

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS  
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

---

# ADSORCION

DISCURSO

leído en el Acto de su recepción

por el

Excmo. Sr. D. Enrique Costa Novella

el día 26 de Junio de 1974

y

CONTESTACION

del

Excmo. Sr. D. Manuel Lora Tamayo



MADRID  
Domicilio de la Academia  
Valverde, 22 - Teléfono 221 25 29

**Depósito legal, M. 20.786.—1974**

**Suministros MOR, S. A. - Villaamil, 197 - Madrid**

**A D S O R C I O N**

**DISCURSO**

**DEL EXCMO. SR. D. ENRIQUE COSTA NOVELLA**

Excmo. Sr. Presidente  
Excmos. Sres. Académicos  
Señoras y Señores:

Una de las mayores satisfacciones de mi vida científica la tuve el pasado año, al comunicarme esta Real Academia de Ciencias que, reunida en Sesión Plenaria, había acordado *por unanimidad* mi nombramiento de Académico Numerario. Apenas terminados nueve largos años desempeñando cargos universitarios de la máxima responsabilidad con sus inevitables amarguras, retirado ya a la silenciosa y hermosa labor de mi Cátedra universitaria, vuestro gesto unánime no sólo suponía un gran honor para mí, sino que significaba también que a vuestra fina sensibilidad no había escapado mi total entrega a esas misiones universitarias que procuré desempeñar con mi mejor voluntad, y deseabais mostrarme vuestro afecto y simpatía. Por ello deben ser mis primeras palabras de sincero agradecimiento a todos los ilustres miembros de esta Real Academia por su deferencia.

\* \* \*

Debo ocupar en esta Academia la vacante producida por el fallecimiento del Profesor Excmo. Sr. D. José Baltá Elías, hombre bueno y universitario ejemplar, de quien tuve el privilegio de ser compañero de Claustro universitario y excelente amigo.

El Profesor Baltá inició su vida universitaria en su querida tierra catalana, licenciándose en Ciencias Físicas y en Ciencias Químicas, con Premio Extraordinario en las dos licenciaturas, en la Universidad de Barcelona. Más tarde, en la Universidad de Madrid, bajo la dirección del Profesor D. Blas Cabrera, realiza y presenta su Tesis Doctoral en Ciencias Físicas que también merece Premio Extraordinario. Empieza su labor docente en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona, en la que durante diez años es Profesor Auxiliar. Su Universidad le pensiona para que se desplace al "Etablissement Central du la Telegraphie Militaire" en París, donde trabaja con el Profesor Mesny, y nace la que habría de ser una de las vocaciones de su vida: las radiocomunicaciones.

En 1929 ingresa por oposición en el Servicio Meteorológico Nacional, siendo destinado al Observatorio de la Universidad de Barcelona. En 1933 obtiene el número uno en las oposiciones a Cátedras de Física teórica y experimental, ocupando la plaza de la Facultad de Ciencias de la Univer-

sidad de Salamanca, donde permanecería hasta 1941 en que por concurso de traslado pasa a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, para explicar la Cátedra de Electricidad y Magnetismo.

En el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, del que fue Consejero de Número, ocupó sucesivamente los siguientes cargos: Jefe de la Sección de Electricidad del Instituto "Alonso de Santa Cruz"; Jefe del Departamento de Física del Instituto "Torres Quevedo"; Director del Instituto de Física "Alonso de Santa Cruz"; Presidente de honor del Centro de Investigaciones Físicas "Torres Quevedo".

Durante sus cuarenta años de docencia publicó unos ochenta trabajos de investigación en sus campos de especialidad formando numerosos alumnos, muchos de los cuales ocuparon luego Cátedras universitarias y otros puestos relevantes.

Académico Correspondiente de la Real de Ciencias y Artes de Barcelona, ingresó en nuestra Academia en 1950, con un magnífico discurso titulado "Enigmas actuales planteados por la radiación cósmica", que fue contestado por el Profesor Excmo. Sr. D. José María Fernández Ladreda (q. e. p. d.).

Todos conocíais a D. José Baltá y sabéis bien que no incurro en hipébole al decir que fue querido, admirado y respetado por todos cuantos le conocieron. Fallecido de trágico accidente, siempre recordaremos con emoción a este entrañable amigo. Descanse en paz.

\* \* \*

He considerado que mi discurso de ingreso en esta Real Academia debía versar sobre algún tema en que pudiera ofrecer alguna contribución personal, por modesta que fuese.

Por ello me he decidido por el que titulo "Adsorción", una de las Operaciones Básicas de la Ingeniería Química, tan importante como operación de separación y tan prometedora en el contaminado mundo de nuestros días.

La falta de datos fundamentales sobre el fenómeno de adsorción, motiva que el diseño de las instalaciones donde desarrollar la operación, haya sido hasta ahora muy empírico y basado siempre en experimentación previa con los sistemas de que se trate.

Desde hace unos años nos venimos ocupando en la Cátedra de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense, del fenómeno indicado, tratando de obtener información básica sobre el mismo que permita aminorar el empirismo aludido. Lo que hoy me atrevo a presentaros es un resumen de la labor desarrollada hasta ahora y de los resultados alcanzados.

## 1. INTRODUCCION

Visualicemos un gas como un conjunto de muchas moléculas que se desplazan rectilíneamente al azar con velocidades variadas, chocando entre sí y cambiando, al hacerlo, sus velocidades y direcciones de desplazamiento. Suponiendo en su seno una cierta superficie, cuando cualquiera de las moléculas incida sobre la misma en una cierta dirección, podrán suceder dos cosas:

- Se produce un choque elástico, rebotando instantáneamente la molécula hacia el gas en una dirección que forma con la normal a la superficie un ángulo igual al que formaba la dirección de incidencia.
- La molécula queda ligada a la superficie, durante un tiempo variable, más o menos largo, tras el cual retorna al gas según una dirección que no guarda relación alguna con la de incidencia.

Casi siempre sucede la segunda circunstancia, dependiendo el tiempo de retención de las moléculas sobre la superficie de varios factores: Naturaleza de la superficie, su temperatura, localización de los impactos sobre ella, naturaleza de las moléculas, energía cinética de las mismas, etc.

Es evidente que si un cierto número de moléculas incide continuamente sobre una superficie, permaneciendo sobre la misma algún tiempo antes de retornar al gas, su concentración sobre ella será superior a la correspondiente al seno del gas. Este es el fenómeno conocido con el nombre de *adsorción* que se produce siempre que una superficie esté expuesta a un fluido. Aunque así definida la adsorción puede manifestarse sobre una superficie interfacial cualquiera, suele restringirse tal denominación a los casos en que el fenómeno explicado se produce entre una superficie sólida y un fluido, gas o líquido.

El intercambio calorífico entre las superficies sólidas y los gases, indispensable para posibilitar la vida sobre nuestro planeta, se basa en el fenómeno de adsorción, con pequeñísimos tiempos de retención de las moléculas del gas sobre las superficies sólidas.

Con tiempos de retención mayores, la adsorción encuentra importantes aplicaciones prácticas, como: separación y purificación de gases y líquidos (82); secado de los mismos (40), (94); recuperación de disolventes valiosos (5), (75); retención de productos activos de fisión que escapan de los elementos combustibles nucleares (1), (38), (55), (77), (83), (90);

obtención de vacíos ultraelevados (43), (84); análisis cromatográfico de gases, etc. En todos estos casos se pretende exclusivamente la eliminación temporal de moléculas de las fases fluidas, sin exigir de las mismas nada en particular, mientras permanecen adsorbidas.

Otras veces se requiere que las moléculas adsorbidas ejerzan mientras lo estén, alguna acción determinada. Así, en los procesos de teñido, al adsorberse las moléculas del colorante sobre las fibras, interesa no sólo que los tiempos de retención sean muy grandes, sino también que aquéllas absorban determinadas longitudes de onda, a ser posible sin alterarse, con el fin de tener la mayor uniformidad y permanencia del color.

En ocasiones se utilizan superficies especiales, capaces de adsorber determinadas moléculas, que deben reaccionar entre sí o con otras de la fase fluida, pero con tiempos de retención para aquéllas y sus productos de reacción, lo menores posibles. Los fenómenos de este género juegan importante papel no sólo en los procesos químicos industriales, sino también en procesos vitales como los enzimáticos, los asimilativos de las plantas verdes, etc.

Por último, los denominados sentidos químicos del hombre y de los animales, gusto y olfato, pueden considerarse fenómenos de adsorción de determinadas moléculas sobre la lengua y membrana pituitaria respectivamente, que producen las sensaciones correspondientes.

## 2. DINAMICA DE LA ADSORCION

La adsorción ha sido considerada desde muchos puntos de vista, reflejados en excelentes publicaciones recientes (4), (49), (57), (58), (59), (63), (64), (74), (80), (88), (91), pero últimamente de Boer (33) ha desarrollado un modelo dinámico de la misma que permite intuir el fenómeno con toda claridad.

En las páginas que siguen, nos ajustaremos en general al modelo de Boer, a fin de destacar las distintas etapas y características del fenómeno y poder delimitar el campo en que se ha desarrollado nuestra modesta contribución.

Puesto que, como se acaba de indicar, el fundamento de la adsorción es la permanencia temporal de las moléculas de una cierta sustancia sobre una determinada superficie, si se representa por  $n$  el número de aquellas que por unidad de tiempo inciden sobre la unidad de la última y por  $\tau$  el tiempo de retención de las moléculas por la superficie, podrá escribirse:

$$\sigma = n \cdot \tau \quad [1]$$

ecuación fundamental de la adsorción, en la que  $\sigma$  representa el número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie adsorbente.

### 2.1. NUMERO DE IMPACTOS MOLECULARES POR UNIDAD DE TIEMPO Y UNIDAD DE SUPERFICIE, $n$ .

Según la teoría cinética, en el equilibrio se cumplen las siguientes relaciones:

Velocidad media  $u_i$  de las moléculas de un determinado componente  $i$ :

$$\bar{u}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [2]$$

Concentración molecular  $n_i$  de las moléculas de un determinado componente  $i$ :

$$n_i = \frac{N}{V} = \frac{Np}{RT} \quad [3]$$

representando por  $N$  el número de Avogadro y por  $V$  el volumen molar.

Número de choques de las moléculas de un determinado componente  $i$  sobre una superficie estacionaria por unidad de tiempo y unidad de superficie, es decir,  $n$ :

$$n = \frac{1}{4} n_i \bar{u}_i \quad [4]$$

Por consiguiente, de [2], [3] y [4]:

$$n = \frac{1}{4} \frac{Np}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{Np}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad [5]$$

A 20° C la ecuación [2] indica que las velocidades medias de las moléculas de hidrógeno, de nitrógeno y de un compuesto orgánico de peso molecular 100 son, respectivamente, 1.761, 470 y 249 m/s, superiores las dos primeras y próxima la tercera a la velocidad del sonido (330 m/s).

A fin de poder calibrar mejor las magnitudes moleculares en general y más concretamente el número de impactos  $n$ , en la Tabla I se comparan algunas de aquéllas y éstas para el nitrógeno a 20° C y tres presiones diferentes.

TABLA I

*Algunas magnitudes moleculares y el número de impactos  $n$  para el nitrógeno a 20° C y tres presiones diferentes*

	t = 20° C		
	760 mm Hg	10 <sup>-3</sup> mm Hg	10 <sup>-8</sup> mm Hg
Recorrido libre medio $\bar{l}$	10 <sup>-5</sup> cm	7 cm	7 Km
Número medio de choques por molécula . . . . .	5 × 10 <sup>9</sup> /s	6.500/s	1 × 15 s
Densidad molecular, número moléculas/cm <sup>3</sup> . .	25 × 10 <sup>18</sup>	33 × 10 <sup>12</sup>	33 × 10 <sup>7</sup>
Número de impactos $n$ , núm. de moléculas que chocan por cm <sup>2</sup> y segundo . . . . .	2,9 × 10 <sup>23</sup>	3,9 × 10 <sup>17</sup>	3,9 × 10 <sup>12</sup>

Puede observarse que el número de impactos moleculares por unidad de tiempo y unidad de superficie  $n$ , es extremadamente elevado, aún a las presiones más reducidas, debido a las considerables velocidades medias de las moléculas, por lo que, de acuerdo con la ecuación [1], debe establecerse

un equilibrio de adsorción prácticamente de modo instantáneo. Si en los casos reales ésto no fuera así, habría que atribuirlo a los fenómenos de transporte: o bien la transferencia de las moléculas desde el seno del gas a la parte más externa de la superficie, o bien la difusión de aquéllas a través de los poros del sólido, para llegar a las superficies internas de los mismos, menos accesibles, serán la causa del retraso.

## 2.2. TIEMPOS DE RETENCION DE LAS MOLECULAS SOBRE LAS SUPERFICIES, $\tau$

Mediante experimentos de reflexión molecular y de intercambio calorífico entre las moléculas de un fluido y las superficies sólidas, puede apreciarse si aquéllas son retenidas por éstas.

Los experimentos de reflexión molecular se basan en la onda material atribuible a todo haz de moléculas incidente sobre una superficie ( $\lambda = h/mv$ ), y paralelamente a la reflexión luminosa, la molecular sólo se producirá si se dispone de superficies especulares, tales que la proyección de la profundidad de sus irregularidades sobre el haz incidente es inferior a la longitud de onda que corresponda. Dado el orden de magnitud de las longitudes de onda de las moléculas, hasta las superficies metálicas mejor pulidas resultan inadecuadas para la reflexión de éstas. Sólo los planos de exfoliación de los cristales, por ejemplo, de los haluros alcalinos, constituyen superficies especulares adecuadas.

Experimentalmente se encontró reflexión al dirigir haces de hidrógeno molecular, hidrógeno atómico o helio sobre los planos de exfoliación del cloruro sódico o del fluoruro de litio. Prácticamente no se observó reflexión con gases más pesados como neón, oxígeno o argón. Taylor (85) realizó cuidadosos experimentos de reflexión con haces de litio, potasio y cesio dirigidos sobre los planos de exfoliación indicados con variados ángulos de incidencia, sin advertir el menor indicio de reflexión. Parece, pues, que moléculas y átomos son retenidos durante más o menos tiempo sobre las superficies antes de retornar a la fase fluida en direcciones sin relación alguna con las de incidencia, concordantes con las previstas por la ley de Knudsen (33), según la cual el número de moléculas emergentes de las superficies en una cierta dirección es proporcional al coseno del ángulo que la misma forma con las normales a aquéllas.

Los experimentos de intercambio calorífico entre las moléculas de los fluidos y las superficies sólidas, se fundan en que si la temperatura de aquéllas es  $T_1$  y  $T_2$  la temperatura de la superficie sobre la que inciden, sólo habrá intercambio calorífico si el tiempo de contacto entre unas y otras es suficiente. En el caso de la reflexión especular tal intercambio es nulo y en cambio éste será prácticamente total cuando el tiempo de retención de las moléculas sobre la superficie sea al menos cien veces

superior a los períodos de vibración de las moléculas superficiales. Para tiempos de retención menores el intercambio de calor será parcial. Knudsen (33) ha definido un *coeficiente de acomodación*:

$$a = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1} \quad [6]$$

en el que  $T_1$  representa la temperatura del gas,  $T_2$  la temperatura de la superficie y  $T'_2$  la temperatura de las moléculas de gas que emergen de la superficie. Se comprende que el coeficiente  $a$  oscilará entre cero ( $T'_2 = T_1$ ), para la reflexión especular y uno ( $T'_2 = T_2$ ), para tiempos de retención superiores a cien veces los de vibración de las moléculas superficiales.

Experimentalmente se ha comprobado que el coeficiente de acomodación aumenta con la rugosidad de la superficie y con el descenso de temperatura en el caso de moléculas que se adsorben; para moléculas que se reflejan, como las de helio, al descender la temperatura lo hace también  $a$ .

### 2.2.1. Medida de $\tau$ .

Holst y Clausing (52) intentaron la medida directa del tiempo de retención  $\tau$ , haciendo incidir un *rayo* molecular sobre una placa que giraba a gran velocidad. Si las moléculas eran retenidas por la misma, se desplazarían una cierta distancia con ella antes de retornar al gas. Si las moléculas que escapaban de la placa pudieran condensarse sobre una superficie estacionaria a muy baja temperatura, el centro de la "mancha" de moléculas condensadas (puesto que retornarían al fluido en todas direcciones) no coincidiría con el diafragma que dejó pasar el rayo molecular incidente. Midiendo la distancia entre uno y otro y haciendo una corrección por el componente de velocidad de las moléculas debido a la rotación de la placa, podría evaluarse  $\tau$ . La delicadeza de la técnica experimental sólo permitió apreciar que  $\tau$  tenía un valor finito entre  $10^{-6}$  y  $10^{-12}$  segundos, pero no su medida precisa.

Poco después Clausing (25) desarrolló un método para la medida indirecta de  $\tau$ , que se basa en la estimación de la velocidad con que las moléculas de un gas pasan a través de estrechos capilares en condiciones de presión tan reducida que quedan descartadas las colisiones de las moléculas del gas entre sí.

Al atravesar el capilar las moléculas chocan con sus paredes, sobre las que quedan retenidas un tiempo medio  $\tau$ , retornando a continuación al gas sin dirección preferente y de acuerdo con la indicada ley del coseno de Knudsen, es decir, tanto avanzando como retrocediendo a lo largo del capilar. El tiempo medio  $\bar{t}$ , que una molécula necesita para atravesar un capilar de longitud  $l$  y diámetro  $d$  pudo expresarse en principio así:

$$\bar{t} = \frac{l^2}{2 d \bar{u}} + \frac{l^2 \tau}{2 d^2} \quad [7]$$

representando el primer sumando el retraso debido al retorno de las moléculas desde las paredes al gas, de acuerdo con la ley del coseno, y el segundo sumando, que implica el tiempo  $\tau$ , el retraso debido a la retención.

Más adelante, cuando se trate de la posible migración superficial de las moléculas, se deducirá la ecuación [7] introduciendo la corrección que corresponde para tener en cuenta tal efecto.

En sus experimentos con argón en capilares de vidrio, Clausing obtuvo los valores  $\tau = 3,1 \times 10^{-5}$  s. a  $90^\circ$  K y  $\tau = 75 \times 10^{-5}$  s. a  $78^\circ$  K. Con nitrógeno y vidrio dedujo tiempos de retención del mismo orden de magnitud y con neon y vidrio a  $90^\circ$  K resultó  $\tau < 2 \times 10^{-7}$  s.

### 2.2.2. Influencia de la temperatura sobre $\tau$ . Calor de adsorción.

Los datos experimentales de Clausing confirman la influencia de la temperatura sobre el tiempo de retención, prevista teóricamente por Frenkel en 1924 (33) mediante la ecuación:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad [8]$$

representando  $\tau_0$  el período de vibración de las moléculas adsorbidas perpendicularmente a la superficie, y  $Q$  el *calor de adsorción*, es decir, el calor liberado al pasar las moléculas del estado gaseoso al adsorbido, igual a la energía que deberán acumular las mismas antes de poder separarse de la superficie y volver al fluido.

De los datos de Clausing sobre el sistema argon-vidrio y la ecuación [8], se deducen:

$$\begin{aligned} \tau_0 &= 1,7 \times 10^{-14} \text{ s} \\ Q &= 3.800 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Los resultados de Johnson y Vick (33) que experimentaron con oxígeno y wolframio a elevadas temperaturas fueron  $\tau = 0,36$  s. a  $2.548^\circ$  K y  $\tau = 3,49$  s. a  $2.362^\circ$  K. De ellas y la ecuación [8], se deduce:

$$\begin{aligned} \tau_0 &= 8 \times 10^{-14} \text{ s} \\ Q &= 147.000 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Así, pues,  $\tau_0$  es de un orden de magnitud de  $10^{-14}$  s. análogo al período de vibración de las moléculas o átomos de la superficie adsorbente, aunque no haya ninguna relación entre ambos períodos.

### 2.2.3. *Tiempo de adsorción. Adsorción física y adsorción química.*

De la ecuación [8], y los resultados experimentales indicados, se deduce que el factor controlante del valor de  $\tau$  es  $Q$ , o sea que para valores pequeños del calor de adsorción  $Q$ ,  $\tau$  es pequeño y para valores elevados de  $Q$ ,  $\tau$  es elevado. Por consiguiente, el tiempo de retención  $\tau$  lo denominaremos en lo sucesivo *tiempo de adsorción*.

No existen fuerzas de adsorción especiales; las fuerzas que determinan la retención más o menos larga de las moléculas de un fluido sobre la superficie de un sólido, son las normales de cohesión en sólidos y líquidos y las responsables de que los gases reales se desvíen del comportamiento ideal. Si al actuar estas fuerzas intermoleculares entre las moléculas del fluido y las moléculas o átomos superficiales, se mantiene la individualidad de unas y otras, la *adsorción* se denomina *física*. Si, por el contrario, al producirse la adsorción, las moléculas del fluido íntegras o desdobladas en átomos o radicales, intercambian o comparten electrones con las moléculas o átomos superficiales, la *adsorción* recibe el nombre de *química*.

El calor de adsorción es solamente de algunas kcal/mol, unas 20 kcal/mol como máximo, en el caso de la adsorción física, debida a los distintos tipos de fuerzas de van der Waals. Como quiera que estas mismas fuerzas son las implicadas en los procesos de licuefacción de gases, la facilidad de adsorberse o licuarse de los distintos gases es similar; así, el hidrógeno, helio, neón, nitrógeno, oxígeno, argon, difíciles de licuar, también serán difíciles de adsorber.

En los casos de adsorción química, debida a las fuerzas de enlace iónico o covalente, el calor de adsorción será mucho más elevado; por ejemplo, en el caso del citado sistema oxígeno-wolframio 147 kcal/mol.

El valor exacto del período de vibración normal de las moléculas adsorbidas  $\tau_0$  de la ecuación [8], depende de la pérdida de entropía con la adsorción. Siempre que una molécula al adsorberse pierda un grado de libertad de translación, conservando, sin embargo, todos sus grados de libertad de rotación y vibración interna puede demostrarse que  $\tau_0 = h/kT$ , lo que supone un valor  $\tau_0 = 1,6 \times 10^{-13}$  segundos a la temperatura ambiente. Aunque el valor de  $\tau_0$  variará de no cumplirse las premisas indicadas, mediante la ecuación [8] y un valor constante  $\tau_0 = 10^{-13}$  segundos, se han calculado los tiempos de retención o adsorción, a temperatura ambiente, que corresponden a distintos valores del calor de adsorción  $Q$ , Tabla II.

Se observa que para el mínimo calor de adsorción reseñado, 100 cal/mol, el tiempo de adsorción es del orden de magnitud de  $\tau_0$ ; para 1,5 y 3,5-4 kcal/mol, órdenes de magnitud de los calores de adsorción del hidrógeno y del argon, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, etc., respectivamente, sobre diversas superficies, los tiempos de adsorción se hacen 10 y 1.000

veces mayores, aumentando éstos todavía mucho más a temperaturas más bajas. Los calores de adsorción entre 10 y 15 kcal/mol corresponden ya a los de muchos compuestos orgánicos sobre adsorbentes industriales, siendo los tiempos de adsorción que les corresponden similares a los de los gases ligeros indicados a las temperaturas del aire líquido. Todas las cifras hasta ahora comentadas corresponden a la adsorción física sobre las partes más activas de las superficies adsorbentes, pudiendo reducirse a sus dos tercios o mitad sobre las partes menos activas de las mismas.

TABLA II

*Tiempos de adsorción  $\tau$ , que corresponden a distintos valores del calor de adsorción  $Q$ , a temperatura ambiente*

Q, kcal/mol	$\tau$ , segundos
0,1	$1,2 \times 10^{-13}$
1,5	$1,3 \times 10^{-12}$
3,5	$4,0 \times 10^{-11}$
4,0	$1,0 \times 10^{-10}$
10,0	$3,2 \times 10^{-6}$
15,0	$1,8 \times 10^{-2}$
20,0	$1,0 \times 10^2$
25,0	$6,0 \times 10^5$ (~ 1 semana)
30,0	$4,0 \times 10^9$ (más de 1 siglo)
40,0	$1,0 \times 10^{17}$
147,0	$\sim 10^{95}$ (~ $10^{85}$ siglos)

Para valores de  $Q$ , superiores a 20 kcal/mol, la adsorción ya es química, y sus tiempos de retención muy dilatados, creciendo rápidamente con  $Q$ , como puede apreciarse en la Tabla. Así, en el caso ya citado del sistema oxígeno-wolframio, con un calor de adsorción de 147 kcal/mol, el tiempo de adsorción es de tal magnitud que resulta indiferente expresarlo en segundos o siglos.

En 1934 Lennard-Jones y otros autores (62) admitieron que las interacciones entre las moléculas de adsorbato y los átomos superficiales del adsorbente se ajustan a una función de Morse, para cuya curva representativa, figura 1, Devonshire (34) dedujo por mecánica cuántica la expresión:

$$\Phi = We^{-2x(z-b)} - 2We^{-x(z-b)} \quad [9]$$

en la que  $W$  representa el potencial del sistema en su estado de mínima energía, en cuyo momento la distancia entre molécula de adsorbato y átomo superficial es  $z = b$ . El tipo de adsorción que se deriva de esta interacción es la física con evolución de un calor de adsorción moderado.

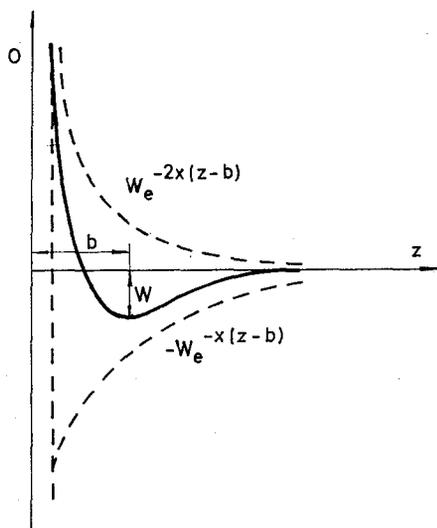


Figura 1.—Curva de energía potencial para la adsorción física.

Si la molécula de adsorbato también puede ser adsorbida químicamente por la superficie, la curva energía potencial-distancia entre ambos, además de presentar el mínimo poco pronunciado correspondiente a la adsorción física, en la figura 1, presenta otro mínimo más pronunciado indicativo de la quimiadsorción.

Siguiendo a Hayward y Trapnell (46), en la figura 2, se representa una curva de este género, correspondiente a la adsorción disociativa de una molécula diatómica  $X_2$ . Tanto en los esquemas a) como b), la curva 1 representa la energía potencial de la molécula  $X_2$ , cuando operan exclusivamente las fuerzas de van der Waals, mientras que la curva 2 corresponde a la interacción de los dos átomos  $X$  con la superficie, siendo la distancia entre ellos la misma que para la curva 1.

Así, para cualquier configuración particular de los dos núcleos de los átomos  $X$  con respecto a la superficie, hay dos modos de disponerse los electrones de enlace, uno en que determinan el enlace de los dos átomos  $X$  para formar la molécula, con sólo una pequeña interacción del tipo van der Waals con la superficie, y el otro, con formación de enlaces con los átomos superficiales y repulsión entre los dos átomos  $X$ . Las dos circunstancias se representan en el esquema c) de la figura 2.

En el punto A en que se cruzan las dos curvas potenciales 1 y 2 de los esquemas a) y b), parece darse el hecho de que para la configuración particular de los núcleos que corresponde, hay dos estados electrónicos

del sistema con igual energía. Normalmente no se da tal circunstancia, desdoblándose los dos niveles energéticos como se indica, con las moléculas  $X_2$  que se aproximan a la superficie siguiendo la curva inferior de trazo grueso. A la derecha del punto A, la separación internuclear de equilibrio es muy similar a la que corresponde a la molécula inalterada  $X_2$ , mientras que a la izquierda de A la separación aumenta y puede llegar a ser infinita. Si la segunda curva cruza a la primera cuando las fuerzas de van der Waals son todavía atractivas, como en a), no existe energía de activación para la quimiadsorción, pero si cuando tal cosa suceda dichas fuerzas son ya repulsivas como en b), existirá una energía de activación E para la adsorción química. Esta explicación ha sido comentada por Wolkenstein (95).

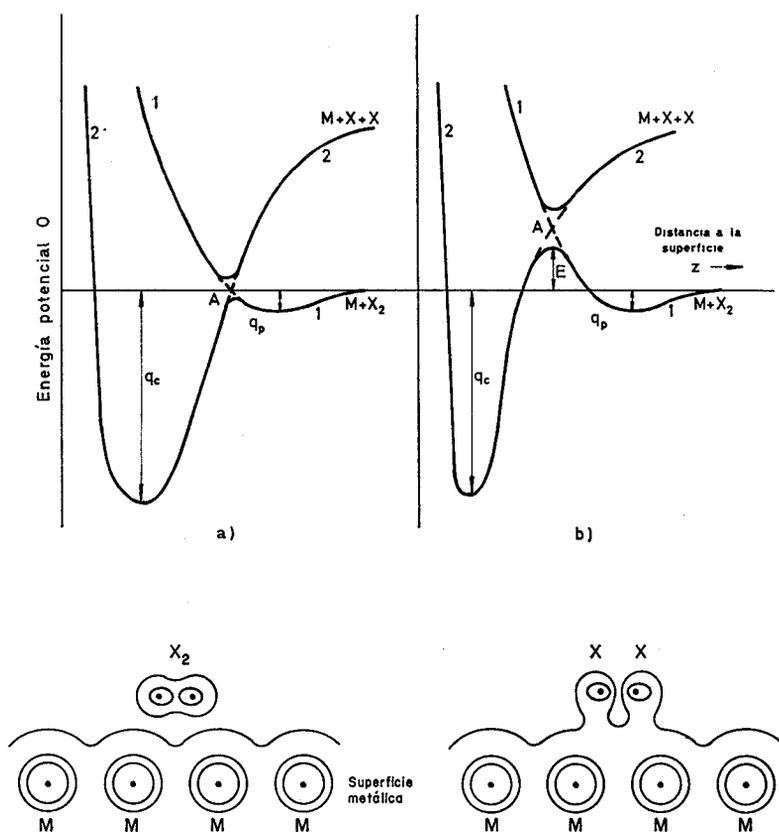


Figura 2.—Curvas de energía potencial y posibles estados electrónicos para la adsorción física y la quimiadsorción.

