_0 \text{ kg.m}^{-3}$
 $M \text{ kg}$



$t = t_f$
 $V \text{ m}^3$
 $C \text{ kg.m}^{-3}$
 $M \text{ kg}$
 $Q \text{ kg.kg}^{-1}$

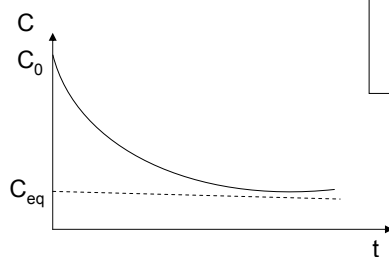
Balance de soluto

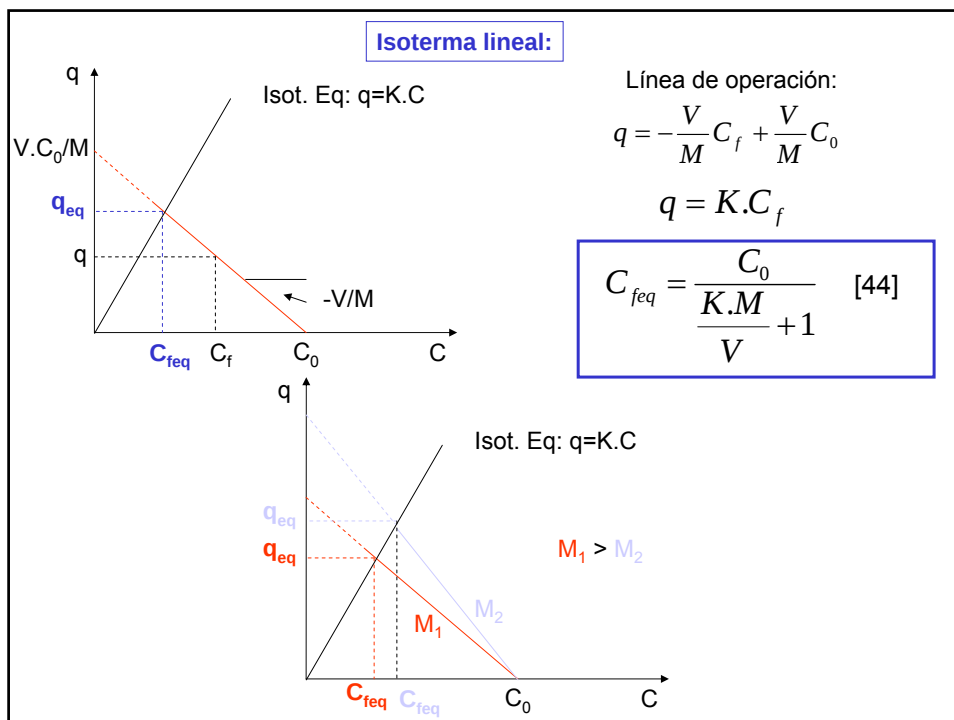
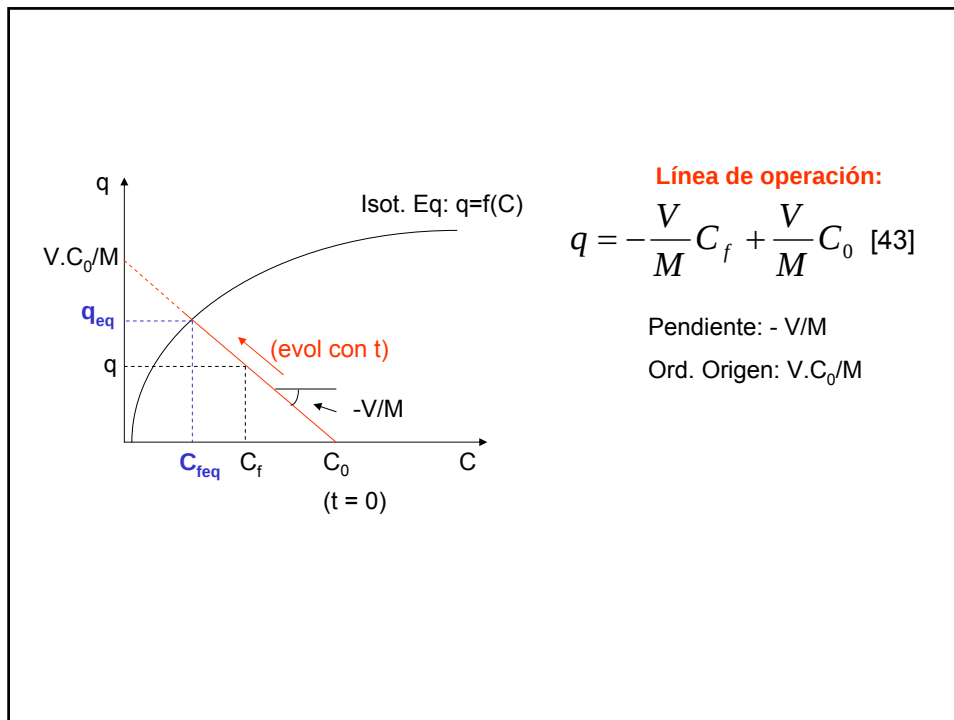
$$V.(C_0 - C_f) = M.q \quad [41]$$