No es de prever energía de activación en el caso de la adsorción de átomos, pues se requerirá escasa reordenación electrónica en los mismos antes de formarse el enlace de adsorción con la superficie. Naturalmente cuanto antecede supone que ya existen valencias libres en los átomos superficiales, como suele ocurrir con los metales de transición, en cuyo caso la adsorción se reduce realmente a la combinación de dos radicales libres. Si hubiera que promocionar electrones de los átomos superficiales a más altos niveles energéticos, también en este caso se requeriría energía de activación.

Para moléculas que no se disocian al adsorberse, el fenómeno puede ser también activado, ya que los electrones de la molécula tendrán que reordenarse antes de que pueda producirse su enlace con la superficie. Así, en el caso del CO, la curva 1 de la figura 2, correspondería a la molécula del CO, con sus distintos estados de hibridación, mientras que la

curva 2 correspondería a la molécula en su forma  $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ .

El caso más sencillo de quimiadsorción es aquel en que las moléculas de adsorbato, incidentes sobre la superficie, o son quimiadsorbidas o reflejadas. Sin embargo, la existencia de estados de enlace intermedios complica tal cuadro, puesto que los átomos o moléculas pueden permanecer en tales estados durante tiempos apreciables y migrar sobre la superficie antes de ser quimiadsorbidos o desorbidos.

Las moléculas adsorbidas físicamente, según el esquema b) de la figura 2, es poco probable pasen a quedar quimiadsorbidas. Suponiendo que sus vibraciones energéticas puedan conducir las a la desorción o a la quimiadsorción, será más probable suceda lo primero antes de que adquieran suficiente energía para sobrepasar la barrera de potencial. Una molécula físicamente adsorbida solamente puede llegar a estarlo químicamente si su oscilación energética en una sola vibración térmica supera la energía de activación  $E$ , o si el factor de probabilidad para que las moléculas con mayor energía que la de adsorción  $Q$ , sean desorbidas es pequeño. Normalmente,  $E$  es bastante mayor que la energía implícita en una de las vibraciones térmicas y el factor de probabilidad para la desorción de las moléculas con mayor energía que  $Q$ , es la unidad; por tanto, las moléculas sólo pueden pasar a estar químicamente adsorbidas directamente desde la fase gaseosa.

En el caso del esquema a) de la figura 2, la situación es inversa y las moléculas adsorbidas físicamente sólo podrán desorberse si el factor de probabilidad para la adsorción química es pequeño. Por tanto, en los casos de ausencia de energía de activación, la adsorción física puede resultar muy importante como precursora de la química.

### 2.3. NUMERO DE MOLECULAS ADSORBIDAS POR UNIDAD DE SUPERFICIE, $\sigma$

En la Tabla III se indican los valores de las magnitudes,  $n$ ,  $\tau$  y  $\sigma$ , calculados mediante las ecuaciones [5], [8] y [1], para el hidrógeno, nitrógeno (y el grupo, argon, monóxido de carbono y oxígeno, de peso molecular muy similar) y un compuesto orgánico (de peso molecular 100), para tres presiones y dos temperaturas.

De la Tabla I se deduce que la densidad molecular de un gas a 20° C y 760 mm de Hg es (25) ( $10^{18}$ ) moléculas/cm<sup>3</sup>. La potencia 2/3 de esta densidad, es decir,  $8,6 \times 10^{12}$ , representará muy aproximadamente el número de moléculas por centímetro cuadrado que corresponderá a una superficie plana en el seno del gas, en las condiciones indicadas de presión y temperatura. Por consiguiente, todos los valores de  $\sigma$  del orden de  $10^{12}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, o inferiores representan densidades moleculares superficiales despreciables en el fenómeno de adsorción.

Así, pues, de la Tabla III, se deduce que la adsorción del hidrógeno sólo tiene importancia a 760 mm de Hg y 90° K (temperatura del aire líquido en condiciones ordinarias), en cuyas condiciones viene a estar cubierta por las moléculas adsorbidas un 80 por 100 de la superficie. En el caso del nitrógeno y gases de peso molecular similar, la adsorción a 760 mm Hg y 290° K sólo representa un escaso porcentaje de superficie cubierta. A las tres presiones que se contemplan y 90° K la superficie está completamente cubierta. Puede apreciarse también que la adsorción de las moléculas orgánicas de peso molecular 100 es significativa incluso en las condiciones más adversas indicadas, 0,1 mm Hg y 290° K, en que la superficie está prácticamente cubierta en su totalidad.

En cualquier equilibrio de adsorción el número de moléculas que incide sobre la superficie para ser adsorbidas iguala al de moléculas que se liberan de su ligazón con aquélla para volver a la fase gaseosa. Por consiguiente, refiriéndonos a la unidad de superficie y teniendo en cuenta las ecuaciones [1] y [8], dicho número será:

$$n = \frac{\sigma}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \sigma e^{-\frac{Q}{RT}} \text{ moléculas/} \quad [10]$$

(superficie) (tiempo)

Si de todas las moléculas que inciden sobre la superficie, son adsorbidas solamente parte de ellas, y una cierta fracción de las mismas,  $\alpha$ , son reflejadas, la ecuación [1] deberá corregirse así:

$$\sigma = n(1 - \alpha) \tau \quad [11]$$

TABLA III

Número de moléculas de hidrógeno, nitrógeno y orgánicas de peso molecular 100, adsorbidas por  $\text{cm}^2$  a tres presiones (760, 1 y 0,1 mm de Hg) y dos temperaturas (290 y 90° K)

Presión mm Hg	Tempera- tura °K	Hidrógeno $M = 2$ $Q = 1,5 \text{ kcal/mol}$	Nitrógeno $M = 28$ $Q = 4 \text{ kcal/mol}$	Compuesto orgánico $M = 100$ $Q \sim 12,5 \text{ kcal/mol}$
		(n)      (τ)      =      σ	(n)      (τ)      =      σ	(n)      (τ)      =      σ
760	290	$(1,1 \times 10^{24})$ $(1,3 \times 10^{-12}) = 1,4 \times 10^{12}$	$(3 \times 10^{23})$ $(10^{-10}) = 3 \times 10^{13}$	$(1,5 \times 10^{23})$ $(2,3 \times 10^{-4}) = 3,6 \times 10^{19}$
	90	$(2,0 \times 10^{24})$ $(4,2 \times 10^{-10}) = 8,3 \times 10^{14}$	$(5,3 \times 10^{22})$ $(4,4 \times 10^{-4}) = 2,3 \times 10^{20}$	$(2,8 \times 10^{23})$ $(1,4 \times 10^{17}) = 3,9 \times 10^{40}$
1	290	$(1,4 \times 10^{21})$ $(1,3 \times 10^{-12}) = 1,8 \times 10^9$	$(3,9 \times 10^{20})$ $(10^{-10}) = 3,9 \times 10^{10}$	$(2 \times 10^{20})$ $(2,3 \times 10^{-4}) = 4,6 \times 10^{16}$
	90	$(2,6 \times 10^{21})$ $(4,2 \times 10^{-10}) = 1,1 \times 10^{12}$	$(7,0 \times 10^{20})$ $(4,4 \times 10^{-4}) = 3,1 \times 10^{17}$	$(3,7 \times 10^{20})$ $(1,4 \times 10^{17}) = 5,2 \times 10^{37}$
0,1	290	$(1,4 \times 10^{20})$ $(1,3 \times 10^{-12}) = 1,8 \times 10^8$	$(3,9 \times 10^{19})$ $(10^{-10}) = 3,9 \times 10^9$	$(2 \times 10^{19})$ $(2,3 \times 10^{-4}) = 4,6 \times 10^{15}$
	90	$(2,6 \times 10^{20})$ $(4,2 \times 10^{-10}) = 1,1 \times 10^{11}$	$(7 \times 10^{19})$ $(4,4 \times 10^{-4}) = 3,1 \times 10^{16}$	$(3,7 \times 10^{19})$ $(1,4 \times 10^{17}) = 5,2 \times 10^{36}$

pudiendo atribuirse el factor  $(1 - \alpha)$  tanto al número de moléculas que inciden y son adsorbidas (igual como se ha dicho, al número de las que retornan al gas), como al tiempo de adsorción.

Sustituyendo en la ecuación [1] los valores de  $n$  [5] y  $\tau$  [8], se tiene:

$$\sigma = \frac{Np}{\sqrt{2\pi MRT}} \tau_0 e^{Q/RT} = \frac{k_0 p}{\sqrt{T}} e^{Q/RT} \quad [12]$$

siendo:

$$k_0 = \frac{N \tau_0}{\sqrt{2\pi MR}} \quad [13]$$

constante para la adsorción de un soluto determinado sobre la superficie de un cierto adsorbente.

Si se considera el equilibrio de adsorción a temperatura constante, de [12] se deduce:

$$\sigma = K_1 p \quad [14]$$

isoterma de adsorción que indica la proporcionalidad directa entre  $\sigma$  y  $p$ . Esta isoterma de equilibrio, la de más sencilla expresión posible, solamente es válida cuando las moléculas adsorbidas no se influyen entre sí, por ejemplo, cuando la porción de superficie cubierta es como máximo del 1 por 100, y cuando la energía de adsorción  $Q$  es la misma para todas las moléculas, circunstancia difícil si las superficies son heterogéneas. En el caso de un soluto que forma parte de una disolución líquida, la concentración del mismo sustituye a la presión en la ecuación [14].

Considerando el equilibrio de adsorción a presión constante de [12], se deduce:

$$\sigma = K_2 \frac{e^{Q/RT}}{\sqrt{T}} \quad [15]$$

isóbara de adsorción en la que la influencia del denominador  $\sqrt{T}$  es prácticamente despreciable frente a la de la exponencial; por tanto, a presión constante  $\sigma$  decrece exponencialmente con el aumento de temperatura. Si este descenso se interrumpe y volviera a crecer  $\sigma$ , significaría que la naturaleza de la adsorción pasaba de ser física a química.

Si se considerase el equilibrio de adsorción, para un número de moléculas adsorbidas constante, de [12] se deduce:

$$p = K_3 \sqrt{T} e^{-Q/RT} \quad [16]$$

isóstera de adsorción, de la que, si se desprecia la influencia de  $\sqrt{T}$ , se deriva:

$$\ln p = -Q/RT + K_4 \quad [17]$$

## 2.4. ISOTERMAS DE ADSORCION

### 2.4.1. Adsorción unimolecular: Isoterma de Langmuir.

Se acaba de ver que la expresión más simple de una isoterma de adsorción [14], sólo es aplicable si se cumplen las dos condiciones restrictivas indicadas. Evidentemente un modo de incumplirse la primera, estribará en que sean las moléculas ya adsorbidas las que reciban el impacto de las que se dirigen a la superficie adsorbente desde la fase gaseosa, posibilidad que aumentará con el número de moléculas adsorbidas. Puede aceptarse que, en muchos casos, las moléculas del gas que chocan con las ya adsorbidas, rebotan elásticamente o quedan ligadas sobre las mismas durante tiempos tan breves que prácticamente no contribuyen a la adsorción. Esta fue la hipótesis de Langmuir en 1916 (61), quien, por tanto, supuso como límite de adsorción, la formación de una capa unimolecular de moléculas adsorbidas estrechamente empaquetadas, con iguales calores de adsorción para todas ellas.

Con las ideas de Langmuir, si se representa por  $\sigma_0$  moléculas/cm<sup>2</sup>, el número de las necesarias para completar la capa unimolecular, de las  $n$  moléculas que inciden por centímetro cuadrado y por segundo sobre la superficie del adsorbente, sólo la fracción  $[(\sigma_0 - \sigma)/\sigma_0]$  lo hará sobre la superficie libre disponible para la adsorción. Por consiguiente, considerando un coeficiente de reflexión  $\alpha$  nulo [11], la ecuación [1] deberá modificarse del siguiente modo:

$$\sigma = n \cdot \left( \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} \right) \cdot \tau \quad \therefore \quad \sigma = \frac{\sigma_0 n \tau}{\sigma_0 + n \tau} \quad [18]$$

ecuación que se reduce a la fundamental [1] si  $n \tau \ll \sigma_0$ , o a la igualdad  $\sigma = \sigma_0$ , si  $n \tau \gg \sigma_0$ . La isoterma de Langmuir [18] se expresa más habitualmente en función de la razón  $\theta = \sigma/\sigma_0$ , o fracción de superficie cubierta. De [18], teniendo en cuenta el valor de  $n$  [5], se llega a:

$$\theta = \frac{k_L p}{1 + k_L p} \quad [19]$$

en la que

$$k_L = \frac{N}{\sqrt{2\pi MRT}} \frac{\tau}{\sigma_0} \quad [20]$$

En la ecuación de Langmuir [19] (también deducible termodinámica y estadísticamente), la magnitud  $\sigma_0$  está regida por las distancias atómicas en la superficie del adsorbente, según su estructura cristalina, y no por el

tamaño de las moléculas adsorbidas, es decir, que éstas quedarán localizadas en sus centros de adsorción durante todo el tiempo  $\tau$  que se prolongue la misma.

Puesto que siempre que puede hablarse de un equilibrio dinámico entre las moléculas de gas y las adsorbidas, estas últimas podrán migrar sobre la superficie, como más adelante se verá, se comprende que, estrictamente hablando, no podrá cumplirse nunca la isoterma de Langmuir.

La forma de la isoterma de adsorción [19] depende de la magnitud de  $k_L$ . Para valores  $k_L p \ll 1$  [19] se reduce a [14]. Si  $k_L p \gg 1$ ,  $\theta = 1$ , y se completará la capa unimolecular. Para valores intermedios de  $k_L$ , tales que  $k_L p \approx 1$ , la curva,  $\theta$  frente a  $p$ , es cóncava hacia el eje de las presiones. En la figura 3, las curvas A, B, C y D corresponden a valores de  $k_L$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  y 1, respectivamente.

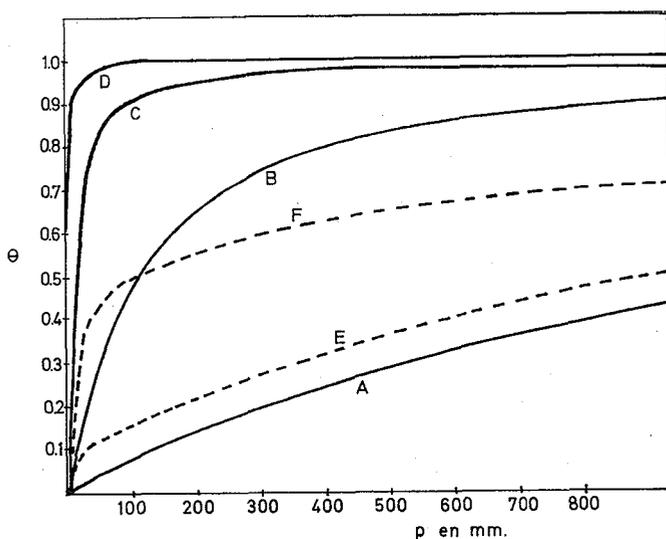


Figura 3.—Algunas isotermas de adsorción de Langmuir.

De la expresión de la constante de Langmuir [20] se deduce que, para valores de  $\sigma_0$ , comprendidos entre  $10^{14}$  y  $10^{15}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, y gases con pesos moleculares comprendidos entre 20 y 300, el valor de  $k_L$  oscila entre (6,8)  $(10^6)$   $(\tau/\sqrt{\tau})$  y (17)  $(10^6)$   $(\tau/\sqrt{\tau})$ . Por consiguiente, de los datos de la Tabla II se desprende que, a temperatura ordinaria y valores de  $Q$  de 9-10 kcal/mol, a 190° K y valores de  $Q$  de 6 kcal/mol, y a 90° K para valores de  $Q$  de 2,5 a 3 kcal/mol, se tienen isotermas de adsorción de pronunciada concavidad hacia el eje de presiones, hasta valores de ésta de 760 mm de mercurio, para la que se alcanza la saturación.

No obstante, en la mayoría de los adsorbentes, la energía de adsorción  $Q$  varía en los distintos puntos de su superficie. Las moléculas se adsorben en primer lugar sobre los puntos de aquellas en que la energía de adsorción  $Q$  es mayor, y en los que  $\tau$  y, por tanto,  $k_L$ , también lo son; con ello la isoterma se inicia con mayor pendiente. Al quedar ocupados los centros más activos, el valor de  $k_L$  descenderá gradual o bruscamente y la pendiente de la isoterma disminuirá considerablemente. Así, la curva E de la figura 3, correspondería a un adsorbato que se adsorbiese sobre una superficie heterogénea para la que los valores  $k_L$  de la ecuación [19] fuesen 0,1 en el 10 por 100 de la superficie y  $10^{-3}$  en el resto. Del mismo modo la curva F de la citada figura correspondería a un sistema de adsorción con un valor  $k_L$ , 0,1 para el 50 por 100 de la superficie adsorbente y  $10^{-3}$  para el 50 por 100 restante.

Una vez ocupados los centros más activos de las superficies, el calor de adsorción suele permanecer prácticamente constante para los restantes centros y con un valor que viene a ser entre  $2/3$  y  $1/2$  del correspondiente a los primeros. Sin embargo, al aumentar el grado de ocupación, las moléculas adsorbidas pueden influirse entre sí, no sólo por el espacio que ellas ocupan, sino también por las fuerzas de van der Waals entre las mismas. Si estas últimas resultan pequeñas respecto a las que fijan las moléculas sobre la superficie, prácticamente se cumplirá lo indicado. Por ello, la isoterma de adsorción de Langmuir resulta muy apropiada en los casos de adsorción química.

La hipótesis de la saturación por la formación de una capa unimolecular de moléculas adsorbidas, es decir, la que implica la reflexión instantánea o brevísimos tiempos de retención de las moléculas que chocan sobre las ya adsorbidas, respecto a los correspondientes a la superficie del adsorbente o de las sustancias líquidas, es la de más importante cumplimiento para que resulte aplicable la isoterma de Langmuir. Tal condición se da ciertamente en el caso de la quimiadsorción y muy frecuentemente en la adsorción de adsorbatos en disolución líquida.

#### 2.4.2. *Adsorción multimolecular: Isoterma de Brunauer, Emmet y Teller.*

Si al chocar las moléculas gaseosas con la ya adsorbidas, los tiempos de retención de las primeras sobre las segundas no resultan despreciables, podrán formarse varias capas de moléculas adsorbidas, produciéndose la denominada adsorción multimolecular.

Entre las isotermas propuestas para representar la adsorción multimolecular, destaca por su mayor generalidad la propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (16). Estos investigadores supusieron también la independencia mutua y la constancia de los calores de adsorción para las moléculas de cada una de las sucesivas etapas. Representando por  $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$ , las

fracciones de la superficie adsorbente, libre de moléculas, ocupada por una capa unimolecular, ocupada por dos capas sucesivas de moléculas y ocupada por  $i$  capas moleculares respectivamente, se deducen evidentemente las dos igualdades siguientes:

$$\sigma = \sigma_0 \theta_1 + 2 \sigma_0 \theta_2 + 3 \sigma_0 \theta_3 + \dots + i \sigma_0 \theta_i = \sigma_0 \sum_{i=1}^{\infty} i \theta_i \quad [21]$$

$$\theta_0 = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \dots - \theta_i = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i \quad [22]$$

En el equilibrio, para las sucesivas capas de moléculas se tendrá:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 = \sigma_0 \theta_1 = n \theta_0 \tau & \quad \therefore \theta_1 = \frac{n \tau}{\sigma_0} \theta_0 = \frac{n \tau_1}{\sigma_0} \cdot \frac{\tau}{\tau_1} \theta_0 = x \frac{\tau}{\tau_1} \theta_0 \\ \sigma_2 = \sigma_0 \theta_2 = n \theta_1 \tau_1 & \quad \therefore \theta_2 = \frac{n \tau_1}{\sigma_0} \theta_1 = x \theta_1 \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ \sigma_i = \sigma_0 \theta_i = n \theta_{i-1} \tau_{i-1} & \quad \therefore \theta_i = \dots \dots \dots = x^i \frac{\tau}{\tau_1} \theta_0 \end{aligned} \right\} [23]$$

habiéndose supuesto,  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_{i-1}$ , es decir, que los sucesivos tiempos de retención sobre las capas de 1, 2, ...,  $i$  moléculas son iguales, y, teniendo en cuenta la expresión de  $n$  [5], representando por  $x$  la magnitud adimensional:

$$x = \frac{n \tau_1}{\sigma_0} = \frac{\tau_1}{\sigma_0} \frac{N}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad p = \frac{p}{q} \quad [24]$$

expresión en la que:

$$q = \frac{\sigma_0}{\tau_1 (N/\sqrt{2\pi MRT})} \quad [25]$$

tiene las dimensiones de una presión.

Sustituyendo la razón  $\tau/\tau_1$  por  $k$ , de las ecuaciones [21], [22], [23] y [24], se deduce:

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{k \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{1 + k \sum_{i=1}^{\infty} x^i} = \frac{k x}{(1-x)(1-x+kx)} =$$

$$= \frac{k p}{(q - p) \left[ 1 + (k - 1) \frac{p}{q} \right]} \quad [26]$$

ecuación representativa de la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller, con tres constantes,  $k$ ,  $q$  y  $\sigma_0$  (o  $v_m$ ), en la que los volúmenes  $v$  y  $v_m$ , proporcionales a  $S_\sigma$  y  $S_{\sigma_0}$ , corresponden a los de gas adsorbido en realidad y al que debería adsorberse para completar la primera capa unimolecular, respectivamente.

Si al elevar la presión  $p$ , se llega al valor  $p = q$ , el de  $x$  [24] se hace la unidad, es decir, de esta última ecuación se deduce que  $n_q$ , valor de  $n$  correspondiente a la presión  $q$ , es tal que:

$$n_q \tau_1 = \sigma_0 \quad [27]$$

lo que indica que si la adsorción se desarrolla sobre una superficie que no está limitada por las paredes de capilares, etc., para tal presión, la segunda, tercera capa, etc., están completamente llenas, acomodando cada una  $\sigma_0$  moléculas por centímetro cuadrado, con lo que  $\sigma$  se hace infinito, al anularse el denominador de la expresión [26].

En línea con cuanto antecede y para reducir el número de constantes de la isoterma [26], los autores indicados identificaron la magnitud  $q$ , con la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción  $p_0$ , hipótesis no siempre justificada. Con tal sustitución y trasponiendo términos de la ecuación [26], se deduce:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m k} + \frac{k - 1}{v_m k} \frac{p}{p_0} \quad [28]$$

ecuación que pone de manifiesto que el volumen de gas adsorbido  $v$ , tenderá a infinito al hacerlo la razón  $p/p_0$  hacia la unidad. Si de acuerdo con la simplificación anterior, también se supone que el calor de adsorción y la probabilidad de desorción de las moléculas adsorbidas de las capas primera, segunda, tercera, etc., coinciden con el calor de evaporación y con la probabilidad de evaporación de las moléculas desde su propio líquido, teniendo en cuenta el valor de  $\tau$  [8], se llegará a:

$$k = \frac{\tau}{\tau_1} = \frac{\tau_0}{(\tau_0)_1} e^{\frac{Q - Q_1}{RT}} \approx e^{\frac{Q - Q_0}{RT}} \quad [29]$$

habiéndose supuesto que aproximadamente  $\tau_0 = (\tau_0)_1$ , circunstancia no siempre justificada (51) y  $Q_1 = Q_0 =$  calor latente de evaporación del adsorbato.

De la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta que resultaría al representar los datos experimentales de acuerdo con la ecuación [28], podrían deducirse las dos únicas constantes,  $v_m$  y  $k$ , de la isoterma [26], para  $q = p_0$ , y de las mismas, teniendo en cuenta su significado podrán calcularse la superficie  $S$  y el calor de adsorción  $Q$ , siempre que se conozcan  $p_0$  y  $Q_0$ .

De la ecuación [26], se deduce la forma de la isoterma de adsorción  $\theta$  frente a  $x$ . En efecto, para valores pequeños de  $x$ ,  $x \ll 1$ , pero valores suficientemente grandes de  $k$ , a fin de que el producto ( $kx$ ) no resulte despreciable frente a la unidad de [26], [24] y [29], teniendo en cuenta [20], se deduce:

$$\theta = \frac{kx}{1+kx} = \frac{k_L p}{1+k_L p} \quad [30]$$

expresión coincidente con la isoterma de Langmuir [19].

Para valores mayores de  $x$  (de 0,5 a 1) y valores de  $k$  suficientemente elevados para que  $kx \gg 1-x$ , de [26], se deduce:

$$\theta = \frac{1}{1-x} \quad [31]$$

Para valores de  $k = 1$ , o sea [29], calores de adsorción sobre la superficie del adsorbente y sobre la primera capa de moléculas adsorbidas iguales, la ecuación [26], se reduce a:

$$\theta = \frac{x}{1-x} \quad [32]$$

y aunque tal circunstancia no es probable que se presente, si se engloban conjuntamente la superficie del adsorbente y la que presenta la primera capa unimolecular, como superficie total sobre la que se considera la adsorción de las restantes capas moleculares, resultará aplicable evidentemente la ecuación [32]; si a tal resultado se le sumase el correspondiente a la primera capa completa ( $\theta = 1$ ), se llegaría de nuevo a la ecuación [31].

Para valores de  $k < 1$ , la isoterma de adsorción estaría representada siempre por una curva convexa hacia el eje de las presiones.

En la figura 4 se ha representado la isoterma T, que cumple con todas las condiciones indicadas [30] y [31].

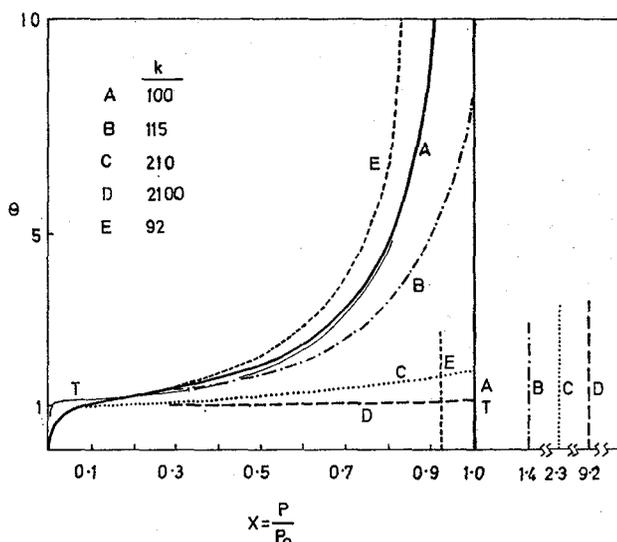


Figura 4.—Varias isotermas de adsorción multimolecular, con  $k$  variable.

Normalmente, en la realidad, no se encuentran isotermas de esta forma, con la región lineal central tan prolongada, debido a que los valores de la constante  $k$  [29] son más pequeños de lo supuesto al deducir las ecuaciones [30] y [31]; como ya se indicó al tratar de la isoterma de Langmuir, una vez ocupados los centros más activos de la superficie adsorbente, el calor de adsorción de los centros restantes se reduce a  $2/3$  ó  $1/2$  del valor correspondiente a los primeros, y de este calor de adsorción depende el valor de  $\tau$ , numerador de la razón del segundo miembro de la ecuación [29]. En la figura 4, las curvas A, B, C, D y E representan las isotermas correspondientes a valores de  $k$ , 100, 115, 210, 2.100 y 92 cuyos valores asintóticos corresponden a los de  $x$ , 1; 1,12; 2,3; 9,2 y 0,92 respectivamente. La curva A corresponde también a un calor de adsorción, para la segunda capa y sucesivas, coincidente con el calor de evaporación, es decir,  $q = p_0$ , alcanzándose la saturación para un valor de  $x$  igual a la unidad.

Puede apreciarse que las curvas B, C y D no presentan valores asintóticos para valores de  $x$  iguales a la unidad, sino que cortan a la vertical con dicha abscisa según ángulos definidos, mostrando que para tales valores de  $x$ , la adsorción es limitada. Las tres corresponden a casos en los que el calor de adsorción para la segunda capa y sucesivas es inferior al calor de evaporación, y  $q > p_0$ . Contrariamente, la curva E, corresponde a un calor de adsorción para dichas capas mayor que el calor de evapora-

ción,  $q < p_0$ . Ahora bien, en tanto que en la primera capa de moléculas adsorbidas, se encuentren solamente moléculas aisladas, adsorbidas al azar, no es de esperar que el calor de adsorción de las moléculas de la segunda capa sea comparable al calor de evaporación. En tales casos,  $x$  [24], será pequeño por serlo  $\tau_1$  y la isoterma de adsorción será del tipo de Langmuir con tendencia a la saturación. Sólo podrá esperarse que el calor de adsorción de las moléculas de la segunda capa y sucesivas se aproxime al calor de evaporación del adsorbato, cuando las moléculas adsorbidas de la primera capa estén estrechamente empaquetadas en las dos direcciones superficiales. Se llega, pues, a la conclusión de que la condición para que pueda producirse la adsorción multimolecular es la formación de una capa de adsorbato condensado sobre la superficie del adsorbente.

Si la adsorción no tiene lugar sobre una superficie libre, sino sobre la superficie interna de un capilar, el número de capas moleculares que podrán formarse sobre la misma es limitado. Brunauer, Emmet y Teller consideraron la adsorción que se desarrolla en un espacio capilar limitado por dos placas paralelas muy próximas. Representando por  $r$  el máximo número de capas moleculares que pueden adsorberse sobre cada pared, llegaron a la ecuación:

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{kx}{1-x} \frac{1 - (r+1)x^r + rx^{r+1}}{1 + (k-1)x - kx^{r+1}} \quad [33]$$

expresión que para  $r = 1$ , se convierte en la ecuación de Langmuir [30].

Como se ha indicado anteriormente, figura 4, las isotermas de adsorción muy frecuentemente cortan a la vertical de abscisa unidad (presión de saturación) con ángulo definido. Es decir, que para presiones relativas  $x$  de 0,5 en adelante, la cantidad de sustancia adsorbida aumenta más lentamente de lo que prevé la ecuación [28]. Es difícil establecer cuál es la causa de restricción en el número de capas moleculares adsorbidas, siendo arriesgado intentar sacar conclusiones referentes al tamaño de los poros o a su distribución, basándose en las porciones de las isotermas que corresponden a los valores elevados de  $x$ . Sólo podrá hacerse tal cosa cuando se tenga completa seguridad de que el calor de adsorción de las moléculas de la segunda capa y sucesivas coincide exactamente con el calor de evaporación de las mismas.

En la bibliografía, con mayores refinamientos, se llega a isotermas con ecuación representativa bastante más compleja que la [33]. También se encuentran las ecuaciones que representan las isotermas de adsorción en el caso de mezclas gaseosas y disoluciones.

## 2.5. MIGRACION SUPERFICIAL DE LAS MOLECULAS ADSORBIDAS

Si en principio se supone que la superficie adsorbente es de tal naturaleza que el calor de adsorción es el mismo en cualquier punto de ella, las moléculas adsorbidas no requerirán energía alguna para desplazarse sobre la misma. Cualquier molécula que incidiese sobre la superficie en una dirección que formase un cierto ángulo con la normal, es decir, cualquier molécula con un componente de su velocidad en dirección paralela a la superficie, se desplazaría sobre la misma al quedar adsorbida. La superficie no opondría resistencia alguna a tal desplazamiento de la molécula que se produciría en línea recta hasta chocar con otra molécula adsorbida. Como quiera que aun a bajas presiones, el número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie  $\sigma$  es apreciable, si el tiempo de adsorción  $\tau$  no fuera demasiado pequeño, habría numerosas colisiones entre las moléculas que, al desplazarse sobre la superficie, determinarían un verdadero movimiento caótico bidimensional sobre la misma. Por consiguiente, podría hablarse de un auténtico gas bidimensional, con sus moléculas moviéndose sobre la superficie en todas direcciones, rectilíneamente con velocidad constante hasta chocar entre sí, cambiando entonces de velocidad y dirección. En este movimiento bidimensional podría considerarse también un recorrido libre medio sobre la superficie, siempre inferior al correspondiente a un gas tridimensional, ya que la densidad molecular sobre la superficie es siempre superior a la correspondiente a la fase gaseosa.

Sin embargo, no existen superficies como la supuesta, pues aun prescindiendo de momento de efectos estructurales, la vibración térmica de los átomos superficiales determina fluctuaciones en su localización y con ellas también en sus energías de enlace y en sus intercambios energéticos con las moléculas adsorbidas. Aun suponiendo que temporalmente una de estas últimas moléculas estuviera en reposo, se desplazaría debido a dicho intercambio energético en el instante inmediato, para chocar con otra molécula adsorbida o para experimentar otro intercambio energético con un nuevo átomo superficial, que determinarían cambios de su dirección y velocidad. De nuevo se llega a la imagen de un gas bidimensional, con moléculas dotadas de una energía media similar a la que correspondía a las integrantes del gas sobre la superficie energéticamente ideal, es decir, dependiente sólo de la temperatura. En este caso el recorrido libre medio molecular sería aún menor, debido a la intervención de los átomos superficiales del adsorbente.

Por último, independientemente de las fluctuaciones debidas a las vibraciones térmicas de los átomos superficiales, suelen presentarse fluctuaciones estructurales de la energía de adsorción sobre la superficie de un adsorbente motivadas por la disposición estructural de sus átomos superficiales. Estas fluctuaciones, bastante más importantes que las anteriores,

se deben a la alternancia de centros donde la energía de adsorción es mayor que la media, con otros en la que aquélla es inferior. Así, por ejemplo, si la adsorción se debe a fuerzas de van der Waals no polares, la magnitud del calor de adsorción se deberá principalmente al número de átomos superficiales que quedan en contacto directo con cualquier átomo de la molécula adsorbida. Supóngase que los átomos superficiales de dos cristales quedan orientados en las disposiciones cuadrangular o exagonal esquematizadas en la figura 5, a) y b).

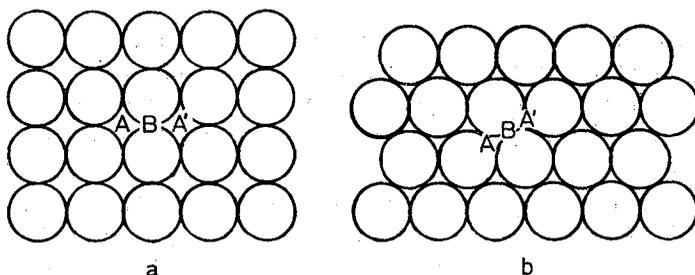


Figura 5.—Fluctuaciones de la energía de adsorción debidas a la estructura superficial.

En el primer caso a), considérese una molécula adsorbida en el punto *A* coincidente con el centro de la disposición atómica indicada y en contacto directo con cuatro átomos superficiales del adsorbente. Para que la molécula adsorbida pueda desplazarse al centro similar inmediato *A'*, donde también estará en contacto con cuatro átomos superficiales, deberá pasar por el punto *B*, en el que sólo estará en contacto con dos átomos superficiales. En términos generales, el calor de adsorción en este punto *B* es aproximadamente la mitad del que corresponde a los puntos *A* y *A'*. Del mismo modo, en el caso de la disposición exagonal b), el calor de adsorción en el punto *B*, medio entre los *A* y *A'*, centros de la disposición triangular de los átomos superficiales, será las dos terceras partes del correspondiente a estos últimos.

En los dos casos es de esperar que el paso de *A* a *A'* sólo se produzca si el átomo o molécula adsorbida absorbiese energía térmica, procedente de la vibración de los átomos del adsorbente, en cantidad suficiente para superar la diferencia entre los calores de adsorción correspondientes a los puntos *A* y *B*. En otras palabras, la molécula adsorbida debe acumular una energía de activación para poder superar la barrera de energía *ABA'*. Si se representa por  $\Delta Q$  la diferencia entre los calores de adsorción en *A* y *B*, la probabilidad de que la molécula adsorbida adquiriera esta energía

de activación será proporcional a  $e^{-\Delta Q/RT}$ . El proceso, en su conjunto, podría esquematizarse así: La molécula adsorbida en A vibra con los átomos superficiales durante un cierto tiempo  $\tau'$  de acumulación de energía, hasta que ésta llega a ser  $\Delta Q$ , en cuyo momento "escala" la barrera hasta otro centro de adsorción tal como el A', desde el cual se repetirá de nuevo el fenómeno al cabo de otro intervalo de tiempo  $\tau'$ . Paralelamente a la ecuación de Frenkel [8], se tiene ahora la siguiente:

$$\tau' = \tau'_0 e^{\Delta Q/RT} \quad [34]$$

para relacionar el tiempo de acumulación de energía  $\tau'$  con la energía de activación  $\Delta Q$ , en la que  $\tau'_0$  es una constante similar a la  $\tau_0$  de la ecuación [8], relacionada con el período de vibración de los átomos superficiales del adsorbente y que como aquélla es de un orden de magnitud de  $10^{-13}$  s.

En todos los casos prácticos,  $\Delta Q$  es menor que  $Q$ , la mitad o la tercera parte en los ejemplos citados, y una fracción aún menor en los casos de adsorción sobre superficies metálicas, siendo la diferencia entre ambas magnitudes menor cuando se trata de adsorción química. Muchas veces la energía de activación  $\Delta Q$  es inferior a la energía de vibración térmica  $RT$ , pudiendo explicarse entonces los desplazamientos de las moléculas adsorbidas del modo indicado anteriormente, cuando las fluctuaciones superficiales se supusieron únicamente térmicas. En otras ocasiones la energía de activación supera a la térmica  $RT$ , en cuyo caso el tiempo de acumulación de energía  $\tau'$ , aunque mayor que el período de vibración térmica,  $\tau_0$  ( $10^{-13}$  s.), será claramente más pequeño que el tiempo de adsorción  $\tau$ . Así, por ejemplo, si  $Q = 10$  kcal/mol y  $\Delta Q = 5$  kcal/mol, los tiempos de adsorción  $\tau$  y de acumulación  $\tau'$  a la temperatura ordinaria serán, de acuerdo con la Tabla II, (3,2) ( $10^{-6}$ ) y (5) ( $10^{-10}$ ) respectivamente. Por tanto, durante el breve tiempo de adsorción, la molécula efectuará (3,2) ( $10^{-6}$ )/ (5) ( $10^{-10}$ )  $\approx 6.000$  "escaladas" desde un centro activo a otro. Suponiendo que cada desplazamiento implique únicamente la distancia entre dos átomos superficiales, figura 5, es decir, aproximadamente 3 Å, la molécula recorrerá en sus desplazamientos en direcciones arbitrarias una distancia aproximada de (6.000) (3) Å, o sea (2) ( $10^{-4}$ ) cm, durante el tiempo que permanece adsorbida.

Apenas existen estimaciones sobre la energía de activación  $\Delta Q$  en sistemas de adsorción física y algunas más en el caso de adsorción química. De entre las primeras, se tiene, por ejemplo, que la energía de activación del etileno y del propileno sobre la superficie de carbón vegetal es de unas 3 kcal/mol, aproximadamente la mitad de su calor de adsorción. En cuanto a los casos de adsorción química, citemos también a modo de ejemplo que la energía de activación de los átomos de cesio sobre una superficie de

tungsteno es de unas 14 kcal/mol, mientras que su calor de adsorción sobre dicha superficie se eleva a 55 kcal/mol; en el caso de la adsorción de átomos de torio sobre superficie de tungsteno, los dos valores anteriores son, respectivamente, 67 y 178 kcal/mol.

Excepto cuando se produzca una condensación bidimensional, en cuyo caso la migración molecular superficial quedaría restringida, se comprende que al establecerse el equilibrio dinámico de adsorción para valores moderados del número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie  $\sigma$ , es decir, al iniciarse un fenómeno de adsorción, podrá hablarse siempre de un equilibrio entre el gas ordinario tridimensional y el superficial bidimensional.

Puesto que al pasar las moléculas de un gas o disolución a formar parte del gas bidimensional superficial, pierden grados de libertad, la entropía del sistema disminuirá durante los procesos de adsorción y puesto que éstos tienen lugar espontáneamente se requiere una disminución de la función de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad [35]$$

se comprende que forzosamente la variación entálpica  $\Delta H$  deberá ser negativa, o sea, el fenómeno exotérmico.

En la bibliografía se encuentra muy estudiado el estado de gas bidimensional, definiéndose su presión  $F$  con dimensiones de fuerza/longitud, análogas a las de la tensión superficial con la que está relacionada; asimismo, se deduce la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$\sigma = \frac{p}{RT} \left( \frac{\delta F}{\delta p} \right)_s \quad [36]$$

y la ecuación de estado ideal:

$$FA = RT \quad [37]$$

representándose por  $A$ , la superficie ocupada por un mol de adsorbato ( $\sigma/N = 1/A$ ) y siendo  $R = (8,31) (10^7)$  erg/(°K) (mol).

Para presiones o concentraciones de adsorbato en la fase fluida reducidas, existe proporcionalidad entre las mismas y la presión superficial  $F$ , y basándose en la misma, de la ecuación de Gibbs [36] se deduce fácilmente la isoterma de adsorción más sencilla [14], demostrándose, al mismo tiempo, que para tales condiciones se cumple asimismo la ecuación de estado ideal [37].

Para presiones o concentraciones de adsorbato en la fase fluida más elevada, al ser mayor la cantidad del mismo que se adsorbe, deja de cumplirse la ecuación ideal [37], que debe sustituirse por una ecuación corregida como en el caso de los gases ordinarios. Paralelamente a la ecuación de van der Waals para estos últimos, se ha propuesto para el gas bidimensional la siguiente:

$$\left( F + \frac{a_2}{A} \right) (A - b_2) = RT \quad [38]$$

en la que, como en aquélla,  $b_2$  representa la corrección por el espacio ocupado por la molécula adsorbida ( $b_2 = 1/\sigma_0$ ) y  $a_2$ , representa el término correctivo de la presión debido a la fuerza de atracción entre las moléculas adsorbidas. Si estas últimas llegan a ser suficientemente grandes, no sólo será considerable la desviación de la ley ideal [37], sino que desde cierta concentración superficial en adelante es de esperar se produzca la *condensación*.

La ecuación bidimensional de van der Waals [38], para ciertos valores de las constantes correctivas  $a_2$  y  $b_2$ , conducirá a una curva F-A, con un máximo y un mínimo. Es decir, como en el caso de la ecuación, para el gas tridimensional, de dichos autores, a la misma presión  $F$  corresponden tres valores del área superficial molar  $A$ , representando los valores extremos sistemas estables y el medio inestable.

### 2.5.1. Adsorción unimolecular.

De las ecuaciones de Gibbs [36] y de estado [38], se deduce, refiriendo  $R$  y  $A$  a una molécula:

$$p = \frac{k'_b}{A - b_2} e^{\left( \frac{b_2}{A - b_2} - \frac{2a_2}{RTA} \right)} = k_b \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot e^{\left( \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2a_2 \sigma}{RT} \right)} \quad [39]$$

ecuación de una isoterma de adsorción con carácter de saturación más intenso que la de Langmuir, en la que  $k'_b$  y  $k_b = k'_b \sigma_0$ , son constantes.

Para valores de  $A$  relativamente elevados, de la ecuación [39], se deduce:

$$p = \frac{k'_b}{A - b_2} \left( 1 + \frac{b_2}{A - b_2} \right) \left( 1 - \frac{2a_2}{RTA} \right) =$$

$$= \frac{k'_b}{A - \left( 2b_2 - \frac{2a_2}{RT} \right)} \quad [40]$$

y haciendo:

$$\frac{1}{\sigma_L} = 2b_2 - \frac{2a_2}{RT} \quad [41]$$

$$\theta_L = \frac{\sigma}{\sigma_L} \quad [42]$$

$$k'_L = \frac{1}{k'_b \sigma_L} \quad [43]$$

de las últimas cuatro ecuaciones se llega a:

$$p = \frac{k'_b \sigma \sigma_L}{\sigma_L - \sigma} \quad \therefore \quad \theta_L = \frac{k'_L p}{1 + k'_L p} \quad [44]$$

ecuación de forma análoga a la de Langmuir [19], con las magnitudes  $\theta$  y  $k_L$ , de esta última sustituidas por las  $\theta_L$  y  $k'_L$ , circunstancia que sirve para corregir la hipótesis del citado autor sobre la localización de las moléculas adsorbidas en sus centros de adsorción, durante todo el tiempo  $\tau$  que se prolongaba la misma, claramente invalidada por la migración superficial de dichas moléculas, constituyentes del gas bidimensional.

Definiendo las constantes:

$$k'_1 = \frac{2a_2 \sigma_0}{RT} \quad [45]$$

$$k'_2 = \frac{k_b}{p_0} = \frac{k'_b \sigma_0}{p_0} \quad [46]$$

la isoterma [39] puede tomar también la forma:

$$x = \frac{p}{p_0} = k'_2 \frac{\theta}{1 - \theta} e^{\left( \frac{\theta}{1 - \theta} - k'_1 \theta \right)} \quad [47]$$

representando, como siempre, por  $p_0$ , la presión de saturación. La ecuación [47] se presta mejor a la discusión de la forma de sus curvas representativas que la ecuación [39].

Obsérvese que la constante  $k'_1$  [45] depende de la temperatura y de las constantes  $a_2$  y  $\sigma_0 = 1/b_2$ , ambas función también de la temperatura, es decir, variará exclusivamente con las propiedades de las moléculas adsorbidas, siendo independiente de las propiedades de la superficie adsorbente y de las fuerzas de adsorción. Por otra parte, la constante  $k'_2$  representa principalmente la fortaleza de la adsorción, siendo tanto más pequeña cuanto más intensa es la misma.

En la figura 6 se han representado las isotermas correspondientes a tres valores de  $k'_2$  y varios de  $k'_1$ . Aunque no puede hacerse aquí un análisis detallado de la forma de las curvas, deben resaltarse, al menos, dos circunstancias:

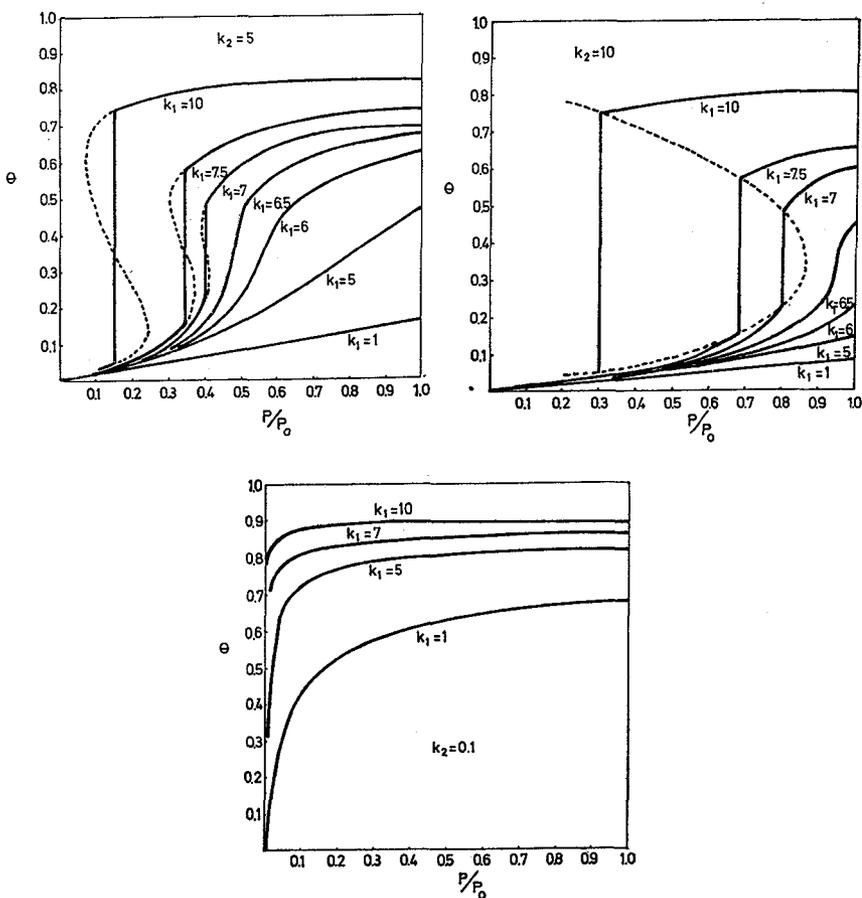


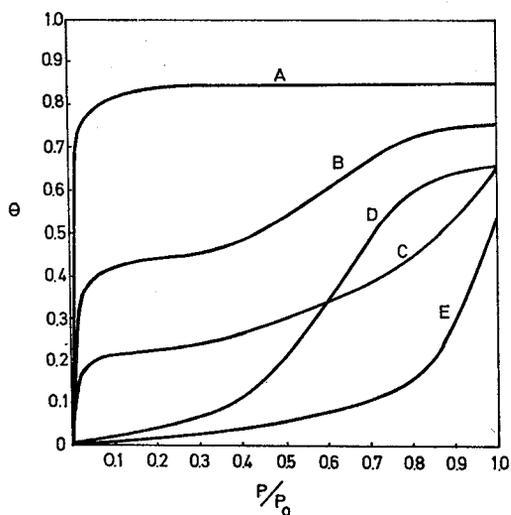
Figura 6.—Curvas isotermas representativas de la ecuación [47] para diversos valores de  $k'_2$  y  $k'_1$ .

a) Para un reducido grado de ocupación de la superficie,  $\theta$ , de la ecuación [47], se deduce:

$$k'_2 = \left( \frac{p/p_0}{\theta} \right) \theta \rightarrow 0 \quad [48]$$

es decir, que  $k'_2$  representa la pendiente en el origen de las curvas, lógicamente coincidente para cada uno de los tres grupos de las mismas a), b) y c).

b) Las curvas que, a ciertas presiones, muestran un aumento brusco de  $\theta$ , indican la iniciación de la condensación bidimensional, y la existencia sobre el sólido, a dichas presiones, de dos fases, una gaseosa y otra condensada bidimensional. La presión  $p$ , a la cual se alcanza la presión de saturación  $F_0$  del gas bidimensional o superficial, depende de la intensidad de las fuerzas de adsorción. Si la adsorción es muy débil (por ejemplo,  $k'_2 = 12,5$ ), el crecimiento brusco de  $\theta$  se produce para una presión del gas tridimensional  $p = p_0$ . Si las fuerzas de adsorción fueran aún más débiles, el crecimiento brusco de  $\theta$  se producirá para valores  $p/p_0 > 1$ , o sea, que el crecimiento no se advertirá en condiciones ordinarias. Para adsorciones moderadamente fuertes (v.g.  $k'_2 = 0,1$ ), la condensación bidimensional se inicia a valor  $p/p_0 = 0,008$ .



*Figura 7.—Isotermas de adsorción resultantes de la variación gradual de las fuerzas de adsorción.*

Las isothermas representadas por las ecuaciones [39] y [47], se refieren a superficies adsorbentes homogéneas, con calores de adsorción uniformes en todos sus puntos, o sea, con el mismo valor de la constante  $k'_2$  en todas ellas. Se comprende que de no ser así, resultarían curvas con tantos tramos como porciones de superficie con  $k'_2$  distintas existiesen y con pendientes que guardarían relación con los valores de aquéllas, tanto mayores cuanto menores fueran los mismos. En la bibliografía (2), (12), (30) se reproducen curvas experimentales que confirman lo indicado.

Si el número de escalones de las isothermas creciese mucho, no podrían distinguirse los mismos, resultando curvas continuas de pendiente variable. En la figura 7 se han representado las curvas correspondientes a cinco tipos de isothermas de adsorción propuestos por Brunauer (17). Aunque en su trazado se ha considerado sólo la adsorción unimolecular, muchos atribuyen las isothermas B, C, D y E a la adsorción multimolecular. Evidentemente, pues, dicha forma no prueba, por sí sola, tal tipo de adsorción (32).

### 2.5.2. Adsorción multimolecular.

La condensación bidimensional de una capa unimolecular adsorbida, origina una nueva superficie sobre la que puede formarse una nueva capa por adsorción. En tanto que el número de moléculas adsorbidas sea escaso, con grandes distancias entre ellas, es poco probable la adsorción en segunda capa, pues las fuerzas entre las moléculas aisladas y las del gas que inciden sobre ellas, son pequeñas comparadas con las fuerzas que ejerce una verdadera capa de moléculas condensadas, en la que son varias las que contribuyen a retener la incidente. El calor de adsorción en este último caso es al menos tres o cuatro veces superior al correspondiente a las moléculas adsorbidas aisladas y con ello el tiempo de retención que corresponde a la capa condensada es suficientemente prolongado para justificar el desarrollo de la segunda capa molecular adsorbida.

Aun estando la primera capa unimolecular, más o menos estrechamente empaquetada, el calor de adsorción de las moléculas de una segunda capa sobre ella será generalmente más pequeño que el calor de adsorción sobre la superficie del adsorbente. En efecto las fuerzas mutuas entre las moléculas del adsorbato siempre son más débiles que las que ligan a las mismas con los átomos superficiales del adsorbente, máxime si como sucede frecuentemente la parte de las mismas con máximo poder atractivo se orientan hacia la superficie adsorbente, dejando la parte menos atractiva dirigida hacia las moléculas del gas, circunstancia que en el caso de las moléculas de ácidos grasos y otras similares determina que la adsorción sea exclusivamente unimolecular. Por otra parte, tras iniciarse la condensación bidimensional, las moléculas de la capa condensada no están todo lo próximas que pueden estar; en efecto, la figura 6, a), muestra que  $\theta$  sigue creciendo

después de producirse la condensación. Al crecer la densidad de la primera capa con la presión, también lo hará el calor de adsorción de las moléculas de la segunda capa.

Si se tiene en cuenta que el calor de adsorción puede no ser el mismo en todos los puntos de la superficie adsorbente y que según su valor pueden empezar a formarse capas sucesivas de moléculas adsorbidas en unas zonas antes que en otras, se comprende que las isotermas de adsorción multimolecular representarán una superposición de numerosos tramos, muchos de los cuales implicarán condensación. Partiendo de la hipótesis de una primera capa adsorbida móvil, a la que es aplicable la ecuación [38], y adicionando verticalmente moléculas en capas sucesivas, Hill (50), dedujo la siguiente ecuación:

$$x = \frac{p}{p_0} = k'_2 \frac{\theta(1-x)^2}{1-\theta+\theta x} e^{\left(\frac{\theta(1-x)}{1-\theta+\theta x} - k'_1\theta\right)} \quad [49]$$

expresión en la que  $k'_1$  y  $k'_2$  tienen el mismo significado que en la ecuación [47], a la que se reduce para pequeños valores de  $x$ . Si en la ecuación [49] se desprecia el factor exponencial, la ecuación se reduce a la [26] de Brunauer, Emmet y Teller, con el valor  $k$  de esta última igual ahora a  $1/k'_2$ . La relación existente entre las ecuaciones [49] y [26], es la misma que la establecida entre la ecuación [47] y la normal de Langmuir [19].

Aun aceptando que la ecuación [49] constituye un valioso intento de representar analíticamente la adsorción multimolecular, las hipótesis básicas en que se apoya no puede afirmarse que representen satisfactoriamente el fenómeno físico (33).

## 2.6. EFECTO DE LOS CAPILARES EN LA ADSORCION

Los capilares juegan un importante papel en el fenómeno de adsorción. La magnitud del calor de adsorción y la forma de la isoterma de equilibrio dependen de la presencia, distribución, tamaño y estructura de los capilares.

En efecto, los adsorbentes muy porosos, no sólo poseen una gran superficie por unidad de peso, sino que generalmente tal superficie es heterogénea. Existirán capilares macroscópicos, microscópicos y aún de dimensiones moleculares. Al ser adsorbidas en sus superficies internas las moléculas de adsorbato, éstas quedarán rodeadas por muchos más átomos superficiales de adsorbente que las adsorbidas sobre superficies planas, por lo que, teniendo en cuenta la aditividad de las fuerzas de van der Waals, su calor de adsorción sobre las paredes de aquéllos será mucho

mayor que el correspondiente a dichas superficies planas. Se ha demostrado (31), que es precisamente la adsorción sobre bolsadas, agujeros y cavidades, la que explica los valores experimentales de los calores de adsorción, tanto más elevados cuanto mayores son las irregularidades de este género presentes.

Por motivos análogos, parece lógico que los valores de las constantes  $k'_2$ , de [47] y [49] para la adsorción en la primera capa, en el interior de los capilares, sean bajos y tanto más cuanto más estrechos sean los capilares o cavidades, es decir, cuantos más átomos superficiales de adsorbente estén en contacto con las moléculas adsorbidas. Asimismo, es de esperar que los valores de  $k'_2$ , aumenten gradualmente al completarse la primera capa de moléculas en el conjunto de todos los capilares, y como los habrá de todos los tamaños, es de esperar una gama de valores de dicha constante, ligeramente crecientes con el grado de ocupación, resultando con ello curvas suaves y no escalonadas para representar las isotermas de adsorción.

Al formarse la segunda capa de moléculas adsorbidas y sucesivas, se advertirá que el espacio disponible para las mismas será más pequeño en los capilares y cavidades y mayor en los promontorios y partes salientes de la superficie; es decir, hay menos espacio para las capas moleculares superiores en las regiones de  $k'_2$  pequeña, y más espacio para las mismas en las regiones de adsorción más débil. Consecuencia de cuanto antecede, la isoterma de adsorción crecerá más lentamente que lo haría la correspondiente a una superficie plana de igual  $k'_2$ , en la región de valores pequeños de la razón  $x = p/p_0$ , siendo el crecimiento más acusado para valores mayores de  $x$ , tal como indica la curva A de la figura 8.