En el equilibrio ($t \gg$):

$$V.(C_0 - C_{eq}) = M.q_{eq} \quad [42]$$

$$q_{eq} = f(C_{eq})$$





Isoterma de Langmuir

$$q = -\frac{V}{M} C_f + \frac{V}{M} C_0$$

$$q = \frac{q_{sat} \cdot K \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f}$$

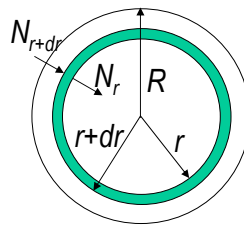
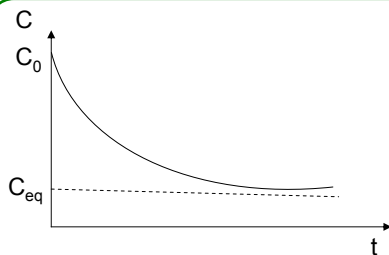
$$\frac{K \cdot V}{M} C_{feq}^2 + \left[q_{sat} \cdot K + \frac{V}{M} - \frac{K \cdot V}{M} \cdot C_0 \right] \cdot C_{feq} - \frac{V}{M} C_0 = 0 \quad [45]$$

Isoterma de Freundlich

$$q = K \cdot C_f^{1/n}$$

$$K \cdot C_{feq}^{1/n} + \frac{V}{M} C_{feq} - \frac{V}{M} C_0 = 0 \quad [46]$$

CINÉTICA EN LA ADSORCIÓN EN TANQUE AGITADO



Balance en la porción diferencial de partícula

(Variación de c y q con el tiempo) = (Entra - Sale)_{difusión}

$$\varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{eff} \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad [47]$$

Condiciones de contorno

• Condición de simetría

$$r = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0$$

• Flujo continuo en la superficie

$$r = R \quad k_f (C - c^*) = \rho_p D_{eff} \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R}$$

Condición inicial

Conc. adsorbato = carga inicial

$$q = q_{inicial} \quad \forall r$$

Control de la transferencia externa

$$N = k_f \cdot (C - c^*)$$

Para partículas esféricas de radio R:

$$\text{Superficie/Volumen sólido: } 4\pi R^2 / (4\pi R^3/3) = 3/R$$

$$-V \frac{dC}{dt} = k_f \cdot \frac{3M}{\rho_p \cdot R} (C - c^*) \quad [48]$$

$$q = \frac{V}{M} (C_0 - C)$$

$$q = f(c^*)$$