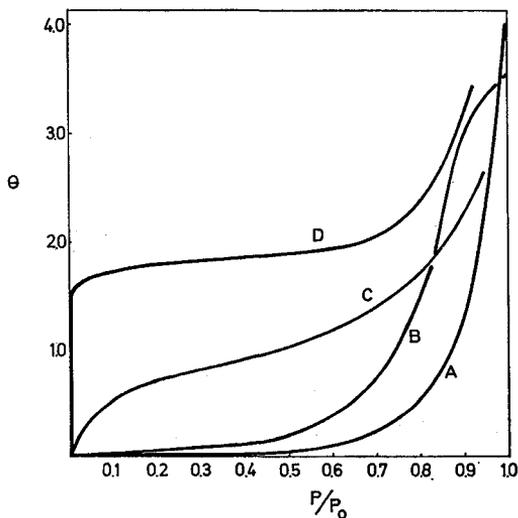
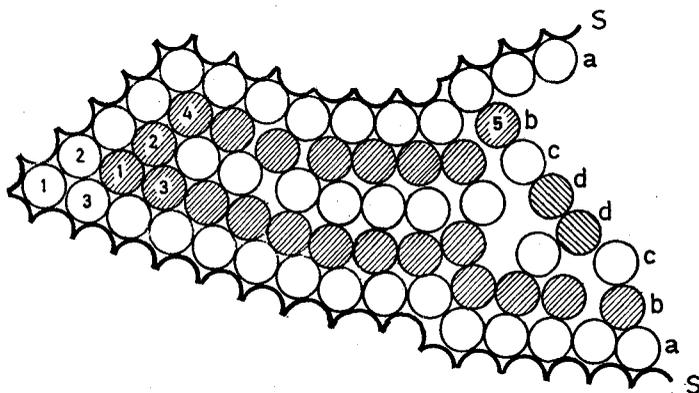


Figura 8.—Influencia de los capilares en la adsorción multimolecular.

Es posible que muchos capilares queden llenos y bloqueados después de haberse formado sobre sus paredes tres o cuatro capas de moléculas, decreciendo así la superficie total del adsorbente. En tal caso, la isoterma presentará una pendiente menos acusada para los valores más elevados de  $x = p/p_0$ , tal como la curva *B* de la figura 8. Para las curvas *A* y *B*, últimamente citadas, se ha supuesto un calor de adsorción, para las moléculas integrantes de la primera capa, del mismo orden de magnitud que el correspondiente a las moléculas integrantes de las capas superiores, lo que generalmente no es cierto. Cuando se produce una adsorción moderadamente fuerte de la primera capa molecular sobre la mayor parte de las superficies, se obtienen curvas isotermas como la *C* de la repetida figura.

La adsorción en los capilares puede motivar que el calor de adsorción de las moléculas en la segunda capa y en las sucesivas sea mucho más elevado que el calor de condensación. En efecto, suponiendo un capilar de la forma y tamaño del esquematizado en la figura 9, la línea *s* representará la superficie con sus correspondientes átomos; la fila de moléculas *aa* representará la primera capa de moléculas adsorbidas; la fila sombreada *bb*, la segunda; la fila *cc*, la tercera, y las moléculas *d* hacen el papel de cuarta capa.



*Figura 9.—Esquema molecular de la adsorción en un capilar de dimensiones moleculares.*

Las moléculas 1, 2 y 3 de la primera capa están adsorbidas muy fuertemente; también lo están las 1, 2, 3, 4 y 5 de la segunda capa, teniendo unas y otras más vecinos (átomos superficiales o moléculas adsorbidas) de lo habitual. Puede advertirse que todas las moléculas de la tercera capa *cc* estarán adsorbidas con un calor de adsorción superior al ordinario, y lo mismo sucederá con las moléculas *d*. Si se supone que la mitad de la

superficie del adsorbente está constituida por capilares como éste, esta mitad tendrá pequeños valores de la constante  $k'_2$ . Si la adsorción fuera exclusivamente unimolecular, resultaría una isoterma con una primera porción de pendiente acusada, una curvatura más o menos aguda a aproximadamente  $\theta = 0,5$ , seguida finalmente por una porción lineal moderadamente creciente. Sin embargo, si parte de la segunda capa y sucesivas son adsorbidas también fuertemente, estas moléculas contribuirán asimismo a la pendiente acusada de la primera porción de la isoterma: resultará una curva como la *D* de la figura 8, con una curvatura más o menos aguda, cuando  $\theta$  es sustancialmente superior a la unidad.

Como ya se ha indicado al plantear la ecuación [7], el paso de las moléculas a través de los capilares puede suponer mucho tiempo, es decir, que aunque la adsorción física propiamente dicha puede transcurrir con enorme velocidad, la penetración de las moléculas de adsorbato hasta la parte más recóndita de los poros y cavidades del adsorbente puede prolongarse considerablemente, pudiendo ser considerada como un fenómeno de difusión. Sin entrar de momento en los diversos modelos y ecuaciones que se han propuesto para representar esta difusión, se llega siempre a una expresión del tipo:

$$\sigma_t = \sigma_\infty (1 - e^{-k_d t}) \quad [50]$$

para relacionar el valor de  $\sigma$ , en un momento dado  $t$  ( $\sigma_t$ ), y el valor de equilibrio de dicha magnitud  $\sigma_\infty$  sólo alcanzable teóricamente, tras un tiempo infinito. En esta expresión,  $k_d$  representa una constante, inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las moléculas deben recorrer (la longitud de los capilares), y directamente proporcional al coeficiente de difusión  $D$ , que a su vez puede expresarse así:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_d}{RT}} \quad [51]$$

siendo  $D_0$  una constante y  $Q_d$  una energía de activación.

La dependencia del coeficiente de difusión  $D$  de la temperatura, es decir, la influencia de esta variable sobre  $k_d$  en la expresión [50], o lo que es lo mismo, la influencia de la temperatura sobre la velocidad de aproximación al equilibrio de adsorción, queda establecida a través de la energía de activación  $Q_d$ .

Recordando la ecuación [7], si el tiempo de adsorción  $\tau$  es muy pequeño, el fenómeno queda controlado por el primer término de la misma. Para un adsorbente dado y varios gases en que se dé la circunstancia acabada de indicar, son las velocidades medias de las moléculas  $\bar{u}$  las que juegan papel predominante. Barrer y Rideal (6) comprobaron que la velo-

cidad de adsorción de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno sobre carbón de azúcar era prácticamente independiente de la temperatura. Las velocidades de adsorción de los tres gases resultaron en la proporción 1/1,1/3,2, mientras que las velocidades medias moleculares lo estaban en la proporción 1/1,07/4. Al parecer, el carbón que utilizaron tenía amplios capilares, resultando despreciable la influencia del tiempo de adsorción  $\tau$ .

Cuando el tiempo de adsorción  $\tau$  juega papel importante, se encuentra una fuerte dependencia de la velocidad de adsorción de la temperatura. El estudio de la energía de activación permite distinguir entre los distintos mecanismos de difusión a través de los capilares, a saber:

a) Mediante choques con las paredes de los capilares, reflexión desde las mismas, nuevos choques, etc., en cuyo caso la energía de activación será nula.

b) Mediante choques con las paredes de los capilares, sobre las que quedan retenidas durante un tiempo  $\tau$ , antes de separarse de las mismas de acuerdo con la ley del coseno de Knudsen, nuevos choques, etc., en cuyo caso la energía de activación será igual al calor de adsorción.

c) Mediante migración de las moléculas sobre las paredes de los capilares, durante el tiempo de adsorción  $\tau$ , en cuyo caso si ésta queda gobernada por la ecuación [34], los tiempos de reposo sobre la superficie se reducen a  $\tau'$ ; la energía de activación en el mecanismo migratorio estará representada por la fluctuación del calor de adsorción  $\Delta Q$ .

La ecuación [7] que representa el tiempo medio  $\bar{t}$  que una molécula necesita para atravesar un capilar de longitud  $l$  y diámetro  $d$ , debe corregirse para tener en cuenta la posible migración superficial. Clausing (25) consideró que tal migración equivalía a una difusión bidimensional y en el caso de suponer en la superficie adsorbente solamente las fluctuaciones propias de las vibraciones térmicas de los átomos superficiales, expresó el correspondiente coeficiente de difusión así:

$$D_s = \frac{1}{2} \bar{L}_m \bar{u} \quad [52]$$

representando  $\bar{L}_m$  el recorrido libre medio sobre la superficie y  $\bar{u}$  la velocidad media de las moléculas.

En el caso de considerar las fluctuaciones estructurales de la superficie, la distancia  $a$  entre los centros de adsorción  $AA'$  de la figura 5, y el tiempo de acumulación de energía  $\tau'$  [34], serán las que rijan el fenómeno, sustituyendo al recorrido libre medio  $\bar{L}_m$ . Kruyer (60) estudió el coeficiente de difusión para la migración superficial en este caso, proponiendo para el mismo la expresión:

$$D_s = \frac{1}{4} \frac{a^2}{\tau'} \quad [53]$$

Como más adelante se demostrará, si la difusión a través de los poros del adsorbente se desarrolla simultáneamente por los mecanismos b) y c), antes indicados, el coeficiente de difusión mixto, implicando ambos, puede expresarse así:

$$D_i = D + k D_s \quad [54]$$

representando por  $k$  la constante de adsorción:

$$k = \frac{n(1 - \alpha_p)}{c \alpha_p} \quad [55]$$

expresión en la que  $n$  y  $c$  representan las moles de adsorbato por unidad de volumen de sólido y por unidad de volumen de gas respectivamente, y  $\alpha_p$  la porosidad de las partículas.

Como de acuerdo con la ley del coseno de Knudsen, el recorrido más probable entre las paredes de un capilar es el perpendicular a las mismas, si se tiene en cuenta el tiempo de retención de una molécula sobre ellas, el intervalo de tiempo entre dos *evaporaciones* sucesivas de una molécula desde aquéllas tendrá por expresión  $(d/\bar{u}) + \tau$ , para un capilar de diámetro  $d$ , y un tiempo de retención molecular  $\tau$ ; por consiguiente, la expresión del coeficiente de difusión en el seno del gas que llena los poros  $D$ , será:

$$D = \frac{1}{3} d \frac{d}{\frac{d}{\bar{u}} + \tau} = \frac{1}{3} \frac{d^2 \bar{u}}{d + \bar{u} \tau} \quad [56]$$

Considerando ahora un capilar de diámetro  $d + \bar{u} \tau$  y longitud  $l$ , recordando las ecuaciones [1] y [4], de la [55] se deduce:

$$k = \frac{\sigma \frac{\pi(d + \bar{u} \tau)l}{\pi \frac{(d + \bar{u} \tau)^2}{4} l}}{n_i} = \frac{4\sigma}{\frac{d + \bar{u} \tau}{4\sigma}} = \frac{\bar{u} \tau}{d + \bar{u} \tau} \quad [57]$$

$$\bar{u} \cdot \tau$$

Por consiguiente, de las ecuaciones [54], [56] y [57], se llega a la siguiente ecuación para el coeficiente de difusión  $D_i$ :

$$\begin{aligned}
 D_i &= \frac{1}{3} \frac{d^2 \bar{u}}{d + \bar{u} \tau} + \frac{\bar{u} \tau}{d + \bar{u} \tau} D_s = \frac{1}{3} \frac{d^2 \bar{u} + 3 \bar{u} \tau D_s}{d + \bar{u} \tau} = \\
 &= \frac{1}{3} \frac{d^2 \left( 1 + \frac{3 \tau}{d^2} D_s \right)}{\frac{d}{\bar{u}} + \tau} \quad [58]
 \end{aligned}$$

Recordando el significado del coeficiente de difusión, el tiempo medio  $\bar{t}$ , que necesita una molécula para atravesar un capilar de longitud  $l$  y diámetro  $d$ , podrán expresarse de la siguiente manera (25):

$$\bar{t} = \frac{l^2}{6 D_i} \quad [59]$$

Así, pues, en el caso de migración sobre superficies en que puedan despreciarse las fluctuaciones estructurales, de las ecuaciones [52], [58] y [59], se tendrá:

$$\begin{aligned}
 \bar{t} &= \frac{l^2 \left( \frac{d}{\bar{u}} + \tau \right)}{2 d^2 \left( 1 + \frac{3 \tau}{d^2} \frac{1}{2} \bar{L}_m \bar{u} \right)} = \frac{\frac{l^2}{2 d \bar{u}} + \frac{l^2 \tau}{2 d^2}}{1 + \frac{3}{2} \frac{\tau \bar{L}_m \bar{u}}{d^2}} \quad [60]
 \end{aligned}$$

y en el caso de que no puedan ser despreciadas dichas fluctuaciones estructurales, paralelamente, de [53], [58] y [59], se deriva:

$$\begin{aligned}
 \bar{t} &= \frac{l^2 \left( \frac{d}{\bar{u}} + \tau \right)}{2 d^2 \left( 1 + \frac{3 \tau}{d^2} \frac{1}{4} \frac{a^2}{\tau'} \right)} = \frac{\frac{l^2}{2 d \bar{u}} + \frac{l^2 \tau}{2 d^2}}{1 + \frac{3}{4} \frac{\tau}{\tau'} \frac{a^2}{d^2}} \quad [61]
 \end{aligned}$$

Comparando las ecuaciones [7], [60] y [61], se advierte que únicamente se diferencian en los denominadores de los segundos miembros de las dos últimas, que representan las correcciones debidas a la migración superficial de las moléculas de adsorbato, según la naturaleza de la superficie adsorbente.

En la Tabla IV se indican los tiempos medios  $\bar{t}$  evaluados mediante las ecuaciones [60] y [61], que las moléculas de hidrógeno, nitrógeno y compuesto orgánico de peso molecular 100, necesitan para atravesar cuatro capilares de dimensiones especificadas, a la temperatura ambiente. En los doce casos que resultan y que se enumeran ordenadamente en dicha Tabla, se especifican los valores de los distintos términos de las ecuaciones indicadas, para poder apreciar su influencia por separado.

Puede observarse que en los seis primeros casos (excepto al aplicar la ecuación [60], al sexto), cualquiera que sea el mecanismo de la migración superficial, su influencia es despreciable; consecuencia lógica si se advierte que en las ecuaciones [60] y [61], los denominadores se reducen a la unidad, para valores elevados de los diámetros de los capilares  $d$ , caso de los macrocapilares. En los casos -1-, -2-, -4- y -5-, correspondientes a la adsorción más débil de las moléculas de hidrógeno y nitrógeno, el fenómeno global está regido por la contribución temporal correspondiente a la ley del coseno, que constituye la etapa más lenta, mientras que en los casos -3- y -6-, que corresponden a la adsorción más intensa de las moléculas orgánicas, el fenómeno está regido por la tiempo de adsorción, pudiendo tener importancia, en el caso -6-, la migración superficial, según la naturaleza de la superficie.

Paralelamente, con los microcapilares, los casos -7-, -8-, -10- y -11-, correspondientes a las adsorciones débiles de hidrógeno y nitrógeno, están regidas tanto por la ley del coseno como por el tiempo de adsorción, dependiendo de la naturaleza de la superficie adsorbente, el que tenga o no influencia la migración superficial, según resulten aplicables las ecuaciones [60] o [61].

En cuanto a los casos -9- y -12-, referentes a la adsorción más fuerte de las moléculas orgánicas, regidos claramente por el tiempo de adsorción, muestran una tremenda influencia de la migración superficial, que reduce los cinco mil segundos de paso, que corresponderían a ambos casos, de no haber migración, a 1/150 ó 1.540 segundos, en el caso -9-, según el mecanismo migratorio que resulte aplicable, y a 1/15.000 y 22 segundos, respectivamente en el caso -12-. En estos dos últimos casos, el mecanismo migratorio es tan decisivo, que los tiempos de paso  $\bar{t}$ , podrían calcularse simplemente atendiendo al mismo, es decir, teniendo en cuenta las ecuaciones [52], [53] y [59], mediante las expresiones:

$$\bar{t} = \frac{l^2}{3 \bar{L}_m \bar{u}} \quad [62]$$

o

$$\bar{t} = \frac{2 l^2 \tau'}{3 a^2} \quad [63]$$

según cuál de las dos ecuaciones o mecanismos migratorios corresponda.

Debe tenerse en cuenta que las longitudes de los poros de un adsorbente pueden ser superiores a las indicadas para los capilares de la Tabla IV, por lo que, en muchos casos prácticos, pueden resultar tiempos medios de paso  $\bar{t}$ , superiores a los indicados.

Como quiera que la presión bidimensional  $F$  puede alcanzar elevados valores, no es de extrañar que las moléculas adsorbidas, causantes de aquélla, sean capaces de provocar cambios estructurales del adsorbente, sobre todo si éste es poroso; al dilatarse los capilares aumenta la adsorción y con ella la presión  $F$ , etc., etc., llegándose al hinchamiento del adsorbente. Particularmente al producirse la condensación bidimensional y elevarse mucho la presión  $F$ , el adsorbente puede aumentar varias veces su volumen. El hinchamiento de la gelatina, lana, gel de sílice, almidón, etc., al humedecerse, y el del caucho en el seno de hidrocarburos, son algunos ejemplos entre los muchos que se encuentran en la bibliografía.

Al penetrar las moléculas del adsorbato en el interior del adsorbente y provocar las dilataciones de sus poros, efectuarán un trabajo a expensas de su energía térmica; se requerirá, pues, una elevada energía de activación para la penetración intermicelar o intercrystalina. La difusión del hidrógeno a través de la celulosa y sus derivados, está asociada con una energía de activación de varias kcal/mol, ya que el gas ha de ir creando su propio camino al difundirse (9).

Los cambios estructurales debidos a la adsorción pueden ser reversibles o no serlo. Es bien sabido que las sustancias gelificables sufren cambios estructurales duraderos, tanto en su hidratación como en su deshidratación. La existencia de una energía de activación puede ser causa también del fenómeno de histéresis; la apertura de nuevos capilares puede producirse a presiones superiores que su desaparición durante la desorción. Es difícil decidir en los casos prácticos, si la supersaturación durante la condensación bidimensional, o los cambios estructurales, reversibles o irreversibles, son la causa de la histéresis. Sin embargo, la mayoría de los fenómenos de histéresis se deben a capilares de forma y tamaño definidos en la estructura rígida de los adsorbentes microporosos.

### 3. VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCION

En los apartados 2.1 y 2.2.3 se ha visto que la adsorción física propiamente dicha, es decir, la retención de las moléculas de adsorbato por una superficie adsorbente mediante fuerzas de van der Waals, es un fenómeno que no requiere prácticamente energía de activación, transcurriendo por ello de forma casi instantánea. El retraso que se advierte en la práctica, en los procesos de adsorción gas-sólido, se debe a las etapas de transporte del adsorbato desde el seno del gas hasta los centros activos sobre las superficies de los poros del adsorbente. Si la adsorción fuera química, a las resistencias implícitas en las etapas de transporte, habría que añadir la debida a la etapa propiamente de adsorción, es decir, a la formación de enlaces electrónicos entre las moléculas del adsorbato y los átomos superficiales del adsorbente.

Por consiguiente, en general, la resistencia global, en un fenómeno de adsorción fluido-sólido, puede considerarse integrada por las resistencias individuales correspondientes a cada una de las siguientes etapas:

- 1) Transferencia de adsorbato desde el seno del fluido hasta la superficie externa de las partículas.
- 2) Difusión de las moléculas del adsorbato desde las bocas de los poros hasta los centros activos de sus superficies.
- 3) Adsorción de las moléculas del adsorbato sobre los centros activos superficiales.

A continuación se estudia por separado cada una de estas etapas:

#### 3.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL EXTERIOR DEL ADSORBENTE

La transferencia de materia desde el seno de un gas hasta la superficie exterior de las partículas que forman un lecho, es un fenómeno de gran interés en muchos procesos industriales importantes, como procesos catalíticos, secado, etc., no siendo de extrañar, por tanto, que haya sido muy estudiado. Prácticamente en todos los casos, la resistencia de esta transferencia se evalúa mediante un coeficiente de transferencia de materia, función de las distintas variables que influyen sobre su desarrollo.

Tras una exhaustiva revisión bibliográfica de todas las relaciones pro-

puestas para representar los datos experimentales, Gamson (42) formuló una relación generalizada que reproducía los datos experimentales de numerosos investigadores, con lechos fijos y fluidizados, con tamaños de partículas comprendidos entre 2,2 y 15 mm, tanto para transferencia entre lecho y fluido como al revés y para gases y líquidos, con una desviación típica de  $\pm 10$  por 100. Definió un número de Reynolds modificado,  $Re = 6 G/a\mu$ , en el que  $G$  representaba la velocidad másica del fluido, o sea, su caudal por unidad de superficie;  $a$ , la superficie de transferencia de materia por unidad de volumen de lecho, y  $\mu$ , la viscosidad del fluido. Para los límites del número de Reynolds modificado que se indican, propuso las relaciones siguientes:

$$Re > 100$$

$$j_D = \frac{k_g c_{if} M_m}{G} \left( \frac{\mu}{\rho D_v} \right)_f^{2/3} = 1,46 \left( \frac{6 G}{a \mu} \right)^{-0,41} (1 - \alpha_1)^{0,2} \quad [64]$$

$$Re < 10$$

$$j_D = \frac{k_g c_{if} M_m}{G} \left( \frac{\mu}{\rho D_v} \right)_f^{2/3} = 17 \left( \frac{6 G}{a \mu} \right)^{-1} (1 - \alpha_1)^{0,2} \quad [65]$$

$Re = 10 - 100$  interpolación en la Tabla V:

TABLA V

Valores de  $j_D (1 - \alpha_1)^{-0,2}$  frente a  $Re$

Re	$(j_D) (1 - \alpha_1)^{-0,2}$
10	1,70
20	0,89
40	0,48
60	0,35
100	0,24

en las que  $j_D$  es el factor de Colburn para transferencia de materia;  $k_g$ , el coeficiente de transferencia de materia;  $c_i$ , el valor medio de la concentración del gas inerte que no se transfiere;  $M_m$ , la masa molecular media del gas;  $\rho$ , la densidad del gas;  $D_v$ , el coeficiente de difusión del adsorbato

en el seno del gas;  $\alpha_1$ , la porosidad del lecho { subíndice que indica que las propiedades afectadas deben evaluarse como valores medios en la película que se forma sobre la superficie externa del sólido y a través de la cual se produce la transferencia de materia.

### 3.2. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LAS PARTICULAS DE ADSORBENTE

Como se indicó en el apartado 2.6, la difusión en el interior de los poros de las partículas adsorbentes, implica dos mecanismos, el normal de difusión de las moléculas en la fase gaseosa propiamente dicha, con un coeficiente de difusión verdadera  $D$ , y el de migración de dichas moléculas sobre la superficie de los poros, caracterizada por un coeficiente  $D_s$ . El llamado coeficiente de difusión interna  $D_i$ , que implica los dos anteriores, está relacionado con los mismos por la expresión [54], de acuerdo con lo indicado por otros autores, (10), (11) y (65).

La evaluación experimental de los coeficientes  $D_i$ ,  $D$  y  $D_s$  es complicada, disponiéndose de escasos y dispersos valores. Se han propuesto diversas técnicas para la medida del coeficiente de difusión interna  $D_i$ ; Edeskuty y Amundson (36), (37), propusieron un método experimental muy sencillo, planteando rigurosamente el problema en el caso de que la resistencia global estuviese regida por la etapa de difusión interna. El método consiste en mantener un adsorbente en contacto con una solución del adsorbato, a volumen constante y con un grado de agitación suficiente para que resulte despreciable la resistencia a la transferencia en el exterior de las partículas. La concentración inicial de soluto  $c_0$  disminuye con el tiempo, hasta alcanzar la concentración final de equilibrio  $c_\infty$ . Los investigadores plantearon y resolvieron el modelo matemático riguroso del fenómeno, por integración de las ecuaciones de cambio correspondientes. La superposición de las curvas  $c(t)$  teóricas con las experimentales permitió deducir el coeficiente de difusión interna. Se obtuvieron valores de  $D_i$  del orden de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Este mismo método fue aplicado al fenómeno de intercambio iónico (15), (39).

Carman (22), (23), utilizó un lecho diferencial de adsorbente, estudiando su respuesta a una variación brusca de concentración de adsorbato en la corriente gaseosa que penetraba en el mismo. Otros investigadores (45), (92) modificaron más tarde este método. Testin y Stuart (86) midieron dicho coeficiente, por un método semejante, en un aparato BET para la determinación de superficies específicas. Por todos estos métodos, semejantes al de Carman, se obtuvieron valores de  $D_i$  del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s.

Hasta ahora, el procedimiento más riguroso y correcto parece ser el propuesto por el grupo del profesor Smith, de la Universidad Davis de

California. Consideraron todas las combinaciones posibles de resistencias a la transferencia de materia, planteando y resolviendo analíticamente las ecuaciones diferenciales correspondientes, (66), (67), (68), o bien utilizaron soluciones analíticas de otros autores, (78), (79). Experimentaron con lechos adsorbentes fijos, para los que determinaron las curvas de rotura, determinando, a su vez, analíticamente las mismas. Las curvas teóricas resultaron función de uno, dos o tres parámetros, uno de los cuales es siempre  $D_i$ , según influyan en el fenómeno, una, dos o tres resistencias. De la comparación de las curvas teóricas y experimentales dedujeron el valor de  $D_i$ , que en el caso del sistema nitrógeno-vidrio "Vycor", resultó ser  $0,04 \text{ cm}^2/\text{s}$ , y en el del sistema etanol-gel de sílice, en el que también intervenía la resistencia a la adsorción química  $0,13 \text{ cm}^2/\text{s}$  a  $90,5^\circ \text{C}$  y  $0,019 \text{ cm}^2/\text{s}$  a  $155^\circ \text{C}$ . Todos estos valores venían a ser unas *mil* veces superiores que los obtenidos por los métodos tipo Carman, que al parecer adolecían del defecto de incluir como resistencia a la difusión interior, la resistencia a la transferencia externa, ya que siempre se trató de sistemas de gas-sólido, estacionarios, en los que dicha transferencia externa es lenta y debe influir decisivamente en el fenómeno.

El principal inconveniente del método de Smith y colaboradores estriba en la necesidad de establecer a priori un modelo cinético para la quimiadsorción, si se presupone su existencia. Además, implica la obtención experimental de la curva de rotura del lecho fijo, cuya forma depende grandemente de las condiciones fluidodinámicas del fenómeno.

### 3.3. ADSORCION PROPIAMENTE DICHA

Para la etapa de adsorción propiamente dicha, una teoría cinética elemental (70) conduce a la ecuación de velocidad:

$$v = \frac{c'_1 c'_2 n}{c'_1 n + c'_3 e^{-E/RT}} \left[ 1 - e^{-\frac{(c'_1 n + c'_3 e^{-E/RT}) t}{c'_2}} \right] \quad [66]$$

en la que  $v$  representa la velocidad de adsorción (moléculas adsorbidas por unidad de superficie y unidad de tiempo);  $E$ , la energía de activación; y  $c'_1$ ,  $c'_2$  y  $c'_3$ , son constantes cinéticas, teniendo el resto de los símbolos el significado habitual.

Como ya se ha indicado, en los casos de adsorción meramente física, al ser prácticamente nula la energía de activación  $E$ , y teniendo en cuenta el gran valor de  $n$ , la ecuación [66] conduce a un valor infinito de  $v$ , es decir, la adsorción propiamente dicha transcurre instantáneamente. Por el contrario, si la etapa de adsorción propiamente dicha es activada o química, se requieren tiempos apreciables para alcanzar el equilibrio, (46), (53), (76), (95).

Parece opinión generalizada, el que los fenómenos de adsorción física, sin activar, y adsorción química, activada, puedan coexistir en ciertos intervalos de temperatura, variables en los distintos sistemas, (13), (19), (46), (85).

Sin embargo, existe bastante confusión acerca de cuando una adsorción puede considerarse o no como química, e incluso sobre si una adsorción química debe ir acompañada, necesariamente, de efectos térmicos importantes o puede ser no activada. En una investigación sobre adsorción de hidrógeno en cobre a 0° C, Ward (93) detectó un fenómeno de adsorción extremadamente rápido, seguido de una adsorción lenta; el calor de adsorción del primero fue de 10 kcal/mol, suponiéndose se trataba de una quimiadsorción con una energía de activación muy pequeña, encontrándose que el fenómeno lento transcurría con una velocidad proporcional a la potencia 1/2 del tiempo, comportamiento característico de un fenómeno de difusión. Bull, Hall y Garner (18), encontraron que, a temperatura ambiente, un carbón en polvo quimiadsorbía cuantitativamente una carga de oxígeno en 10 a 30 segundos, lo que suponía una energía de activación muy pequeña. Barrer y Rideal (6) investigaron extensamente la adsorción de hidrógeno sobre carbón; encontraron que por debajo de —78° C, la adsorción es física, con un calor de adsorción que oscila entre 1,38 y 1,65 kcal/mol; entre —78° C y 300° C la adsorción es escasa; por encima de 300° C se observó un fenómeno de adsorción lenta, pues a temperaturas superiores a los 700° C se encontró un calor de adsorción de 50 kcal/mol, que confirmaba la existencia de una quimiadsorción. La cinética del proceso resultó compleja: entre 300 y 600° C, la velocidad dependía exponencialmente de la temperatura y la energía de activación aumentaba continuamente con la cantidad adsorbida, desde 10 a 30 kcal/mol. Por encima de 600° C, la velocidad se hacía proporcional a la potencia 1/2 de la temperatura absoluta, comportamiento típico de una difusión.

Barrer (67), (7), (8), observó que la quimiadsorción de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, sobre diversos carbones no comienza hasta temperaturas próximas a 700° C y es fuertemente activada. Para el metano obtuvo una energía de activación de 53 kcal/mol.

Los datos disponibles permiten clasificar los fenómenos de quimiadsorción del siguiente modo:

- Quimiadsorción rápida que prácticamente no parece activada.
- Quimiadsorción que se produce a partir de ciertas temperaturas y es claramente activada.
- Quimiadsorción que se produce a cualquier temperatura y es claramente activada.

La complejidad del fenómeno de adsorción es evidente, y cuando coexisten las adsorciones física y química, la distinción entre los efectos de una y otra no está resuelta.

### 3.4. RESUMEN

Como quiera que si se trata de una adsorción física, puede ignorarse la tercera resistencia estudiada, y la primera se evalúa mediante un coeficiente individual de transferencia de materia  $k_g$ , a falta de un conocimiento preciso de la segunda, si se la representa también en función de un coeficiente individual de transferencia  $k_s$ , podría escribirse:

$$\frac{dn}{dt} = k_g a (C - c) = k_s a (c - n) = K_G a (C - n) \quad [67]$$

representando  $C$  la concentración de adsorbato en el seno del gas en el exterior de las partículas;  $c$ , la concentración de adsorbato en el gas en el interior de las partículas;  $n$ , la concentración de adsorbato en el adsorbente, y  $K_G$ ,  $k_g$ ,  $k_s$ , los coeficientes de transferencia de materia, global e individuales, que para algunos sistemas gas-sólido, vienen expresados empíricamente en la bibliografía, (20), (21), (35), (44), (79).  $a$  representa aquí la superficie de contacto por unidad de volumen entre las dos fases.

## 4. TECNOLOGIA DE LA ADSORCION

### 4.1. LECHOS FIJOS Y MOVILES

Los sistemas o disposiciones posibles para llevar a cabo un proceso de adsorción son numerosos (89), pero los más utilizados en la práctica, cuando se trata de la adsorción de gases, son los lechos fijos y los lechos móviles.

Las instalaciones de lecho fijo constan, fundamentalmente, de dos o más lechos idénticos, por uno de los cuales circula la mezcla gaseosa, uno de cuyos componentes se desea adsorber, para que el lecho se vaya saturando de adsorbato. Si la velocidad global de adsorción fuera infinita, existiría, en cada momento, una sección transversal de lecho que dividiría a éste en dos zonas netamente diferenciadas: desde la entrada hasta la misma, el lecho estaría saturado, mientras que desde ella hasta la salida, el lecho estaría completamente virgen. Sin embargo, la existencia de resistencias al paso de adsorbato desde el seno del gas a la superficie del adsorbente, retardan su transferencia haciendo que la velocidad global de adsorción no sea infinita. Por ello, la separación entre las dos zonas, saturada y virgen, no será una superficie nítida, sino una *zona intermedia*, cuyo estado de saturación variará a lo largo de la misma, según un perfil en forma de S, la zona AB de la figura 10, a).

A medida que progresa la adsorción, la *zona de transición*, o *zona de adsorción*, se traslada a lo largo del lecho hasta alcanzar su extremo, en cuyo momento, la mezcla gaseosa de salida empezará a contener cantidades crecientes de adsorbato. El tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación hasta que el adsorbato comienza a abandonar el lecho, en la corriente de salida, se denomina *tiempo de rotura*,  $T_R$ , del lecho y constituye una importante variable de diseño, figura 10, b).

Por consiguiente, si se quiere evitar la pérdida de adsorbato, al alcanzar el tiempo de rotura, habrá que interrumpir el paso de mezcla gaseosa por el lecho. Habitualmente, juegos de dos o más lechos, permiten que uno actúe como adsorbente, mientras que los demás están siendo regenerados por desorción.

Para evitar la discontinuidad de la operación se utilizan frecuentemente, lechos móviles, en los que se descarga continuamente, por su parte inferior, adsorbente saturado, reponiéndose, por su parte superior, el adsor-

bente fresco. La regeneración del adsorbente por desorción se lleva a cabo en un segundo lecho, móvil o fijo.

Una modalidad de lecho móvil la constituye el proceso denominado *hipersorción*, en el que el adsorbente circula en contracorriente con la mezcla gaseosa en una columna, que incluso puede ser de pisos, dividida en dos sectores independientes: el superior donde se desarrolla la adsorción, y el inferior de regeneración del adsorbente, donde se desarrolla la desorción. El adsorbente regenerado se recircula mecánica o neumáticamente desde el sector inferior al superior.

#### 4.2. CURVA DE ROTURA DE UN LECHO ADSORBENTE

Como se acaba de indicar, el tiempo de rotura de un lecho adsorbente fijo, se define como el tiempo de funcionamiento  $T_R$ , necesario para que aparezca adsorbato en la corriente gaseosa de salida, en cantidad detectable,  $c_r$ , figura 10, b). A partir de ese momento, la concentración de adsorbato en dicha corriente,  $C$ , aumenta progresivamente hasta alcanzar la concentración  $C_e \sim C_o$ , coincidente prácticamente con la correspondiente a la corriente gaseosa que entra en el lecho, en un período de tiempo  $\Delta T_R$ , variable según el sistema de que se trate.

Si se representa la razón  $C/C_o$ , frente al tiempo, figura 10, b), resulta la curva en forma de S, representada, que se denomina curva de rotura del lecho fijo. La forma de esta curva indica la existencia en el lecho de una zona en la que la concentración de adsorbato varía longitudinalmente y en la que únicamente continúa el fenómeno de adsorción, encontrándose el resto del lecho saturado. La longitud de esta *zona de adsorción*, varía mucho con las condiciones de operación, tales como caudal gaseoso, tamaño y forma de las partículas adsorbentes, temperatura, concentración inicial de adsorbato en la corriente de entrada, etc., así como de ciertos parámetros fundamentales, variables con los sistemas, como coeficiente de transferencia de materia en el exterior de las partículas adsorbentes, coeficiente de difusión en el interior de los poros de las mismas, constantes de velocidad de adsorción, cuando la resistencia que corresponde a la etapa de adsorción propiamente dicha es apreciable, y forma y características de la isoterma de equilibrio.

Por otra parte, la longitud de la zona de adsorción puede no ser constante, para un sistema en condiciones de operación determinadas, pues frecuentemente se requiere un cierto período de estabilización, aumentando algo la longitud a medida que se desplaza a lo largo del lecho adsorbente.

Puesto que, como se verá a continuación, es necesario disponer del *tiempo de rotura* y de la *longitud de la zona de adsorción*, para poder dimensionar los lechos adsorbentes, si se quiere evitar su determinación experimental previa en instalaciones piloto, habría que disponer de un

TABLA IV

Tiempos medios de paso  $t$  de las moléculas de hidrógeno, nitrógeno y compuesto orgánico ( $p.m. = 100$ ) a través de cuatro capilares de dimensiones especificadas, a temperatura ambiente, calculados con las ecuaciones [60]\* y [61]\*\*

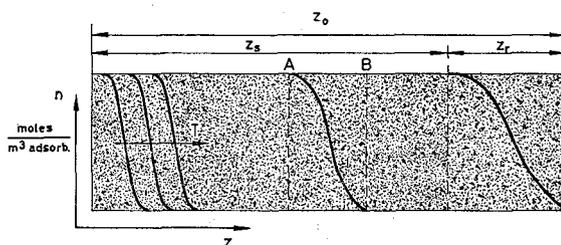
	Hidrógeno $\tau = 10^{-12}$ s $\bar{u} = (15) (10^4)$ cm/s	Nitrógeno $\tau = 10^{-10}$ s $\bar{u} = (5) (10^4)$ cm/s	Compuesto orgánico $\tau = 10^{-4}$ s $\bar{u} = 10^4$ cm/s
<b>Macropilares</b>	- 1 -	- 2 -	- 3 -
$l = 10$ cm; (60)	$[(3 \times 10^{-3}) + (5 \times 10^{-9})] / 1 \sim 3 \times 10^{-3}$ s	$[(10^{-2}) + (5 \times 10^{-7})] / 1 \sim 10^{-2}$ s	$[(5 \times 10^{-2}) + (5 \times 10^{-4})] / 1 \sim 5 \times 10^{-1}$ s
$d = 10^{-1}$ cm (61)			
$l = 10^{-1}$ cm; (60)	- 4 -	- 5 -	- 6 -
$d = 10^{-4}$ cm (61)	$[(3 \times 10^{-4}) + (5 \times 10^{-7})] / 1 \sim 3 \times 10^{-4}$ s	$[(10^{-3}) + (5 \times 10^{-5})] / 1 \sim 10^{-3}$ s	$[(5 \times 10^{-3}) + (50)] / 76 \sim 50 / 76 \sim 7 \times 10^{-1}$ s $[(5 \times 10^{-3}) + (50)] / 1 \sim 50$ s
<b>Micropilares</b>	- 7 -	- 8 -	- 9 -
$l = 10^{-2}$ cm; (60)	$[(3 \times 10^{-4}) + (5 \times 10^{-5})] / 1 \sim 3,5 \times 10^{-4}$ s	$[(10^{-3}) + (5 \times 10^{-3})] / 5 \sim 10^{-3}$ s	$[5 \times 10^{-3} + (5.000)] / [7,5 \times 10^3] \sim 1 / 150$ s
$d = 10^{-6}$ cm (61)		$[(10^{-3}) + (5 \times 10^{-3})] / 1 \sim 6 \times 10^{-3}$ s	$[5 \times 10^{-3} + (5.000)] / 3,3 \sim 1.540$ s
$l = 10^{-3}$ cm; (60)	- 10 -	- 11 -	- 12 -
$d = 10^{-7}$ cm (61)	$[(3 \times 10^{-5}) + (5 \times 10^{-5})] / 10 \sim 8 \times 10^{-4}$ s	$[(10^{-4}) + (5 \times 10^{-3})] / (4 \times 10) \sim 10^{-2}$ s	$[5 \times 10^{-4} + (5.000)] / 7,5 \times 10^7 \sim \frac{1}{15.000}$ s
		$[(10^{-4}) + (5 \times 10^{-3})] / 1 \sim 5 \times 10^{-3}$ s	$[5 \times 10^{-4} + (5.000)] / 226 \sim 22$ s

(\*) Se ha supuesto un valor,  $L_m = (5) (10^{-7})$  cm

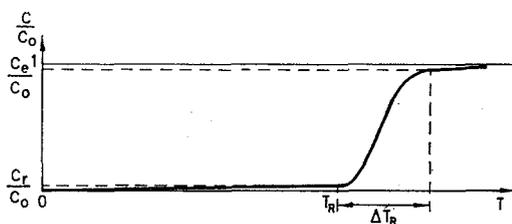
(\*\*) Se ha supuesto unos valores,  $\tau' = (3) (10^{-8})$  s y  $a = (3) (10^{-6})$  cm

modelo teórico, que a partir del mínimo de datos básicos, fácilmente determinables, permitiese la predicción de las *curvas de rotura* para cualesquiera sistemas y condiciones de operación.

El primer intento digno de consideración en este sentido se debe a Hougen y Marshall (54), pero su tratamiento se limita a aquellos casos en que la adsorción es isoterma, con curva de equilibrio lineal y en los que la difusión en los poros de las partículas adsorbentes sea tan rápida, comparada con la transferencia en el exterior de las mismas, que puede suponerse que esta última etapa es la controlante del proceso global. Esta situación se presenta normalmente sólo para bajas velocidades de circulación del fluido y para partículas adsorbentes de pequeño tamaño.



a) Lecho adsorbente fijo.



b) Curva de rotura

Figura 10.—Lecho adsorbente fijo.

Otros investigadores, (3), (41), (69), (81), presentaron hace ya tiempo modelos matemáticos para sistemas de adsorción en los que controlase la transferencia externa o la adsorción superficial. Thomas (87), Rosen (79) y Edeskuty y Amundson (36), (37), resolvieron el problema cuando la difusión interna era la única etapa controlante. Rosen (79) consideró los efectos combinados de transferencia externa y la difusión interna. Posteriormente, Masamune y Smith (66) desarrollaron una solución integrada, para el caso más general de triple resistencia, ofreciendo así el tratamiento más completo y riguroso del problema que nos ocupa.

### 4.3. CARACTERISTICAS DEL DISEÑO

#### *Lecho fijo.*

La longitud  $z_0$  de un lecho fijo de adsorción, figura 10, puede considerarse integrada por dos sumandos: la longitud  $z_s$ , correspondiente a la porción de lecho que, al alcanzarse el tiempo de rotura  $T_R$ , se ha saturado totalmente de adsorbato, y la longitud  $z_r$ , correspondiente a la porción final del mismo, en la que la concentración de adsorbato en ambas fases varía longitudinalmente, o sea, la longitud de la *zona de adsorción*, que, tras desplazarse a lo largo del lecho, llega al extremo final del mismo.

En ocasiones, la forma de la curva de rotura determina una longitud de *zona de adsorción* tan grande, que toda la del lecho corresponde a la misma, si éste se quiere mantener dentro de unas dimensiones moderadas.

En líneas generales, al diseñar un lecho de adsorción fijo, se siguen los pasos que se indican a continuación:

Teniendo en cuenta la naturaleza del adsorbato, su concentración  $C_0$ , en la mezcla gaseosa y el caudal de ésta que deba tratarse, se determina:

— Adsorbente adecuado y la forma y tamaño de sus partículas.

— Temperatura y presión media de operación.

— Velocidad conveniente, a fin de que la pérdida de carga por unidad de longitud sea tal que, para varias longitudes posibles, resulten valores próximos a la presión media deseada, evaluándose los costes energéticos en cada caso.

— Para el caudal de gas a tratar y las velocidades posibles, teniendo en cuenta la porosidad  $\alpha_1$  del posible lecho, se calculan las secciones transversales que resultarán para las mismas.

— Deberá disponerse de las curvas de rotura de los sistemas de que se trate en las posibles condiciones de operación deducidas. La gran dificultad de su predicción teórica, (24), (73), (89), ha motivado que, hasta ahora, se haya recurrido siempre a su determinación experimental.

— Decidido el número de lechos que integrarán el equipo de adsorción-desorción, se estimará el tiempo  $T$  que debe durar la operación directa, para permitir durante ella la regeneración del lecho o lechos saturados.

— El tiempo de funcionamiento  $T$  deberá ser, como máximo, el de rotura del lecho del adsorbente de que se trate.

— A partir del intervalo  $\Delta T_r$  de la curva de rotura, figura 10, b), y de la velocidad estimada para el gas, se deducirá la longitud  $z_r$ , correspondiente a la *zona de adsorción*.

— Si el tiempo de funcionamiento  $T$  rebasa a  $\Delta T_r$ , la longitud  $z_s$ , correspondiente a la zona saturada, se calcula a partir de la diferencia  $T - \Delta T_r$ , y de la velocidad del gas, o bien deduciendo de la isoterma de adsorción la cantidad de adsorbente necesaria para saturarse de adsorbato, con el caudal del mismo que corresponde, durante dicho tiempo  $T - \Delta T_r$ , teniendo en cuenta la porosidad propia del lecho.

— Se comprende que, según las premisas de partida, pueda alterarse el orden de alguno de los pasos indicados y que, en cualquier caso, dentro de los intervalos viables de las variables, deberán repetirse los cálculos hasta llegar al diseño óptimo desde el punto de vista económico. De todas formas, hasta el momento siempre subsistirá la incertidumbre de extrapolar las curvas de rotura, determinadas en el laboratorio, para lechos de dimensiones industriales.

### *Lecho móvil.*

Para la adsorción en lecho móvil es necesario disponer de longitudes de lecho iguales o mayores que las correspondientes a las *zonas de adsorción* deducibles de las curvas de rotura, en las condiciones de operación que se establezcan, pues únicamente a través de ellas se produce la transferencia de adsorbato del gas al sólido.

Para la adsorción de un solo adsorbato, a estos lechos les serán aplicables las ecuaciones generales (27):

$$h = G'/S \int_{p_2}^{p_1} \frac{P dp}{k_g a (P - p)^2 (p - p_i)} = G'/S \int_{p_2}^{p_1} \frac{P dp}{K_G a (P - p)^2 (p - p_e)} \quad [68]$$

para el caso de mezclas concentradas, y

$$h = \frac{G'/S}{\frac{k_g a P}{H_G}} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_i} = \frac{G'/S}{\frac{K_G a P}{H_{GT}}} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e} \quad [69]$$

en el caso de mezclas diluidas; en estas ecuaciones,  $G'$  representa la velocidad másica del gas inerte o portador;  $P$ , la presión total;  $p$  e  $Y$ , las presiones parciales y razones molares del adsorbato;  $H_G$  y  $H_{GT}$ , las alturas de las unidades de transferencia, individual y total respectivamente; y  $N_G$  y  $N_{GT}$ , los números de unidades de transferencia individuales y totales respectivamente.

Se comprende que, o se conocen los coeficientes de transferencia individuales o globales [67], o las alturas de las unidades de transferencia, para el caso específico de que se trate, y se aplican las ecuaciones [68]

o [69], o habrá que disponer también de las curvas de rotura, para poder dimensionar adecuadamente los lechos móviles, considerándolos como fijos con una velocidad gaseosa suma de las correspondientes a las dos fases en contracorriente.

#### *Suspensiones líquidas agitadas.*

Para la adsorción de componentes de soluciones líquidas, la operación suele desarrollarse discontinuamente, mezclando adsorbente y solución y agitando hasta alcanzar las condiciones de equilibrio, separando a continuación uno y otra, por sedimentación, filtración, etc.

Como quiera que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, dependerá, también ahora, de las tres resistencias en serie que encuentra el adsorbato en su paso desde el seno de la solución hasta la superficie del adsorbente, y éstas no pueden evaluarse teóricamente, habrá que recurrir siempre a la experimentación en planta piloto. En este caso la extrapolación de las condiciones de experimentación a las industriales puede ser delicada, sobre todo en lo referente a la agitación.

#### 4.4. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS LECHOS FIJOS Y MOVILES

Los lechos fijos son de fácil y económica instalación y en ellos el adsorbente experimenta la mínima erosión. Funcionan discontinuamente, debiendo someterse a regeneración a intervalos regulares. Al utilizar más adsorbente del necesario, a fin de alcanzar tiempos de residencia adecuados en la zona de adsorción, las pérdidas de carga en el lecho son mayores. Es difícil la recuperación del calor necesario durante su regeneración. Operan en régimen no estacionario. Se utilizan, generalmente, para escalas de operación pequeña y media. Para su diseño se requiere la determinación experimental de las curvas de rotura.

Los lechos móviles operan en régimen estacionario, llevándose a cabo casi siempre, la regeneración del adsorbente en la parte inferior de la misma columna que los alberga, la cual puede ser incluso de un diámetro más reducido, al ser permisibles en ella, mayores velocidades del gas. El adsorbente regenerado se recircula mecánica o neumáticamente a la parte superior del lecho adsorbente. Los tiempos para cada ciclo de operación son menores que en los lechos fijos. Tienen los inconvenientes inherentes a la circulación de sólidos con la consiguiente erosión del adsorbente. Para su diseño se requiere la determinación experimental de los coeficientes de transferencia, o de las correspondientes curvas de rotura. Se utilizan, generalmente, para operaciones de elevada capacidad.

## 5. INVESTIGACION PROPIA

En los laboratorios de la Cátedra de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid se viene trabajando desde hace unos años sobre el fenómeno de adsorción de gases en lechos de sólidos porosos, con miras a la obtención de datos fundamentales sobre el mismo, que aminoren el actual empirismo en el diseño de los aparatos donde desarrollarlo.

En primer lugar se puso a punto una delicada técnica original que permite evaluar la resistencia global que encuentra un componente de una mezcla gaseosa al adsorberse sobre un sólido poroso. Mediante ella, y con el auxilio de las ecuaciones de balance oportunas, así como de las precisas relaciones de la bibliografía para la correcta evaluación de la resistencia en el exterior de las partículas sólidas, pudo deducirse la resistencia que la sustancia que se adsorbía encontraba en el interior de los poros de las mismas, es decir, pudo calcularse el coeficiente de difusión interna  $D_i$ , sobre el que, según se ha visto, apenas existen datos precisos en la bibliografía.

Se estudió la adsorción de dos gases, etileno y metano, diluidos con el gas inerte hidrógeno, sobre tres adsorbentes, gel de sílice, carbón y tamiz molecular tipo Linde 13X, el primero en forma de partículas esféricas y los dos últimos en forma de pequeños cilindros. Con fines comparativos se investigó también el sistema amoníaco-hidrógeno-carbón activo. En todos los casos se comprobó que el fenómeno transcurría según dos etapas bien diferenciadas: una rápida, que se completaba en algunas décimas de segundo, y otra mucho más lenta, que se prolongaba algunas decenas de minutos. Los datos experimentales de la primera sirvieron de base para el cálculo de los coeficientes de difusión interna  $D_i$ . Interpretando, en principio, la etapa lenta como una quimiadsorción que transcurría de acuerdo con una reacción de primer orden, a partir de los datos experimentales se determinaron las diferentes constantes de velocidad de adsorción de la misma.

Con los coeficientes de difusión interna y las aparentes constantes de velocidad de adsorción, un modelo matemático de la bibliografía permitió calcular las curvas de rotura de los sistemas metano-carbón activo y etileno-tamiz 13X. Determinadas experimentalmente las curvas de rotura aludidas en los correspondientes lechos fijos, pudieron compararse con las

calculadas y deducir interesantes conclusiones sobre la naturaleza verdadera de los fenómenos en estudio.

A fin de completar, confirmar y aclarar la información básica, reunida en la investigación del fenómeno de adsorción, se inició más tarde el estudio del fenómeno inverso de desorción con los sistemas etileno-tamiz molecular, etileno-carbón, metano-tamiz molecular, metano-carbón y amoníaco-carbón.

Dada la gran semejanza, en cuanto a la interpretación teórica se refiere, entre los fenómenos de adsorción e intercambio iónico, y a fin de aprovechar nuestra experiencia con el primero de ellos, recientemente se ha abordado también en nuestro laboratorio, la determinación de los coeficientes de difusión interna de determinadas resinas cambiadoras con miras a proporcionar datos de diseño precisos.

En los cuatro subapartados siguientes se da cuenta de los cuatro programas de investigación indicados.

## 5.1. DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION INTERNA EN ADSORCION

### 5.1.1. *Instalación experimental y técnica operatoria.*

#### *Instalación experimental.*

La figura 11 representa un esquema del aparato diseñado (14), (26), (70).

Un tubo de vidrio pyrex, 1, de 4,4 cm de diámetro interno y 65 cm de longitud, con una placa de vidrio poroso soldada en su parte inferior, alberga un lecho de partículas adsorbentes, mantenido en estado fluidizado por la corriente gaseosa que atraviesa la citada placa. El lecho está rodeado por una camisa por la que se pueden hacer circular diversos fluidos termostatados, a fin de mantener constante la temperatura del lecho en cada experimento. La longitud del tubo es suficiente para impedir el arrastre de partículas del lecho, aun en estado de fluidización intensa; los poros de la placa de la base son suficientemente amplios para provocar una pérdida de presión reducida.

El gas fluidizante está impulsado por el compresor II, que consta de dos membranas accionadas en movimiento alternativo por un eje común y con un recorrido muy pequeño, con lo que se consigue que las oscilaciones de presión sean mínimas. Dicho compresor debía cubrir dos requisitos esenciales: ser capaz de proporcionar el caudal de gas adecuado para alcanzar la fluidización de los distintos adsorbentes en todas las condiciones de experimentación y presentar una estanqueidad absoluta, para evitar que las fugas de gas falseasen los resultados experimentales. Por ello, así como para evitar la adsorción del gas en el interior del compresor, todas

las partes metálicas en contacto con aquél son de acero inoxidable y las uniones entre cámaras, los alojamientos de las válvulas y las conexiones de entrada y salida del gas están hechas con cierres tóricos que proporcionan una estanqueidad excelente, comprobada con un detector electrónico. Por último, para evitar la calefacción del gas durante su compresión, las cabezas del compresor están provistas de serpentines de refrigeración. Como la pérdida de carga en todo el aparato era tan sólo de 30-45 cm de agua, la razón de compresión del compresor en funcionamiento era prácticamente la unidad; en tales condiciones el caudal garantizado por el suministrador (5.070 l/h en C.N.) era muy superior al necesario para la fluidización satisfactoria de todos los adsorbentes utilizados.

La medida correcta del caudal másico de gas es muy importante, pues es la variable que más influye sobre el coeficiente de transferencia de materia en el exterior de las partículas. Por ello se midió con precisión en todos los experimentos mediante el rotámetro de flotador de vidrio III, que se calibró cuidadosamente mediante un medidor contrastado y con hidrógeno de la misma calidad que el que se había de utilizar como gas portador en los experimentos. El caudal másico que proporciona el compresor es función de la presión absoluta del sistema medida en la región de aspiración del mismo. El manómetro IV, de 150 cm de longitud, lleno parcialmente con mercurio bidestilado, permitió la medida de dicho parámetro.

Mediante las oportunas válvulas, los gases procedentes de dos cilindros a presión, pueden introducirse en la bureta XII, de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad, rodeada de una camisa para asegurar la uniformidad de temperatura. Desde dicha bureta, por desplazamiento con mercurio, el volumen de gas medido, a temperatura y presión conocidas, se introducía en el sistema, cuyo lecho de adsorción podía aislarse también del resto de la instalación con las válvulas adecuadas.

Merced a una construcción muy esmerada con vidrio pyrex, llaves y grasa de alto vacío y juntas tóricas de neopreno en todos aquellos casos en que se precisó efectuar uniones vidrio-metal o metal-metal, se consiguió un elevado grado de estanqueidad. Las pérdidas, medidas experimentalmente a vacío, son del orden de 0,25 cm<sup>3</sup>/hr, es decir, una variación de presión de 0,1 mm de Hg/hr. El volumen total de la instalación, medido con hidrógeno, resultó ser 1.947 cm<sup>3</sup>, correspondiendo al tubo que contiene el lecho adsorbente aproximadamente los 2/3 del volumen total.

Como quiera que la fase gaseosa fue siempre una mezcla binaria con un solo componente adsorbible, las variaciones de su concentración se obtuvieron midiendo los cambios en la presión estática del sistema. Aunque estos cambios pudieron seguirse durante la etapa de adsorción lenta mediante el manómetro de mercurio IV con un error inferior al 1 por 100,

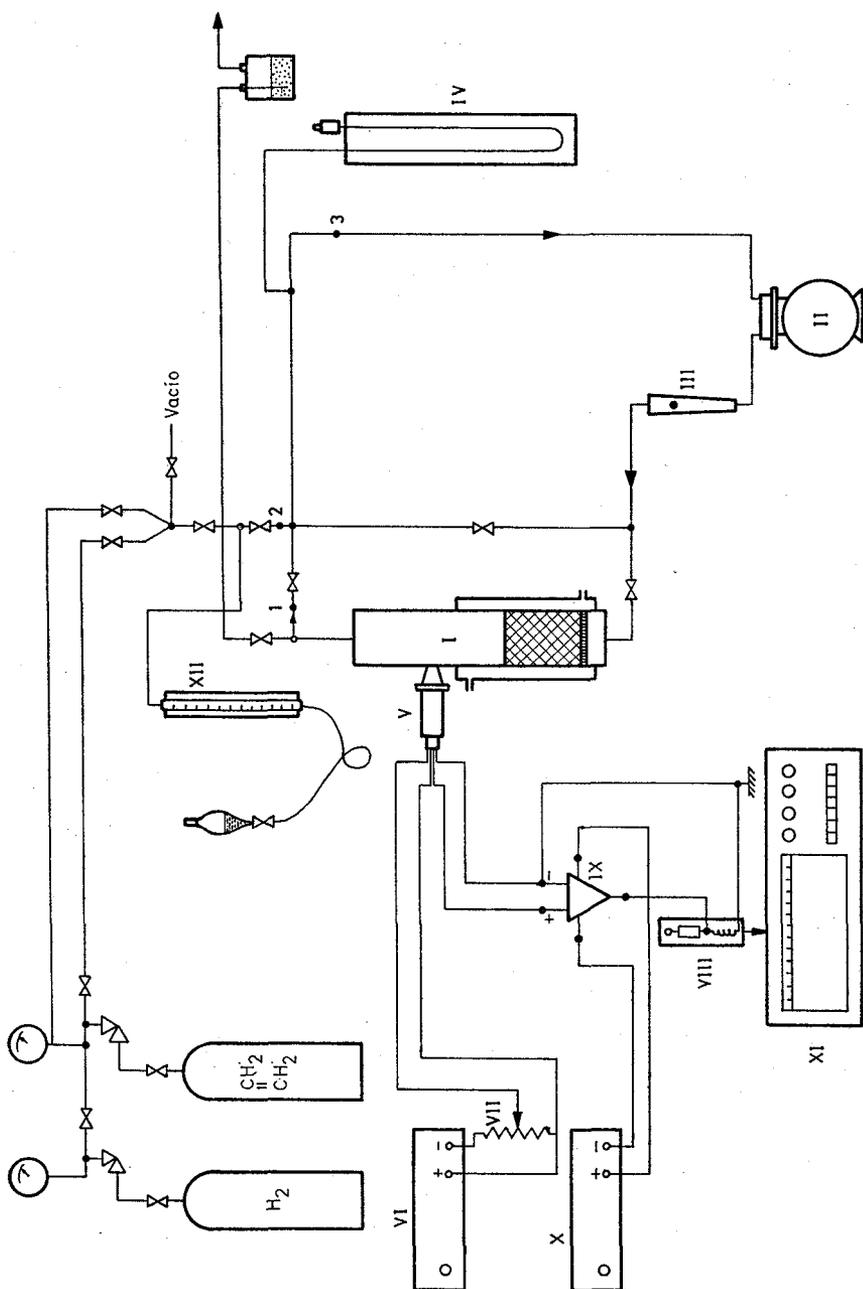


Figura 11.—Esquema del aparato utilizado en los experimentos de adsorción.

para medir las variaciones rápidas de la presión que tienen lugar durante la primera etapa de la adsorción en un intervalo inferior a 1 segundo, hubo que instalar una serie de elementos muy sensibles que transmitían las mismas a un registrador de gran velocidad. En la parte superior del lecho adsorbente, en el tubo I, se instaló con tal fin un captador de presión que mediante una membrana de acero inoxidable muy fina que lleva unidas por una de sus caras cuatro galgas extensométricas conectadas entre sí para formar un puente eléctrico genera una señal proporcional a la deformación de la membrana producida por la acción de la presión sobre su otra cara. Para que la respuesta del captador-transductor no deforme la señal de presión, es fundamental conocer las características dinámicas del mismo:

- El error máximo por falta de linealidad e histéresis es de  $\pm 0,75$  por 100 de la señal máxima, y como el margen del aparato es de 0 a 250 mm de Hg, tal error representa como máximo  $\pm 1,9$  mm de Hg.
- La variación de sensibilidad con la temperatura es sólo de 0,009 por 100 por cada grado centígrado, error que resulta despreciable teniendo en cuenta que la variación máxima de la temperatura del laboratorio durante un experimento fue de 2 a 3° C.
- Es prácticamente insensible a las vibraciones externas.
- Finalmente, el parámetro más importante es el tiempo de respuesta del aparato, 1/16.000 segundos, que no introduce errores de captación en señales con frecuencia inferior a 4.000 c.p.s.

En la figura 12 a) se representa la sensibilidad del captador-transductor en circuito abierto, obtenida con una tensión de excitación de 5 V, en corriente continua. Puede observarse la excelente linealidad de la respuesta obtenida en diversas épocas y condiciones experimentales. En la figura 12 b) se esquematiza la conexión estanca del instrumento al sistema, que fue especialmente cuidada, ya que de no hacerse correctamente podría introducir una constante de tiempo que falsease las medidas dinámicas de presión.

Evaluada la constante de tiempo del instrumento debidamente conectado, es decir, el tiempo que tardaría en transmitirse la presión a lo largo de la instalación de medida cuando se produzca un salto brusco en la membrana, manteniendo constante la velocidad inicial de transmisión, resultó ser  $\tau = 5,6 \cdot 10^{-8}$  seg (70), (71), (72), valor muy pequeño que no falsea los resultados.

Para alimentar el puente del transductor se utiliza una fuente de tensión estabilizada, VI, que se conecta a través de un potenciómetro "Helipot" de 1.000  $\Omega$ , VII, para obtener el valor deseado de la tensión de alimentación, que en todos los casos fue de 5,0 V.

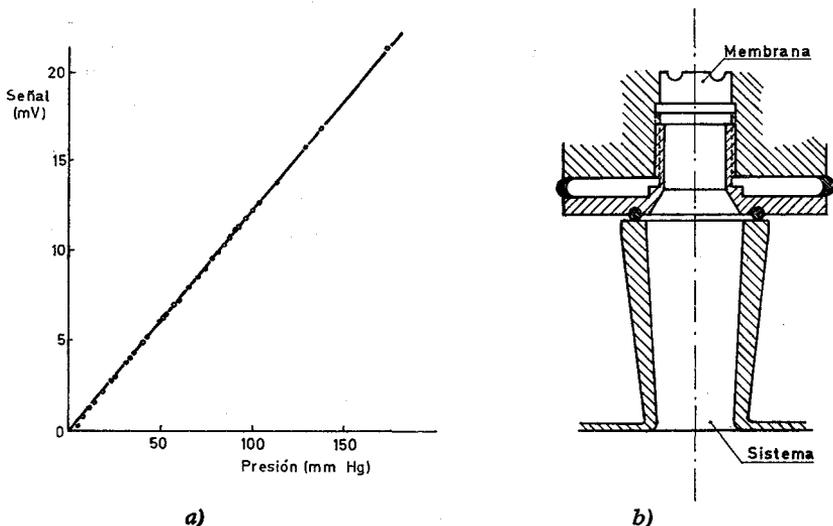


Figura 12.—Sensibilidad (a) y conexión (b) del captador-transductor.

La señal del transductor se alimenta a un galvanómetro de espejo miniatura, VIII, una vez amplificada previamente mediante un amplificador operacional, IX, que se polariza con una fuente de tensión estabilizada, X. El galvanómetro tiene una frecuencia natural de 1.000 c.p.s. y con el amortiguamiento adecuado reproduce con fidelidad frecuencias de hasta 600 c.p.s., lo que corresponde a un tiempo de respuesta de  $1/2.400$  segundos. Por su parte, el amplificador operacional reproduce con fidelidad señales que varíen con velocidad inferior a  $1,1 \text{ V}/\mu\text{s}$ , es decir, señales de  $1,1 \text{ V}$  de amplitud y frecuencia inferior a 250.000 c.p.s.

En la cadena de elementos que recorre la señal de presión es, pues, el galvanómetro el más perturbador, seguido del captador de membrana; ambos son elementos mecánicos y su diseño responde a las últimas técnicas desarrolladas para esta clase de instrumentos.

Por último, la señal que sale del galvanómetro se registra en el aparato XI, registrador mediante proceso fotográfico, que puede arrastrar el papel a una velocidad de hasta 200 m/seg.

#### *Técnica operatoria.*

Se comienza por desgasificar toda la instalación, conectándola a una bomba de vacío que produce una presión absoluta inferior a  $0,1 \text{ mm}$  de Hg, que se mantiene al menos durante 24 horas. Para facilitar la desorción de cualquier producto que pudiera tener el adsorbente y, en particular, el

etileno o el metano adsorbidos en experimentos previos, se somete el lecho a la presión anterior y a una temperatura de 275° C durante un período que oscila entre 5 y 8 horas, según la cantidad de soluto adsorbida previamente. A medida que el lecho desorbe aumenta la presión en la instalación, por lo que es preciso hacer nuevamente vacío. Esta operación se repite, manteniendo la calefacción, hasta que la presión de 0,1 mm de Hg se conserva, al menos, durante dos horas. La calefacción se realiza a una velocidad aproximada de 50° C/hr, midiéndose la temperatura del lecho con un termopar conectado a un potenciómetro que aprecia variaciones de  $\pm 0,25^\circ$  C. En estas condiciones se comprobó, en todos los casos, que las características de adsorción del lecho eran iguales antes y después de cada experimento. Una vez regenerado el adsorbente y desgasificada la instalación, se pasa hidrógeno a su través durante diez minutos y se llena con este gas hasta alcanzar una presión algo superior a la atmosférica. A continuación se conecta la camisa del lecho al baño termostataado y se hace circular por ella el líquido refrigerante o calefactor, hasta que su temperatura se estabiliza en el valor apropiado para el experimento. La circulación se mantiene, al menos durante tres horas, para dar tiempo a que se homogeneice la temperatura del lecho.

La temperatura del laboratorio se mantuvo a 20° C durante todos los experimentos, haciendo circular por él una corriente de aire fresco o caliente según fuese necesario. Al mismo tiempo, mediante un potente ventilador, se conseguía uniformizar la temperatura, obteniéndose variaciones máximas de  $\pm 1^\circ$  C a lo largo de cada experimento.

Cuando las temperaturas del lecho, de la refrigeración del compresor y del ambiente alcanzan el valor deseado, se pone en marcha el equipo transductor-registrador de presiones, con una velocidad de arrastre de papel muy lenta, por ejemplo, 15 mm/min. Mientras el equipo electrónico alcanza el régimen de funcionamiento estacionario, se lava con gas adsorbato puro la conducción desde la botella y la bureta de gases, expulsando a la atmósfera al menos cinco buretas de gas, lo que representa, aproximadamente, cinco veces el volumen muerto de la instalación. De esta forma, se tiene la seguridad de que el gas que se introduce en la instalación es adsorbato puro. A continuación, se deja gas en la bureta durante 20 minutos para que alcance la temperatura ambiente. Durante este tiempo el registrador de presión ha marcado una línea de base correspondiente a la presión del sistema.

En estas condiciones se cierran las dos llaves que aíslan el lecho del resto del circuito y se abre la llave de la conexión en derivación. Se introduce entonces una cantidad medida de adsorbato en la rama derecha de la instalación, anotándose su volumen y la presión y temperatura a que se midió. Se pone en marcha el compresor, para homogeneizar la mezcla hidrógeno-adsorbato. Se cierra ahora la llave de la conexión y se abren las

que comunican al lecho con la instalación. Instantáneamente aumenta la presión en la fase gaseosa por la entrada del adsorbato, variación que mide el captador-transductor, modificándose la posición de la señal luminosa del registrador, que señala así otra línea de base, correspondiente a la presión inicial del sistema  $p_i$ . La velocidad de arrastre del papel se eleva a 1 mm/seg, con marcas del reloj electrónico cada segundo. Se espera unos 5-6 minutos, tiempo suficiente para que la mezcla hidrógeno-adsorbato se homogeneice por difusión natural con el hidrógeno existente en el tubo de adsorción próximo al lecho. Durante este tiempo la presión permanece constante, hasta que el adsorbato llega a la superficie del lecho y comienza a adsorberse en él. En este instante, que se considera como tiempo cero, se aumenta la velocidad de arrastre del papel a 200 mm/seg, con las marcas del reloj electrónico a 0,01 segundos y se pone en marcha el compresor. Al pasar la mezcla gaseosa homogénea por el lecho se produce la adsorción física del adsorbato, con la consiguiente disminución de presión del sistema, que queda registrada sobre el papel. Se mantiene este régimen de registro durante 5 a 10 segundos disminuyéndose a continuación la velocidad de arrastre del papel al valor original de 1 mm/seg, con marcas de reloj cada segundo.

El compresor se mantiene en marcha durante dos minutos más, tiempo durante el que se anota la lectura del rotámetro para poder conocer el caudal gaseoso a través del lecho. A continuación, se desconecta el compresor y se lee la presión final,  $p_f$ , en el manómetro de mercurio. Se disminuye entonces la velocidad de arrastre del papel a su valor mínimo, 0,25 mm/seg, con marcas de reloj cada 10 segundos.

Cada dos minutos, primero, y cada 5 después, se pone en marcha el compresor durante medio minuto. El ensayo termina cuando, tanto el manómetro de mercurio como el registrador, indican que la presión permanece constante.

Añadiendo más adsorbato y repitiendo todo el proceso pueden obtenerse nuevas curvas representativas del fenómeno.

### 5.1.2. *Adsorción rápida y adsorción lenta.*

El sistema de adsorción consistió siempre en un lecho de partículas porosas, esféricas o cilíndricas, de un sólido adsorbente, mantenido en estado fluidizado en el seno de una corriente gaseosa constituida por un gas inerte y el adsorbato. El gas penetra y ocupa los poros de las partículas adsorbiéndose el adsorbato sobre las paredes de los mismos.

Las características del sistema son:

### Lecho

Volumen total, cm <sup>3</sup> ... ..	V <sub>1</sub>
Altura, cm ... ..	L
Porosidad, cm <sup>3</sup> gas/cm <sup>3</sup> lecho ... ..	α <sub>1</sub>
Volumen de gas, cm <sup>3</sup> ... .. V <sub>1</sub> · α <sub>1</sub> =	V
Número de partículas ... ..	N <sub>p</sub>
Peso de partículas, g ... ..	W
Densidad, g/cm <sup>3</sup> ... .. W/V <sub>1</sub> =	ρ <sub>1</sub>
Volumen de partículas, cm <sup>3</sup> ... .. V <sub>1</sub> (1 — α <sub>1</sub> ) =	W/ρ <sub>p</sub>
Velocidad del gas, cm/s ... ..	v

### Gas

Presión total inicial, mm Hg ... ..	P <sub>0</sub>
Presión total en cada instante, mm Hg ... ..	p
Presión parcial del gas diluyente, mm Hg ... ..	P <sub>a</sub>
Presión parcial residual de adsorbato correspondiente al posible adsorbido inicialmente, mm Hg	P <sub>r</sub>
Concentración de adsorbato inicial, en el exterior de las partículas, mol/cm <sup>3</sup> ... ..	C <sub>0</sub>
Concentración de adsorbato en cada momento, en el exterior de las partículas, mol/cm <sup>3</sup> ... ..	C
Concentración de adsorbato inicial, en el interior de las partículas, mol/cm <sup>3</sup> ... ..	c <sub>0</sub>
Concentración de adsorbato en cada momento, en el interior de las partículas, mol/cm <sup>3</sup> ... ..	c

### Partículas

Radio de la esfera o cilindro, cm ... ..	r <sub>0</sub>
Altura del cilindro, cm ... ..	l <sub>0</sub>
Densidad, g/cm <sup>3</sup> ... ..	ρ <sub>p</sub>
Porosidad, cm <sup>3</sup> poros/cm <sup>3</sup> partículas ... ..	α <sub>p</sub>
Concentración de adsorbato inicial, mol/cm <sup>3</sup> ... ..	n <sub>0</sub>
Concentración de adsorbato en cada momento, mol/cm <sup>3</sup> ... ..	n

Los datos experimentales se representaron siempre de forma comparable a los resultados que se alcanzaban con las ecuaciones teóricas que interpretaban el fenómeno, es decir, la razón adimensional.

$$Y = \frac{p - (p_d + p_r)}{p_o - (p_d + p_r)} = \frac{\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1) \alpha_p} C - c_o}{\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1) \alpha_p} C_o - c_o} = \frac{\frac{V \ell_p}{W \alpha_p} C - c_o}{\frac{V \ell_p}{W \alpha_p} C_o - c_o} \quad [70]$$

en ordenadas, frente al tiempo en abscisas. La mayor parte de las veces la experimentación se inició tras una completa regeneración del adsorbente, con lo que, al ser  $p_r$  y  $c_o$  nulas, la razón [70] se redujo a su expresión más sencilla:

$$Y = \frac{p - p_d}{p_o - p_d} = \frac{C}{C_o} \quad [71]$$

En la figura 13 se representa una de las curvas experimentales típicas, correspondientes a uno de los experimentos con el sistema etileno-tamiz molecular 13X (28). Puede advertirse que el fenómeno se desarrolla claramente en dos etapas: la primera muy rápida, de duración inferior a un segundo, durante la que se adsorbe la mayor parte del adsorbato, y la segunda, mucho más lenta, que se prolonga durante decenas de minutos, en la que se adsorbe el resto del adsorbato hasta alcanzar la concentración de equilibrio.

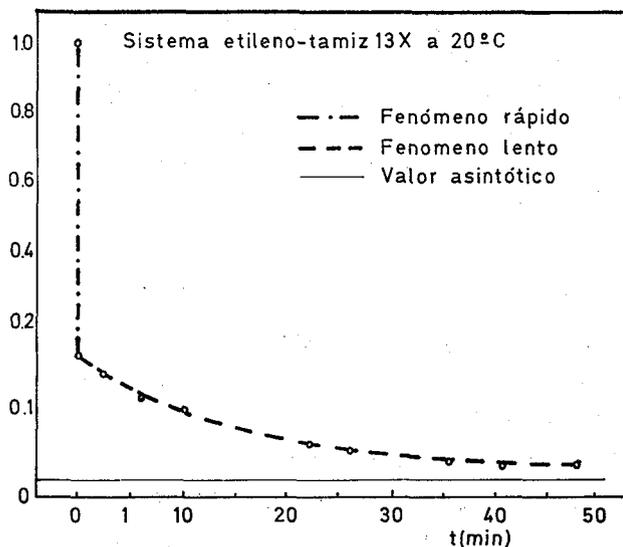


Figura 13.—Curva experimental típica de adsorción.

TABLA VI

*Extensión relativa del fenómeno rápido*

Sistema	Tanto por ciento de adsorbato adsorbido durante el fenómeno rápido					
	-52° C	2° C	20° C	50° C	102° C	152° C
Metano-gel de sílice	97	95,5	90,2	—	—	—
Etileno-tamiz 13X	—	86,9	85,7	83,8	—	—
Metano-tamiz 13X	—	84,3	84,2	86,0	—	—
Etileno-carbón activo	—	88,0	80,0	—	—	—
Metano-carbón activo	—	86,0	83,0	82,4	—	—
Amoníaco-carbón activo	—	—	76,9	76,4	43,0	17,2

En la Tabla VI se muestra la extensión relativa del fenómeno rápido en un importante grupo de experimentos (28).

Puede advertirse que en todos los casos, excepto en los que interviene el amoníaco, el adsorbato retenido durante el fenómeno rápido rebasa el 80 por 100 del total.

a) *Modelo matemático para el fenómeno rápido.*

La ecuación de conservación de un cierto componente de una mezcla fluida en circulación, en unidades molares, es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \vec{v}) = - \nabla \cdot \vec{J} + R \quad [72]$$

representando por  $c$  la concentración molar de dicho componente; por  $\vec{J}$ , su densidad de flujo, mol/(cm<sup>2</sup> · seg); por  $R$  su velocidad de generación, mol/(cm<sup>3</sup> · seg), y por  $\vec{v}$ , la velocidad media másica de la corriente, cm/seg.

Si dicho componente lo fuera de una mezcla binaria, debiéndose su difusión exclusivamente a diferencias de su concentración, y si pueden considerarse constantes la difusividad del componente y la densidad del fluido, la ecuación [72] se simplificará a

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c + R \quad [73]$$

Las condiciones indicadas para el cumplimiento de esta ecuación se han dado siempre en todos los experimentos de adsorción efectuados, tanto en el interior como en el exterior de las partículas.

*Interior de las partículas.*

Considerando los dos mecanismos paralelos implicados en la difusión de adsorbato en el interior de las partículas:

- Difusión de sus moléculas a través del gas que ocupa los poros.
- Migración de sus moléculas adsorbidas sobre la superficie interna de los poros.

la ecuación de conservación [73] deberá aplicarse a cada una de las fases que intervienen, gas tridimensional en los poros y gas bidimensional adsorbido, para obtener, por adición, la correspondiente a la conservación de adsorbato en el interior de las partículas. Por tanto, teniendo en cuenta que a todos los efectos  $\vec{v} = 0$  en las dos fases indicadas:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c + R \quad [74]$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_s \nabla^2 n + R_s \quad [75]$$

cumpléndose, evidentemente, para los términos de generación de adsorbato,  $R$  y  $R_s$ , la relación:

$$- \alpha_p R = (1 - \alpha_p) R_s \quad [76]$$

Tratándose de adsorciones físicas, prácticamente instantáneas, las concentraciones  $c$  y  $n$  estarán relacionadas por la isoterma de adsorción que corresponda, que, por otra parte, dados los pequeños valores de dichas concentraciones, podrá suponerse de forma lineal, es decir:

$$(1 - \alpha_p) n = k \alpha_p C \quad [55]$$

Así, pues, la ecuación [75], teniendo en cuenta las relaciones [76] y [55] se convierte en

$$k \frac{\partial c}{\partial t} = k D_s \nabla^2 c - R \quad [77]$$

y finalmente, sumando [74] y [77] se llega a la ecuación

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D + k D_s}{1 + k} \nabla^2 c = \frac{D_1}{1 + k} \nabla^2 c \quad [78]$$

expresión de la concentración de adsorbato en el interior de las partículas que demuestra, además, la relación

$$D_i = D + k D_s \quad [54]$$

En el caso de las dos formas geométricas de partículas de adsorbente utilizadas, la ecuación vectorial [78] conduce a las dos siguientes:

*Esferas (transferencia sólo radial)*

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{1+k} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad [79]$$

*Cilindros (transferencia radial y axial)*

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{1+k} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad [80]$$

*Exterior de las partículas*

Por tratarse de un lecho fluidizado de partículas podrán despreciarse los gradientes de concentración de adsorbato en el gas fluidizante, con lo que la ecuación [73] se reduce en este caso a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = R \quad [81]$$

Respecto al término de generación R, considerado el lecho en conjunto y con las partículas adsorbentes uniformemente distribuidas en el mismo, la generación negativa de adsorbato corresponderá al que desaparece del gas a través de las bocas de los poros en la superficie externa de las partículas hacia el interior de las mismas. Como puede suponerse sin gran error que la distribución de bocas de poros y sólido en la citada superficie es, respectivamente,  $\alpha_p$  y  $(1 - \alpha_p)$ , se tendrá:

*Esferas (transferencia sólo radial)*

$$\frac{\text{Superficie de bocas de poros por partícula}}{\text{Volumen de partícula}} = \frac{4 \pi r_o^2}{\frac{4}{3} \pi r_o^3} \alpha_p = \frac{3}{r_o} \alpha_p \quad [82]$$

$$R \alpha_1 = (1 - \alpha_1) \frac{3}{r_o} \cdot \alpha_p \cdot J_o \quad \therefore R = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} \frac{3}{r_o} \alpha_p J_o \quad \therefore$$

$$\begin{aligned} \therefore R &= -\frac{W/\rho_p}{V} \cdot \frac{3 \alpha_p}{r_o} D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} = \\ &= -\frac{3 W \alpha_p D_i}{V \rho_p r_o} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \end{aligned} \quad [83]$$

y finalmente, de [81] y [83]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{3 W \alpha_p D_i}{V \cdot \rho_p \cdot r_o} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad [84]$$

*Cilindros (transferencia radial y axial).*

$$\begin{aligned} \frac{\text{Superficie de bocas de poros por partícula}}{\text{Volumen de partícula}} &= \frac{2 \pi r_o l_o + 2 \pi r_o^2}{\pi r_o^2 l_o} \alpha_p = \\ &= 2 \left( \frac{1}{r_o} + \frac{1}{l_o} \right) \alpha_p \end{aligned} \quad [85]$$

$$\begin{aligned} R \alpha_i &= (1 - \alpha_i) 2 \alpha_p \left( \frac{1}{r_o} + \frac{1}{l_o} \right) I_o = \\ &= (1 - \alpha_i) \left[ -\frac{2 \alpha_p}{r_o} D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} - \frac{2 \alpha_p}{l_o} D_i \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=l_o} \right] \quad \therefore \\ R &= -\frac{W/\rho_p}{V} \cdot \frac{2 \alpha_p D_i}{r_o} \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} - \\ &\quad - \frac{W/\rho_p}{V} \cdot \frac{2 \alpha_p D_i}{l_o} \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=l_o} \end{aligned} \quad [86]$$

y finalmente, de [81] y [86]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{2 W \alpha_p D_i}{V \rho_p r_o} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} - \frac{2 W \alpha_p D_i}{V \rho_p r_o} \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=l_o} \quad [87]$$

*Condiciones límites*

*Inicial*

Tratándose de un lecho fluidizado, y dada su homogeneidad debida a la gran movilidad de las partículas, la condición inicial será:

$$t = 0 \quad C = C_o \quad ; \quad c = c_o \quad ; \quad n = n_o \quad [88]$$

### De contorno

La condición de contorno debe expresar el hecho de que todo el adsorbato que llega a la superficie externa de las partículas procedentes del gas, debe difundirse al interior de las mismas, es decir, refiriéndonos a  $1 \text{ cm}^3$  de partículas adsorbentes:

#### Esferas (transferencia sólo radial)

$$\begin{aligned}
 k_g \cdot \left[ \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \cdot C - \alpha_p c \right] &= \alpha_p \cdot D_i \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad \therefore \\
 k_g \cdot \left[ \frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1) \alpha_p} C - c \right] &= D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad \therefore \\
 k_g \cdot \left[ \frac{V \rho_p}{W \cdot \alpha_p} C - c \right] &= D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad [89]
 \end{aligned}$$

#### Cilindros (transferencia radial y axial)

$$\begin{aligned}
 k_g \left[ \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} C - \alpha_p c \right] \cdot 2 \left( \frac{1}{r_o} + \frac{1}{l_o} \right) &= \frac{2 \alpha_p}{r_o} D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} + \\
 + \frac{2 \alpha_p}{l_o} D_i \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=l_o} &\quad \therefore \\
 k_g \left[ \frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1) \alpha_p} C - c \right] \frac{l_o + r_o}{r_o l_o} &= \frac{D_i}{r_o} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} + \\
 + \frac{D_i}{l_o} \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=l_o} &\quad \therefore \\
 k_g \left[ \frac{V \rho_p}{W \alpha_p} C - c \right] &= \frac{D_i}{l_o + r_o} \left[ l_o \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} + \right. \\
 \left. + r_o \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=l_o} \right] &\quad [90]
 \end{aligned}$$

### b) Determinación de los coeficientes de difusión interna.

#### Esferas

En el caso de las partículas esféricas el modelo matemático está constituido por las ecuaciones [79], [84], [88] y [89]. Para su resolución (70) se ha seguido el método matemático recomendado por Edeskuty (37) utilizando la transformación de Laplace.

Por integración de la ecuación [79], determinando sus constantes de integración mediante las ecuaciones [84], [88] y [89], se llega a:

$$c(r, t) = c_0 + \frac{V \ell_p}{W \alpha_p} C_0 - c_0 + \frac{2 r_0}{r} \left[ \frac{V \ell_p}{W \alpha_p} C_0 - c_0 \right] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen} \left( \gamma_n \frac{r}{r_0} \right) e^{-\frac{\gamma_n^2}{\beta r_0^2} \cdot t}}{(2 \delta + 1) \gamma_n \cos \gamma_n + [\delta \gamma_n^2 - 3 \epsilon + 2 (\delta - 1) \text{sen} \gamma_n]} \quad [91]$$

en la que

$$\epsilon = D_1 \beta \quad ; \quad \beta = \frac{1 + k}{D_1} \quad ; \quad \delta = \frac{D_1}{k_g r_0} \quad [92]$$

siendo  $\gamma_n$  las sucesivas soluciones de la ecuación trascendente

$$\frac{t_g \gamma}{\gamma} = \frac{\delta \gamma^2 - 3 \epsilon}{(\delta - 1) \gamma^2 - 3 \epsilon} \quad [93]$$

A partir de la ecuación [91] se calcula la derivada  $\left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0}$ , con lo que ya resulta posible la integración de la ecuación [84], que teniendo en cuenta la condición inicial [88], conduce a

$$\frac{\frac{V \ell_p}{W \alpha_p} C - c_0}{\frac{V \ell_p}{W \cdot \alpha_p} C_0 - c_0} = Y = \frac{1}{1 + \epsilon} + 6 \epsilon \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n) e^{-\frac{\gamma_n^2}{\beta r_0^2} t}}{\gamma_n^2 \{ (2 \delta + 1) \gamma_n \cos \gamma_n + [\delta \gamma_n^2 - 3 \epsilon + 2 (\delta - 1) \text{sen} \gamma_n] \}} \quad [94]$$

Atribuyendo a  $D_1$  [92] valores definidos, la ecuación [94] permite calcular  $Y$  en función de  $t$  mediante un programa de cálculo numérico (70). Comparando las curvas experimentales  $Y-t$  con las teóricas calculadas del modo indicado, se atribuye a las primeras el coeficiente de difusión interna  $D_1$  correspondiente a las curvas teóricas que coinciden con ellas en su valor asintótico de equilibrio:  $\frac{1}{1 + \epsilon} = \frac{1}{2 + k}$  [94]. En la Tabla VII se resumen los valores encontrados para los sistemas investigados.

**TABLA VII**  
*Coefficientes de difusión interna*

	-52° C			2° C			20° C			50° C			$E_s$ ca/mol		
	$D_i$	$D$	$D_s$	$D_i$	$D$	$D_s$	$D_i$	$D$	$D_s$	$D_i$	$D$	$D_s$		Contribución de la migración superficial ( $kD_s/D_i$ ) 100 %	
															cm <sup>2</sup> /s
Etileno-Gel de Sílice.	0,1700	0,0130	0,00019	0,1100	0,0145	0,0010	0,1000	0,0150	0,00183	85	0,5800	0,00165	0,000552	99,7	2.780
Metano-Gel de Sílice.	0,5000	0,0168	0,0146	0,1950	0,0188	0,0357	0,1200	0,0194	0,0498	93,8	0,0460	0,00218	0,004304	95,3	2.002
Etileno-Tamiz 13X.....				0,2500	0,00152	0,000084	0,2850	0,00157	0,000136	99,4	0,1900	0,00817	0,001739	99,7	6.924
Metano-Tamiz 13X.....				0,0690	0,00201	0,002231	0,0520	0,00207	0,002683	96	0,0180	0,01080	0,000077	40	2.337
Etileno-Carbón .....				0,2700	0,00754	0,000223	0,3200	0,00778	0,000691	97,6				95,7	9.055
Metano-Carbón.....				0,0330	0,00997	0,000768	0,024	0,01029	0,000769	57				40	9,8

## Cilindros

En el caso de las partículas cilíndricas, el modelo matemático está constituido por las ecuaciones [80], [87], [88] y [90]. La aparición de una nueva dirección de difusión del adsorbato, la axial de la partícula cilíndrica, determina que la solución analítica del modelo matemático indicado resulte extraordinariamente complicada, por lo que fue preciso recurrir a un método numérico para resolverlo. Una cuidadosa revisión bibliográfica puso de manifiesto que no existía solución numérica de nuestro modelo con la generalidad con que fue planteado, pero que existía un programa de cálculo (47) que resolvía aspectos parciales de un problema de transmisión de calor paralelo al nuestro de transferencia de materia. Se decidió partir del citado programa, añadiéndole una subrutina de integración de la ecuación [87] y dotándole de la posibilidad de proceder, por sucesivos tanteos, a cerrar el balance de adsorbato, representado por las ecuaciones [80] y [87] con las condiciones límites [88] y [90].

Cada partícula cilíndrica se considera dividida en celdillas mediante planos paralelos a las bases, distanciados entre sí  $\Delta z$ , y superficies cilíndricas coaxiales, separadas  $\Delta r$ . Cada una de dichas celdillas se supone con concentración uniforme, intercambiando adsorbato por difusión con cada una de las adyacentes. En estas condiciones, aunque las ecuaciones diferenciales [80] y [87] podrían transformarse para su integración directamente en ecuaciones de diferencias finitas, sustituyendo las diferenciales por incrementos, se ha considerado preferible (14), por su mayor sencillez, plantear de nuevo la ecuación de conservación de adsorbato alrededor de cada celdilla  $j$  rodeada por otras  $m$  adyacentes.

En un intervalo de tiempo dado,  $\Delta \tau$ , las sumas de las cantidades de adsorbato que una celdilla  $j$  intercambia con las  $M$  que la circundan, más la cantidad del mismo que desaparece de la fase gaseosa de aquella por adsorción, representará la cantidad de adsorbato acumulada en la celdilla  $j$ , es decir:

$$\sum_{i=1}^M D_i \frac{A_{ij}}{\Delta x_{ij}} (c_i - c_j) + \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \frac{\Delta n_j}{\Delta \tau} = \frac{\Delta c_j}{\Delta \tau} \quad [95]$$

representando  $A_{ij}$  la superficie de transferencia entre dos celdillas adyacentes  $i$  y  $j$ , por unidad de volumen de celdilla  $j$ , y  $\Delta x_{ij}$  la distancia entre los puntos nodales de las mismas.

Teniendo en cuenta [55], [85] se simplifica a

$$c_j(\tau + \Delta \tau) = c_j(\tau) + \frac{\Delta \tau}{1 + k} \sum_{i=1}^M D_i \frac{A_{ij}}{\Delta x_{ij}} (c_i - c_j) \quad [96]$$

expresión del balance de adsorbato en cualquiera de las celdillas interiores, no de frontera, del sistema. Para estas últimas, es decir, para cualquiera de las celdillas superficiales de la partícula, la ecuación de conservación de adsorbato será, evidentemente,

$$c_j(\tau + \Delta \tau) = c_j(\tau) + \frac{\Delta \tau}{1+k} \sum_{i=1}^M D_i \frac{A_{ij}}{\Delta x_{ij}} (c_i - c_j) + A'_j k_g \left[ \frac{\alpha_l}{(1-\alpha_l)\alpha_p} C(\tau) - c_j \right] \quad [97]$$

representando  $A'_j$  la superficie de transferencia entre el medio exterior y la celdilla superficial o de frontera, por unidad de volumen de celdilla  $j$ ; la concentración  $C(\tau)$  en el medio exterior viene expresada por la ecuación:

$$C(\tau) = C_0 - \frac{N_p \alpha_p (1+k)}{V} \cdot \sum_{j=1}^N c_j V_j \quad [98]$$

donde  $N$  es el número total de celdillas de una partícula y  $V_j$  el volumen de la celdilla  $j$ .

Por último, la condición inicial será:

$$\tau = 0 \quad ; \quad C = C_0 \quad ; \quad c = 0 \quad [99]$$

El programa de cálculo procede de forma iterativa del siguiente modo:

- a) Supone un valor para la concentración de adsorbato en el gas exterior a las partículas al cabo de un intervalo de tiempo,  $C(\tau)$ .
- b) Con dicho valor, resuelve el sistema formado por las ecuaciones [96] y [97].
- c) Las concentraciones de adsorbato en cada una de las celdillas calculadas en b) se utilizan para evaluar  $C(\tau)$  mediante la ecuación [98].
- d) Si los valores de  $C(\tau)$  calculado y supuesto coinciden se incrementa el tiempo y se repite el método. En caso contrario, el valor calculado se toma como supuesto y se repite el tanteo.

El intervalo  $\Delta \tau$  de cada iteración debe calcularse con un criterio de estabilidad, de forma que el resultado numérico no diverja de la solución correcta. Se adoptó el criterio propuesto por Hellman y Barrov (47).

$$\Delta \tau = \frac{1+k}{\sum_{i=1}^M D_i \cdot \frac{A_{ij}}{\Delta x_{ij}}} \quad [100]$$

refiriéndose el segundo miembro al punto nodal que proporcione el menor valor de  $\Delta \tau$ . En todos los casos los intervalos de tiempo utilizados fueron inferiores a 0,5 milisegundos, lo que confiere a la solución numérica para este sistema en régimen no estacionario un elevado grado de confianza, ya que se calculan siempre más de un millar de puntos para cubrir el tiempo total, que fue siempre del orden de medio segundo.

Atribuyendo a  $D_i$ , [96] y [97], valores definidos, el método iterativo que se acaba de explicar permite calcular la razón  $Y$  [70] ó [71] en función del tiempo  $t$ , y su comparación con las curvas experimentales correspondientes, para deducir, con el mismo criterio explicado para las partículas esféricas, el coeficiente de difusión interna  $D_i$ , que corresponde a las cilíndricas. En la Tabla VII se resumen los valores encontrados para los sistemas investigados.

*Coefficientes de difusión  $D$  y  $D_s$ . Energía de activación de la migración superficial.*

Dada la pequeñez de los poros y admitiendo que la difusión de adsorbato en el seno del gas que ocupa los mismos es de tipo Knudsen, es decir, que el diámetro de aquéllos,  $d$ , es inferior al recorrido libre medio de las moléculas de adsorbato en la gase gaseosa (11), (56) y recordando la definición de coeficiente de difusión y el valor de la velocidad media de las moléculas de un gas [2], se tendrá:

$$D = \frac{1}{3} d \bar{u} = \frac{2}{3} d \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad [101]$$

expresión que permite el cálculo de estos coeficientes en los experimentos efectuados. Su precisión depende del grado en que se cumple la hipótesis de la difusión tipo Knudsen, pues normalmente cada adsorbente presenta un verdadero espectro de tamaño de poros, y la citada hipótesis puede no ser aceptable tanto en los de mayor diámetro, como en los de diámetro mínimo, aunque por distinto motivo.

Posteriormente, mediante las ecuaciones [54] y [101] y los oportunos valores de  $k$  [55], pueden calcularse también los valores del coeficiente de difusión superficial,  $D_s$ , en los distintos experimentos. Suponiendo que estos últimos se ajustan a una ley exponencial, de tipo Arrhenius, similar a la [51], a partir de sus valores a las distintas temperaturas, para cada sistema, pudieron evaluarse las correspondientes energías de activación para el fenómeno de migración superficial.

Aunque los valores de los coeficientes de difusión interna,  $D_i$ , encontrados experimentalmente dependerán, estrictamente hablando, de la concentración, a través de la influencia de ésta sobre los coeficientes  $D$ ,

(puesto que no influye sobre  $D$ , [101]), se comprende que dicha influencia será prácticamente despreciable, en el margen de concentraciones en que no llega a completarse una capa unimolecular sobre el adsorbente

$$\left( \frac{D_{s1}}{D_{s2}} \sim \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right).$$

En la Tabla VII se representan las series de valores de  $D_i$ ,  $D$  y  $D_s$ , correspondientes a cada experimento, así como las contribuciones porcentuales de la migración superficial a la difusión global y las energías de activación de la migración superficial.

Los valores de los coeficientes de difusión interna  $D_i$  oscilan entre 0,018 y 0,58  $\text{cm}^2/\text{s}$ , siendo considerablemente superiores a los obtenidos por Testin (86), del orden de  $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ , y por Carman (23) y Golbert (45), del orden de  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ , y concordando en cambio con los propuestos por Masamune y Smith (66), 0,05  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Los tres primeros autores efectuaron sus medidas con el gas estacionario o circulando a muy pequeña velocidad, por lo que es de presumir que en sus valores de los coeficientes de difusión interna se haya englobado también la resistencia a la transferencia de materia en el exterior de las partículas

Masamune y Smith trabajaron con un lecho adsorbente fijo, efectuando la oportuna corrección por la transferencia externa; de ahí que obtengan valores de los coeficientes de difusión interna muy superiores a los de los autores indicados. Sin embargo, como sus medidas se prolongan durante algunos minutos, parece indudable que sus resultados engloban tanto la adsorción física rápida como una parte de la lenta, puesta de manifiesto por nosotros.

Por otra parte, puede observarse la contribución predominante de la migración superficial en prácticamente todos los casos. En los sistemas etileno y metano-gel de sílice, para los que el diámetro medio de poros es de 42 Å, tal contribución oscila entre 85 y 96,6 por 100. En los sistemas etileno y metano-tamiz molecular, con diámetro medio de poros 9 Å, y en el sistema etileno-carbón, con diámetro medio de poros 49,6 Å, la influencia de la migración varía entre 95,3 y 99,7 por 100. Solamente en el sistema metano-carbón esta contribución, aunque importante, resulta comparable a la de la difusión en el seno del gas que ocupa los poros.

En los sistemas de los tres adsorbentes con el etileno se observan claramente dos circunstancias: Los coeficientes de difusión superficial,  $D_s$ , son de 10 a 50 veces inferiores a los coeficientes de difusión en el seno del gas,  $D$ , siendo las energías de activación,  $E_s$ , las más elevadas. Ambas circunstancias parecen indicar que para dichos sistemas se manifiestan las fluctua-

ciones estructurales de las superficies adsorbentes indicadas en el apartado 2.5, y que, en consecuencia, los coeficientes  $D_s$  pudieran ser del tipo representado por la ecuación [53] del apartado 2.6.

Para los sistemas metano-gel de sílice y metano-tamiz molecular, el coeficiente de difusión superficial resulta ser 1 a 3 veces superior al coeficiente de difusión  $D$ , siendo las energías de activación claramente inferiores a las tres correspondientes al etileno. Las dos circunstancias pueden sugerir que en tales sistemas no se manifiestan las citadas fluctuaciones estructurales, y que los coeficientes  $D_s$  pudieran ser del tipo representado por la ecuación [52] del apartado 2.6.

El sistema metano-carbón presenta un comportamiento peculiar. Además de la menor contribución de la migración superficial, ya indicada, los coeficientes  $D_s$  son más de 10 veces inferiores a  $D$ , lo que sugiere, juntamente con el hecho anterior, una mayor resistencia a la migración superficial, es decir, la existencia de barreras de potencial, como en los sistemas en que interviene el etileno; sin embargo, este hecho no se confirma por el pequeño valor de la energía de activación, a no ser que éste sea erróneo por serlo, quizás, el experimento realizado con dicho sistema a 50° C, pues, como se verá más tarde al tratar el fenómeno lento de adsorción, también dicho experimento parece conducir a un valor de la constante de velocidad poco plausible. Las dimensiones atómicas análogas de adsorbato y adsorbente pudieran ser la causa del comportamiento de este sistema.

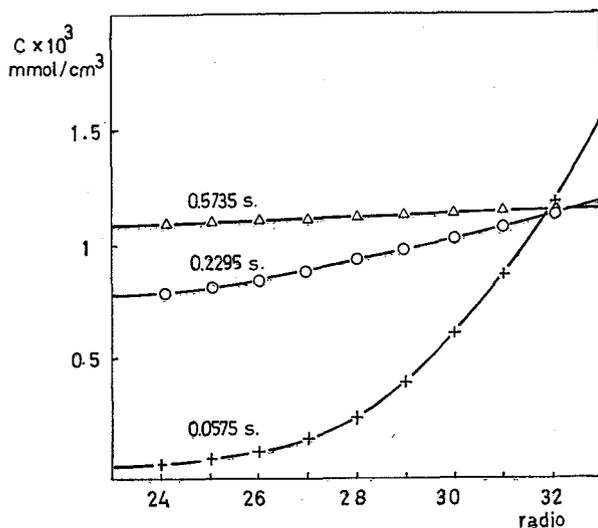


Figura 14.—Perfil de concentraciones de adsorbato en una partícula cilíndrica en función del tiempo.

Todos los valores encontrados para las energías de activación del proceso de migración superficial parecen indicar que nos encontramos ante un fenómeno físico. Barrer (10), por un método muy diferente, encontró energías de activación de migración superficial del mismo orden de magnitud para metano y etileno sobre gel de sílice, 1.500 y 3.200 cal/mol, respectivamente .

En la Figura 14 se ha representado finalmente cómo varía con el tiempo el perfil de concentración de adsorbato en el interior de una partícula cilíndrica de adsorbente. En abscisas se indica el número atribuido a la celdilla en la resolución numérica, correspondiendo el menor a la celdilla central y el mayor a la de frontera, o superficial.

Los valores de las concentraciones en la figura 14 son los calculados para el sistema metano-tamiz 13X a 20° C. Puede apreciarse que al final del fenómeno rápido prácticamente se anulan los gradientes de concentración en el interior de las partículas. Por consiguiente, si se sigue desarrollando la adsorción a partir de tal instante, la causa de la misma parece debería ser distinta de la que motiva el fenómeno rápido.

### c) *Modelo matemático para el fenómeno lento.*

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3, durante el fenómeno rápido sólo han jugado papel las etapas de transferencia exterior y de difusión interna de adsorbato, siendo instantánea, por falta de energía de activación, la tercera etapa de adsorción propiamente dicha. Al finalizar el período rápido, o bien adquiere importancia fundamental la última etapa aludida por aparecer una energía de activación apreciable, pasando la adsorción de física a química, o bien se incrementa sensiblemente la resistencia a la difusión en la segunda etapa, después del período inicial de difusión rápida, por alguna de las causas discutidas en los apartados 2.5 y 2.6.

De una u otra forma, al iniciarse el período lento las etapas de transferencia e inicial de difusión resultan comparativamente tan rápidas que la concentración de adsorbato en el exterior y en el interior de las partículas se uniformiza prácticamente, figura 14, decreciendo lentamente al ritmo impuesto por la etapa de adsorción propiamente dicha o por el segundo período de difusión más lenta.

Aunque naturalmente se pensó investigar las dos posibilidades indicadas como responsables del fenómeno lento, el modelo matemático que se propone a continuación se refiere solamente a la primera, es decir, supone que la tercera etapa de adsorción propiamente dicha, que pasa de física a química, es la causa del fenómeno lento, representándola, de acuerdo con varios autores (46), (66), (67), (68), por una reacción química de primer orden reversible.

Por consiguiente, *en principio*, el modelo matemático que se propone para interpretar el fenómeno lento es el siguiente:

— Etapa de adsorción propiamente dicha, controlante del fenómeno global por su lentitud mucho mayor:

Se supone que los gradientes de concentración de adsorbato en las fases gaseosas externa e interna se anulan prácticamente por la gran rapidez de la transferencia y difusión, figura 14. Por tanto, de las condiciones de contorno [89] y [90] se deduce:

$$\Delta c = 0 \quad : \quad \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} C = \alpha_p c \quad \therefore$$

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1) \alpha_p} C = c \quad \therefore \quad \frac{V \varrho_p}{W \alpha_p} C = c \quad [102]$$

— Adsorción por reacción química de primer orden reversible:

$$(1 - \alpha_p) \frac{dn}{dt} = \alpha_p \overset{\rightarrow}{\lambda} c - (1 - \alpha_p) \overset{\leftarrow}{\mu} n =$$

$$= \lambda \left( \alpha_p c - \frac{1 - \alpha_p}{k} \cdot n \right) \quad [103]$$

siendo

$$k = \frac{\overset{\rightarrow}{\lambda}}{\overset{\leftarrow}{\mu}} \quad [104]$$

la constante de equilibrio de adsorción, razón de las dos constantes de velocidad directa,  $\overset{\rightarrow}{\lambda}$ , e inversa,  $\overset{\leftarrow}{\mu}$ .

— Balance de adsorbato.

La ecuación general de conservación [73], teniendo en cuenta [102], se simplifica a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R \quad [105]$$

y puesto que, evidentemente,

$$- \alpha_p R = (1 - \alpha_p) \frac{dn}{dt} \quad [106]$$

de [102], [103], [105] y [106]:

$$\frac{V \varrho_p}{W \alpha_p} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dc}{dt} = - \overset{\rightarrow}{\lambda} \left( c - \frac{1 - \alpha_p}{k \alpha_p} \cdot n \right) \quad [107]$$

— Condiciones iniciales.

En el momento de iniciación del fenómeno lento se deben cumplir las mismas condiciones [88]:

$$t = 0 \quad ; \quad C = C_0 \quad ; \quad c = c_0 \quad ; \quad n = n_0 \quad [88]$$

donde los valores  $C_0$ ,  $c_0$  y  $n_0$  son ahora los alcanzados por las correspondientes concentraciones de adsorbato al final del fenómeno rápido, momento en el que se ha supuesto comienza prácticamente la adsorción lenta.

d) Determinación de las constantes cinéticas.

Utilizando el método de la transformación de Laplace, la resolución de la ecuación [107], teniendo en cuenta las condiciones iniciales [88], condujo a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{C(t)}{C_0} = B_1 + B_2 \exp(-B_3 t) \quad [108]$$

$$B_1 = \left( \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \frac{n_0}{c_0} + 1 \right) \frac{1}{1 + k} \quad [109]$$

$$B_2 = \left( k - \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \frac{n_0}{c_0} \right) \frac{1}{1 + k} \quad [110]$$

$$B_3 = \vec{\lambda} \left( 1 + \frac{1}{k} \right) \quad [111]$$

Los valores de los parámetros  $B_1$ ,  $B_2$  y  $B_3$  se obtuvieron a partir de las curvas experimentales para el fenómeno lento por regresión no lineal sobre la ecuación [108], (14), (28). A partir del parámetro  $B_3$  se calculó en cada caso la constante de velocidad de adsorción  $\vec{\lambda}$ . En la Tabla VIII se representan los valores encontrados.

Si se exceptúa el experimento metano-carbón a 50° C, que representa un valor de la constante cinética anómalamente pequeño, confirmando las dudas sobre su precisión planteadas al discutir el mismo durante el fenómeno rápido, en el caso de los dos hidrocarburos, los valores de  $\vec{\lambda}$  parecen aumentar con la temperatura, aproximadamente de acuerdo con la ley exponencial de Arrhenius, pero las energías de activación calculadas a partir de las mismas (700-5.000 cal/mol gr), son de un orden de magnitud que no justifica el posible carácter químico de dichas adsorciones. En el sistema amoníaco-carbón, la constante cinética  $\vec{\lambda}$  desciende claramente al aumentar la temperatura.

TABLA VIII  
Valores de la constante de velocidad de adsorción  $\vec{\lambda}$

Sistema	T, °C	$\vec{\lambda} \cdot 10^3, \text{seg}^{-1}$					
		-52	2	20	50	102	152
Metano-gel de sílice		0,082	3,646	2,369	—	—	—
Metano-tamiz 13X		—	0,993	2,268	4,801	—	—
Etileno-tamiz 13X		—	1,435	1,490	1,736	—	—
Metano-carbón		—	2,913	5,625	1,218	—	—
Etileno-carbón		—	0,587	1,201	2,200	—	—
Amoníaco-carbón		—	—	2,014	1,938	1,064	0,093

El hecho de que las aparentes constantes de velocidad  $\vec{\lambda}$  crezcan con la temperatura según la ley de Arrhenius en el caso de los hidrocarburos, no constituye prueba definitiva de que realmente el fenómeno de adsorción lento se deba a adquirir importancia la tercera etapa, de adsorción propiamente dicha, que pasaría a ser química; en efecto, si tal fenómeno se debiera a una difusión lenta que se superpusiese o siguiese a la difusión rápida en la segunda etapa, de acuerdo con la ecuación [51] su coeficiente de difusión también podría variar exponencialmente con la temperatura. Es más, el hecho de que, como puede apreciarse en la Tabla VI, a temperaturas inferiores a 50° C, el hidrocarburo adsorbato retenido durante el fenómeno rápido rebase el 80 por 100 del total y varíe poco con la temperatura, con sólo una ligera tendencia a disminuir con la misma, parece más bien prueba de la segunda circunstancia. El hecho, también observado, de la existencia de una relación lineal entre la potencia 0,5 del tiempo transcurrido desde la iniciación del período lento y el porcentaje de aproximación al equilibrio para las zonas centrales de las curvas del fenómeno lento, constituye también un indicio, según algunos autores (46), (93), del carácter difusional del fenómeno.

Por el contrario, en el caso del amoníaco, la Tabla VI indica que al ser adsorbido por el carbón activo, el fenómeno lento cobra importancia creciente al aumentar la temperatura, sobre todo por encima de 50° C, como correspondería a un auténtico fenómeno químico, circunstancia lógica, dada la naturaleza de ácido de Lewis del carbón activo y el par de electrones disponible del amoníaco. Sin embargo, precisamente en este caso, la constante de velocidad  $\vec{\lambda}$  disminuye al aumentar la temperatura, contrariamente al crecimiento exponencial previsto por Arrhenius. Únicamente si el intervalo de temperatura investigado coincidiese con el de transición de la adsor-

ción física a química, como puede apreciarse en la curva de potencial de la figura 2, pudiera explicarse tan manifiesta anomalía. Nuestra instalación experimental no permitió experimentos a temperatura más elevada, único modo de poder comprobar tal posible circunstancia.

Como ya se ha indicado previamente, el haber supuesto primeramente que el fenómeno lento se debía a una tercera etapa de adsorción propiamente dicha, que pasaba de física a química, sólo ha tenido por objeto aprovechar un modelo matemático de la bibliografía, basado en tal hipótesis, para la predicción del comportamiento de un lecho adsorbente fijo (apartado siguiente 5.2). Más adelante, al tratar de la experimentación desarrollada sobre la operación inversa de desorción, se aborda un modelo de fenómeno lento basado en un fenómeno de difusión lenta, subsiguiente al de difusión rápida.

## 5.2. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE UN LECHO ADSORBENTE FIJO

Tomando como base un modelo matemático propuesto por Masamune y Smith (66) y mediante los valores de los coeficientes de difusión interna  $D_i$ , correspondientes al fenómeno rápido [apartado 5.1.2 b)] y las constantes de velocidad de adsorción  $\vec{\lambda}$ , correspondientes al fenómeno lento [apartado 5.1.2 d)], se han predicho las curvas de rotura (apartado 4.3) de dos sistemas adsorbentes de lecho fijo, en distintas condiciones de operación. Las curvas teóricas se comparan con las experimentales, obtenidas en una instalación con adsorbente en lecho fijo que permitió variar la naturaleza del adsorbente y del adsorbato, el caudal de gas y la temperatura de operación. En todos los casos la concordancia entre las curvas teóricas y experimentales resultó aceptable (14), (29).

### 5.2.1. *Instalación y técnica operatoria. Curvas de rotura experimentales.*

En la figura 15 se esquematiza la instalación utilizada para la determinación experimental de las curvas de rotura. Consta de dos lechos fijos de adsorbente idénticos, I y II, montados en paralelo, en los que el sólido adsorbente está contenido en el interior de tubos de vidrio pyrex de 4,5 cm de diámetro interno y 40 cm de longitud, en cuya parte inferior llevan soldada una placa porosa de vidrio de poros gruesos, de modo que introduzca la menor pérdida de carga posible y sirvan de soporte a los lechos. Los tubos están provistos, en toda su longitud, de camisas para la circulación de líquidos termostáticos y de capas de lana de vidrio de 6 cm de espesor, para aislarlos del ambiente. Entre los extremos superior e inferior de los tubos se acopló un manómetro diferencial, con objeto de medir la pérdida de carga en los lechos, pudiendo conectarse una de sus ramas

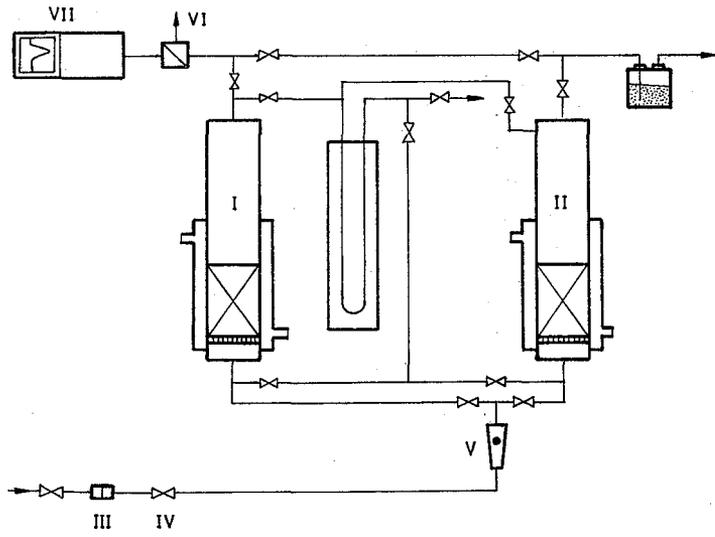


Figura 15.—Esquema del aparato utilizado para la obtención de curvas de rotura.

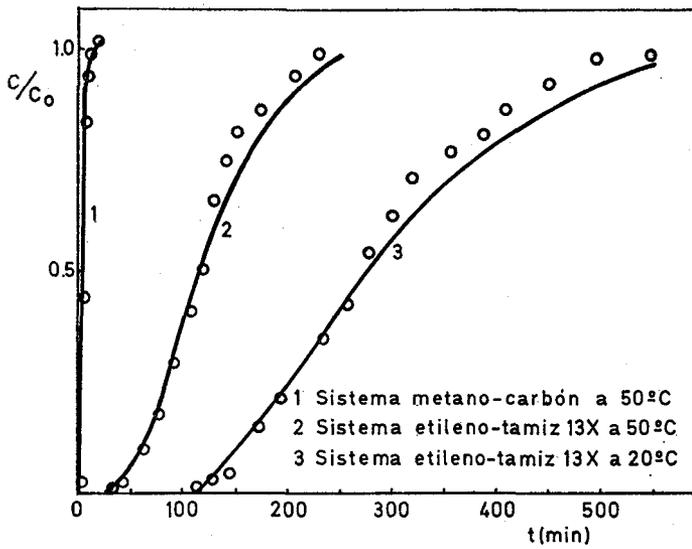


Figura 16.—Curvas de rotura experimentales.

a la atmósfera, a fin de poder medir la presión en cabeza durante la operación y el grado de vacío durante la regeneración.

En cada experimento se parte de adsorbente completamente regenerado, con la instalación llena de hidrógeno, a presión algo superior a la atmosférica. En tales condiciones, una vez estabilizada la temperatura de los baños termostáticos y la ambiente, se admite la mezcla gaseosa adsorbato-diluyente, preparada previamente y confinada a presión en un cilindro, desde el cual se regula el caudal mediante un pulmón mecánico, III, y dos válvulas de aguja de diseño especial, IV, controlando su valor mediante un rotámetro de flotador de vidrio, V. El gas se hace pasar inicialmente a través del lecho II, con objeto de estabilizar su caudal; conseguido esto, se desvía la corriente hacia el lecho I, comenzándose a medir el tiempo de operación. A la salida del lecho de adsorción, la corriente gaseosa se hace pasar a través de una válvula de muestreo calibrada, VI, mediante la que se inyecta, a tiempos regulares, un volumen fijo de gas a un cromatógrafo de gases, VII. El experimento se continúa hasta que sucesivas inyecciones indican que el lecho se ha saturado de adsorbato.

Se obtuvieron así curvas de rotura de lechos fijos de un tamiz molecular tipo Linde 13X y un carbón activo, utilizando como adsorbatos, respectivamente, etileno y metano en mezclas binarias con hidrógeno como gas portador. Cada sistema se estudió a temperaturas de 2, 20 y 50° C, para las que se habían determinado previamente los coeficientes de difusión interna [apartado 5.1.2 b)] y las constantes aparentes de velocidad de adsorción del fenómeno lento [apartado 5.1.2 d)] (14), (29).

En la figura 16 se representan tres de las curvas obtenidas. En ordenadas se ha representado la razón  $c/c_0$  de la concentración de adsorbato en la corriente gaseosa que abandona el lecho y su valor constante a la entrada del mismo, y en abscisas el tiempo de operación en minutos.

### 5.2.2. Modelo matemático. Curvas de rotura teórica.

#### *Interior de las partículas.*

De la ecuación general de conservación [73], teniendo en cuenta que  $\vec{v} = 0$  y  $D = D_i$ , se deduce:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \nabla^2 c + R \quad [112]$$

en la que la expresión de R será evidentemente la ecuación [106]

$$- \alpha_p \cdot R = (1 - \alpha_p) \frac{dn}{dt} \quad [106]$$

cumpléndose también la ecuación [103], al considerar que la adsorción se desarrolla por una reacción química de primer orden reversible:

$$(1 - \alpha_p) \frac{dn}{dt} = \vec{\lambda} \left( \alpha_p c - \frac{1 - \alpha_p}{k} n \right) \quad [103]$$

Por tanto, de [112], [106] y [103], se deduce:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \nabla^2 c - \vec{\lambda} \left( c - \frac{1 - \alpha_p}{k \alpha_p} n \right) \quad [113]$$

ecuación vectorial que para partículas esféricas se convierte en

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \vec{\lambda} \left( c - \frac{1 - \alpha_p}{k \alpha_p} \cdot n \right) \quad [114]$$

A fin de que resulte viable la interpretación analítica, las partículas cilíndricas se han equiparado a esféricas con un radio

$$r_o = \frac{3}{2} \cdot \left( \frac{r l}{r + l} \right)$$

tal que se mantenga la relación superficie/volumen de las primeras.

#### *Exterior de las partículas.*

De la ecuación general de conservación [73], despreciando el término de difusión  $D \nabla^2 c$ , frente al de convección  $\vec{v} \nabla c$ , y en este último los gradientes radiales de concentración en el lecho, por poderse suponer flujo de pistón en el gas, se deduce

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial C}{\partial z} = R \quad [115]$$

en la que  $\vec{v}$  representa ahora la velocidad de paso del gas calculada para la sección total del lecho.

En cuanto al término de generación R, serán válidas todas las consideraciones hechas para el caso de un lecho fluidizado en 5.1.2 a), y por tanto, también la ecuación [83]

$$R = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} \cdot \frac{3 \alpha_p}{r_o} D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad [83]$$

refiriéndose en este caso la porosidad  $\alpha_1$  a la del lecho fijo.

Por consiguiente, de [115] y [83]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = v \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} \cdot \frac{3 \alpha_p}{r_o} D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad [116]$$

*Condiciones límites.*

*Inicial.*

En el instante inicial tanto el adsorbente como el gas se encuentran libres de soluto; por tanto, si se representa por  $z$  una altura cualquiera de lecho y por  $z_o$  la altura total del mismo, se tendrá:

$$t = 0 ; \quad 0 < z < z_o ; \quad C = 0 ; \quad c = 0 ; \quad n = 0 \quad [117]$$

*De contorno.*

Evidentemente, en la superficie de cada partícula del lecho deberá cumplirse la misma condición de contorno [89] establecida para el lecho fluidizado:

$$k_g \cdot \left[ \frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1) \alpha_p} C - c \right] = D_i \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad [89]$$

Por otra parte, la concentración de adsorbato en la corriente gaseosa que penetra en el lecho permanece constante durante cada experimento:

$$z = 0 ; \quad t > 0 ; \quad C = C_o \quad [118]$$

*Selección del modelo: curvas de rotura.*

El sistema de ecuaciones [114] y [116], con las condiciones límites [117], [89] y [118] ha sido resuelto por Masamune y Smith (61). La concentración de adsorbato en la corriente gaseosa que abandona el lecho resulta expresada por la función

$$\left( \frac{C}{C_o} \right)_{z=z_o} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty e^{-\left(\frac{3 \lambda_o}{h^2} \Omega_1\right)} \cdot \text{sen} \left[ \theta_o \lambda_o \left( \vec{\lambda} k R T \right)^2 - \frac{3 \lambda_o}{h^2} \cdot \Omega_2 \right] \frac{\vec{d} \lambda}{\vec{\lambda}} \quad [119]$$

función en la que  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  representan

$$\Omega_1 = \frac{\psi_1 + \delta(\psi_1^2 + \psi_2^2)}{(1 + \delta\psi_1)^2 + (\delta\psi_2)^2} \quad [120]$$

$$\Omega_2 = \frac{\psi_2}{(1 + \delta\psi_1)^2 + (\delta\psi_2)^2} \quad [121]$$

siendo

$$\psi_1 = \frac{\Phi_1 \operatorname{sen} 2\Phi_1 + \Phi_2 \operatorname{senh} 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_1 - \cos 2\Phi_1} - 1 \quad [122]$$

y

$$\psi_2 = \frac{\Phi_2 \operatorname{sen} 2\Phi_1 + \Phi_1 \operatorname{senh} 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2 - \cos 2\Phi_1} \quad [123]$$

y a su vez

$$\Phi_1 = -h \cdot \vec{\lambda} k R T \left\{ \frac{1}{[(\vec{\lambda} k R T)^4 + 1][\sqrt{(\vec{\lambda} k R T)^4 + 1 + \lambda^2}]} \right\}^{1/2} \quad [124]$$

y

$$\Phi_2 = h \vec{\lambda} k R T \left\{ \frac{1}{2[(\vec{\lambda} k R T)^4 + 1][\sqrt{(\vec{\lambda} k R T)^4 + 1 - \lambda^2}]} \right\}^{1/2} \quad [125]$$

con los cuatro parámetros adimensionales siguientes:

$$\lambda_0 = \theta_\infty \cdot \vec{\lambda} \quad ; \quad h = r_0 \sqrt{\frac{\lambda k R T \rho_p}{D_i}} \quad ;$$

$$\delta = \frac{D_i}{k_g r_0} \quad ; \quad \theta_\infty = \frac{\theta}{\theta_\infty} \quad [126]$$

representando  $\theta_\infty$  un factor de normalización del tiempo, es decir, el tiempo necesario para que con velocidades de difusión y adsorción infinitas el lecho quedase totalmente saturado, con el caudal y concentración de la corriente de entrada:

$$\theta_\infty S \vec{v} C_0 = (S z_0) \rho_1 \cdot k R T c_0 \quad \therefore$$

$$\theta_\infty = \frac{z_0 \rho_1 k R T}{\vec{v}} \quad [127]$$

Las ecuaciones [119] y [127] permiten la predicción teórica de la curva de rotura de un lecho fijo de adsorción para un adsorbato determinado, siempre que se disponga de los cuatro datos siguientes: coeficiente de transferencia externa,  $k_g$ ; isoterma de equilibrio,  $k$ ; coeficiente de difusión interna,  $D_i$ , y constante de velocidad de adsorción,  $\vec{\lambda}$ . Con los valores de los mismos determinados previamente [5.1.2 b) y d)], se calcularon los parámetros adimensionales [126] para los sistemas etileno-tamiz 13X y metano-carbón activo y mediante un programa de integración numérica se calcularon las curvas teóricas a 2, 20 y 50° C (14), (29). Tres de ellas se presentan, superpuestas a las experimentales en la figura 16.

En todos los casos se alcanzó buena concordancia entre las curvas de rotura teóricas y experimentales en su parte inicial, manifestándose discrepancias en la parte final de las mismas, debidas a la interpretación del fenómeno lento como una etapa de adsorción por reacción química reversible de primer orden. Esta discrepancia hace pensar que el fenómeno lento pueda deberse a la otra alternativa indicada, es decir, a una segunda etapa de difusión lenta subsiguiente a la de difusión rápida.

Sin embargo, las curvas de rotura teóricas predicen el tiempo de rotura con suficiente precisión para permitir el diseño de lechos fijos de adsorción sin necesidad de la experimentación en escala piloto, indispensable hasta el momento, siempre, claro está, que se evalúe en el laboratorio, del modo indicado, el coeficiente de difusión interna  $D_i$  y la constante de velocidad  $\vec{\lambda}$ , del sistema de que se trate.

### 5.3. DESORCION

#### 5.3.1. *Instalación experimental y técnica operatoria.*

##### *Instalación experimental.*

La instalación utilizada fue análoga a la descrita en el apartado 5.1.1 para los experimentos de adsorción, completada con:

- Los tubos de expansión XIII, XIV y XV, que habrían de posibilitar la desorción del adsorbato retenido en el lecho adsorbente.
- El manómetro diferencial XVI para medir la diferencia de presiones entre el lecho adsorbente y la zona de los tubos de expansión.
- El compresor II de cuatro cuerpos, que sustituyó al de dos de los experimentos de adsorción, y que teniendo las mismas características que éste, permitió un caudal gaseoso mucho mayor.

En la figura 17 se reproduce la instalación de la figura 11, completada con los elementos acabados de indicar.

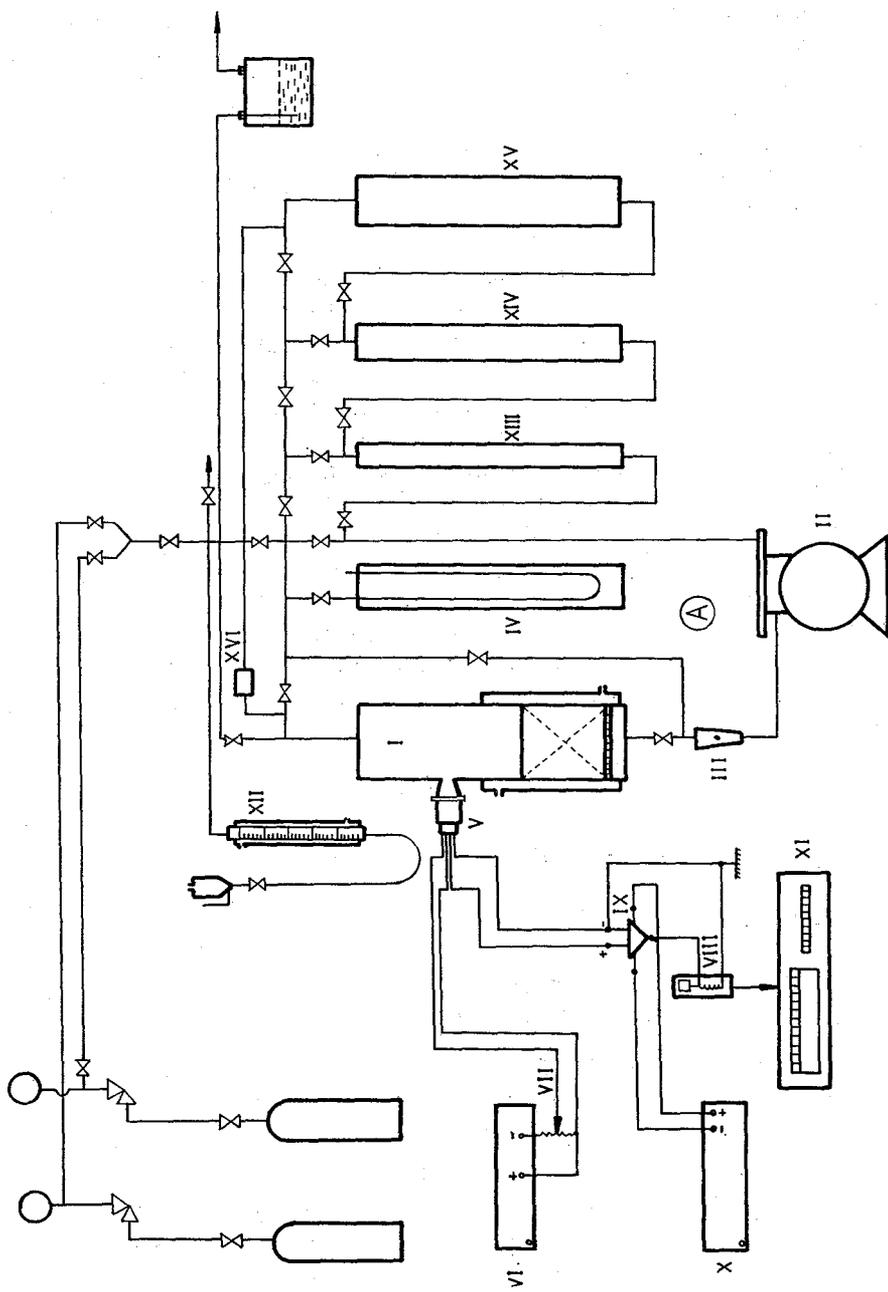


Figura 17.—Esquema del aparato utilizado en los experimentos de desorción.

### *Técnica operatoria.*

Como en el caso de los experimentos de adsorción, se empieza por desgasificar toda la instalación, barrerla y llenarla con hidrógeno, y estabilizar las temperaturas del lecho adsorbente y ambiente del modo indicado en el apartado 5.1.1.

A continuación, y estando desconectados los tubos de expansión XIII, XIV y XV, se introducen sucesivas cantidades de adsorbato, procediendo después de cada una de ellas del modo explicado en el apartado indicado, hasta llegar al equilibrio de adsorción en cada caso.

De tal forma, se consigue alcanzar la presión de adsorbato en la fase gaseosa que se desee, en equilibrio siempre con el adsorbido en el lecho fluidizado, y se está en condiciones de iniciar el proceso de desorción. Se pone en marcha el equipo captador de presiones, es decir, el transductor-registrador, con la mínima velocidad de arrastre de papel, y mientras alcanza el régimen estacionario se aísla el lecho mediante las oportunas llaves, haciendo el vacío en la rama A. A continuación, y tras desconectar la bomba de vacío, se conecta la rama A con el tubo o tubos de expansión que conengan, e introduciendo el hidrógeno que sea necesario se iguala la presión de esta parte de la instalación con la del lecho, circunstancia comprobable con el manómetro diferencial XVI.

Conseguida una presión total uniforme en toda la instalación, se aumenta la velocidad de arrastre del papel a 1 mm/s, con marca del reloj electrónico cada segundo, abriéndose las llaves que aíslan el lecho, para que quede conectado con el resto de la instalación. Se establece así instantáneamente un gradiente de concentración de adsorbato y comienza la desorción. Transcurridos unos minutos, para que la mezcla hidrógeno-adsorbato se homogeneice por difusión natural con el hidrógeno del resto de la instalación, se incrementa la velocidad de arrastre del papel a 200 mm/s, con marca del reloj cada 0,01 segundos, y se pone en marcha el compresor, manteniendo tal velocidad de registro durante unos cinco segundos, reduciéndola a continuación al valor inicial. Durante el experimento se mide en el rotámetro el caudal de gas a través del lecho. Terminado el fenómeno rápido de desorción, se desconecta el compresor, volviendo a conectarlo cada dos minutos; a intervalos regulares se anota la presión indicada por el manómetro de mercurio, hasta llegar a un valor constante, que señala la terminación del fenómeno lento.

#### *5.3.2. Desorción rápida y desorción lenta. Retención.*

El estudio del proceso de desorción se realizó siguiendo en general el mismo método que en el caso de la adsorción, apartado 5.1.2. Los datos experimentales se representaron así del modo allí explicado, es decir, en la forma Y frente a t. La figura 18 reproduce una de las curvas experimen-

tales típicas, obtenida con el sistema etileno-tamiz 13X a 19° C (48). Puede advertirse que, también en este caso, el fenómeno se desarrolla claramente en dos etapas: la primera, muy rápida, de alrededor de un segundo de duración, durante la que se desorbe la mayor parte del adsorbato; y la segunda, mucho más lenta, que se prolonga decenas de minutos, en la que continúa la desorción, y que finaliza cuando el adsorbente retiene todavía una parte de adsorbato, a veces importante, que sólo puede eliminarse de aquél a temperaturas elevadas.

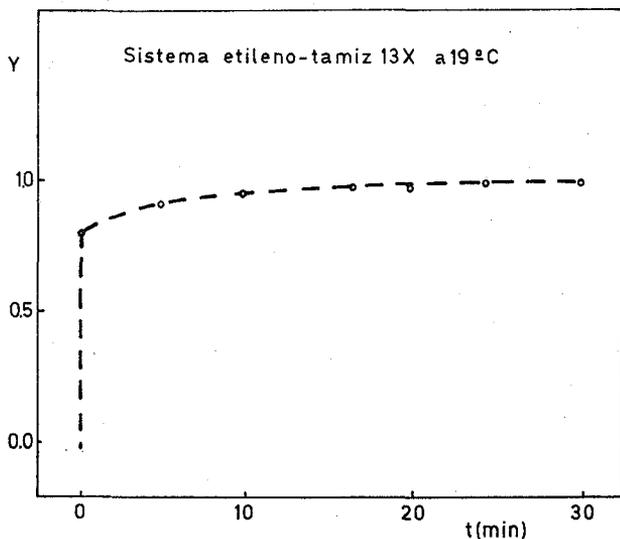


Figura 18.—Curva experimental típica de desorción.

Por consiguiente, en los experimentos de desorción, además de confirmarse los fenómenos rápido y lento puestos de manifiesto en los experimentos de adsorción, se puso en evidencia un nuevo fenómeno, el de retención de adsorbato. Aunque desde el punto de vista práctico este fenómeno no es importante, puesto que el adsorbato retenido se elimina a las temperaturas más elevadas de regeneración de los adsorbentes, se intenta actualmente aclarar su naturaleza mediante la experimentación oportuna. Además, con determinados adsorbatos, existe el riesgo de su posible polimerización a las temperaturas de regeneración con la consiguiente obturación de poros del adsorbente y su agotamiento progresivo.

a) *Fenómeno rápido: coeficientes de difusión interna.*

Se aplicó el mismo modelo matemático, e iguales métodos para su resolución, que en el caso de la adsorción, apartados 5.1.2 a) y b). En la Tabla IX se indican los valores de  $D_i$  encontrados en los cuatro sistemas investigados.

TABLA IX

*Coefficientes de difusión interna de desorción*

Sistema	D <sub>i</sub> , cm <sup>2</sup> /s		
	2° C	19° C	50° C
Etileno-tamiz 13X	0,074	0,140	0,240
Metano-tamiz 13X	0,050	0,038	0,040
Etileno-carbón	0,054	0,100	0,110
Metano-carbón	0,060	0,100	0,080

No se ha juzgado oportuno en este caso la evaluación de los coeficientes D y D<sub>s</sub> como se hizo para los experimentos de adsorción por considerar que la aplicación del valor del diámetro d de los capilares en la ecuación [101], para el cálculo del coeficiente D, cuando parte de las paredes de los mismos están cubiertas por moléculas de adsorbato que poseen un tamaño del mismo orden de magnitud que dicho diámetro podría conducir a resultados muy discutibles.

Si se comparan los valores de los coeficientes de difusión interna D<sub>i</sub> obtenidos (Tabla IX), con los correspondientes a los mismos sistemas determinados en los experimentos de adsorción, Tabla VII, se observa que en los sistemas en que interviene el etileno los coeficientes de adsorción son de dos a cinco veces superiores que los de desorción. En el sistema metano-tamiz los primeros son de 1,15 a 1,4 veces superiores a los segundos. Estas diferencias podrían atribuirse, en principio, a la menor contribución de la difusión en el seno del gas que llena los poros en el caso de la desorción, habida cuenta de las dimensiones relativas de las moléculas de adsorbato y de los diámetros de los poros.

Una vez más, el sistema metano-carbón se comporta de modo diferente. Contrariamente a todos los demás, en él los coeficientes de desorción son de dos a cinco veces más elevados que los de adsorción. Probablemente, para este sistema en la desorción la migración superficial juegue papel más importante que el que le corresponde durante la adsorción, Tabla VII. La mayor concentración de adsorbato sobre la superficie de los adsorbentes en los experimentos de desorción puede apoyar tal hipótesis.

b) *Fenómeno lento: coeficientes de difusión interna lenta.*

Al interpretar el fenómeno lento de adsorción, apartado 5.1.2 c) y d), se supuso que la tercera etapa de adsorción propiamente dicha, que se de-

sarrollaba según una reacción química reversible de primer orden, era la responsable del mismo, pero se advirtió que existía la posibilidad de que su causa fuera una nueva etapa de difusión mucho más lenta, subsiguiente a la de difusión rápida.

Puesto que tanto los resultados discutidos en 5.1.2 d), como los alcanzados al predecir el comportamiento de un lecho adsorbente fijo, apartado 5.2.2, parecían indicar lo poco probable de la hipótesis ensayada, se probó en este caso la segunda posibilidad.

Se comprende que el modelo matemático propuesto para el fenómeno rápido será también aplicable ahora, con la condición límite inicial [88] referida al final del fenómeno rápido. Ahora bien, como quiera que los experimentos de desorción se llevaron siempre a cabo con tamiz molecular 13X y carbón, ambos en forma de partículas cilíndricas, la solución de dicho modelo debía ser la numérica explicada anteriormente; sin embargo, ésta, que en el caso del fenómeno rápido exigía tan sólo un tiempo prudencial de computador para cada experimento (25 minutos en un IBM 7090 y 10 minutos en un UNIVAC 1106), requería un tiempo de cálculo prohibitivo en el caso del fenómeno lento.

Aunque en principio se intentó acortar el tiempo necesario para la convergencia en el método numérico variando la magnitud de las celdillas y los incrementos de tiempo, los períodos de cálculo necesarios seguían siendo demasiado elevados. Por ello se pensó en la posibilidad de aplicar el método analítico de resolución del modelo matemático para partículas esféricas, que exige reducido tiempo de computador, al caso de partículas cilíndricas, sustituyendo éstas por esferas equivalentes desde el punto de vista del fenómeno de adsorción. Se consideró que los criterios de equivalencia podían ser tres:

- Esferas de igual superficie externa que el cilindro: se pensaba así en establecer la igualdad de caudales de adsorbato en las dos superficies límites de las dos formas de partículas.
- Esferas de igual volumen que el cilindro: se considera así la igualdad de las superficies internas de adsorción en ambos casos.
- Esferas con razón, superficie externa/volumen, igual a la de los cilindros, para considerar conjuntamente los dos criterios anteriores.

Aplicados los métodos numérico y analítico con los tres criterios indicados a un fenómeno de adsorción rápido, se obtuvieron las curvas de la figura 19, que demuestran que el tercer criterio es el más acertado, por la mejor coincidencia de las curvas correspondientes, que llega a ser total a partir de 1,3 segundos. Con el tercer criterio, al repetir el cálculo numérico duplicando el número de celdillas, la aproximación entre las curvas de cilindro y esfera equivalente mejora ligeramente, lo que indica que las soluciones analítica y numérica convergen claramente con tal criterio de equivalencia.

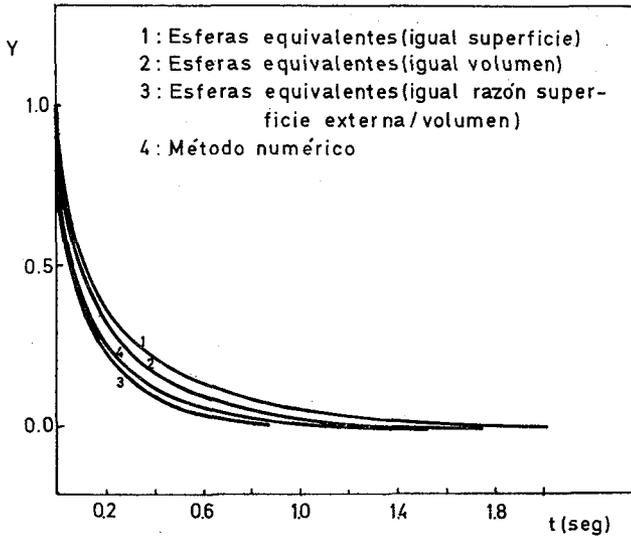


Figura 19.—Métodos numérico y analítico para cilindros y esferas equivalentes durante el fenómeno rápido de adsorción.

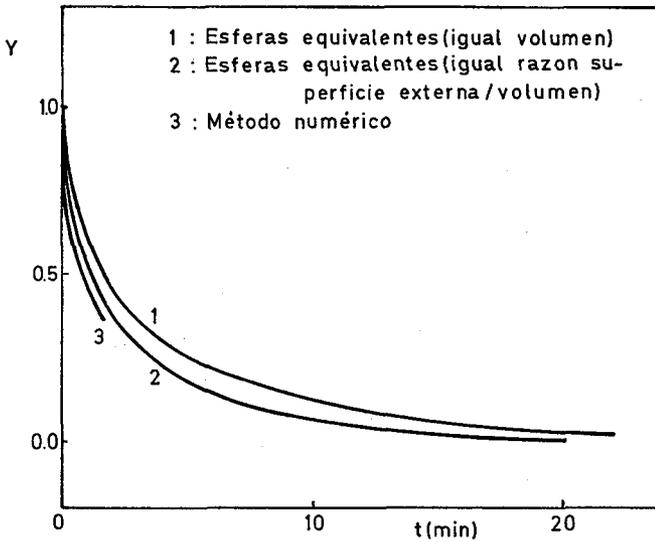


Figura 20.—Fenómeno lento de adsorción: Métodos numérico y analítico para cilindros y esferas equivalentes.

En la figura 20 se reproducen las curvas obtenidas para un fenómeno lento de adsorción por el método numérico para cilindros (curva 3) y por el método analítico para esferas equivalentes de igual volumen (curva 1), o igual razón, superficie externa/volumen (curva 2), respectivamente. Se advierte que, de nuevo, la coincidencia es mejor en el segundo de los casos.

Como quiera que para llegar a alcanzar el momento de total coincidencia de las dos curvas indicadas se hubiera requerido un tiempo de cálculo excesivo, se ha llegado a determinar el mismo representando las diferencias de las ordenadas de las dos curvas indicadas (2 y 3), frente al tiempo de experimentación, tal como se muestra en la figura 21, y calculando mediante un programa de regresión no lineal cuando se anula aquella diferencia. Se obtuvo un tiempo de 3 minutos 10 segundos, prácticamente coincidente con el valor que se deduce por extrapolación gráfica: 2 minutos 40 segundos.

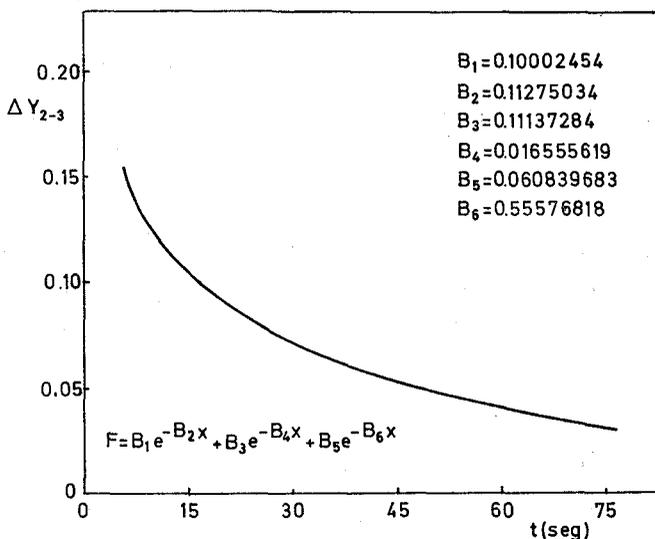


Figura 21.—Determinación del tiempo de coincidencia de las curvas 2 y 3 de la figura 20, por regresión múltiple no lineal.

Por consiguiente, el fenómeno lento se interpreta como un fenómeno de difusión, al que resulta aplicable el mismo modelo matemático que al fenómeno rápido, evaluándose los correspondientes coeficientes de difusión  $D_{iL}$  analíticamente, considerando las partículas cilíndricas como esferas con igual razón, superficie externa/volumen.

En la Tabla X se indican los valores encontrados para los coeficientes de difusión interna lenta  $D_{iL}$  en los sistemas de desorción investigados.

TABLA X

*Coefficiente de difusión interna lenta en desorción*

Sistema	Coeficiente de difusión interna lenta, $D_{iL}$ , $\text{cm}^2/\text{s}$		
	2° C	19° C	50° C
Etileno-tamiz 13X	$10,5 \cdot 10^{-5}$	$14,3 \cdot 10^{-5}$	$38 \cdot 10^{-5}$
Metano-tamiz 13X	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-5}$
Etileno-carbón	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Metano-carbón	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

El orden de magnitud de los coeficientes  $D_{iL}$ ,  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , coincide con el correspondiente a los coeficientes de difusión interna gas-sólido, que se encuentran en la bibliografía. Esta circunstancia es lógica, si se advierte que en ninguna de las investigaciones de que se da cuenta en la bibliografía, se ha distinguido entre los fenómenos rápido y lento, puestos de manifiesto por nosotros, englobándose ambos en un fenómeno único regido lógicamente por el más lento de los dos, con un coeficiente de difusión único que corresponde a este último.

c) *Fenómeno de retención.*

Por último, en la Tabla XI, se reseñan las cantidades de adsorbato retenidas por el adsorbente al finalizar los fenómenos lentos en los experimentos realizados.

Puede observarse que, en el caso del metano, con ambos adsorbentes, el porcentaje retenido puede considerarse constante en el intervalo de temperaturas investigado, mientras que para el etileno, con los dos adsorbentes, la cantidad retenida desciende apreciablemente al aumentar la temperatura.

El sistema amoníaco-carbón, muestra un comportamiento totalmente diferente, aumentando claramente la cantidad retenida al crecer la temperatura, llegando a retener 82 por 100 de adsorbato a 150° C.

En principio podría aventurarse la existencia de dos fenómenos superpuestos: uno de oclusión o taponamiento de los poros y otro de retención química, predominando uno u otro, según el sistema y la temperatura. Así, en el sistema amoníaco-carbón, la retención sería claramente química, mientras que en el caso del etileno sería física, favoreciéndose el desbloqueo al

aumentar la energía cinética de las moléculas obstruyentes. Los sistemas en que interviene el metano, mostrarían quizás una participación de ambos mecanismos.

#### 5.4. INTERCAMBIO IONICO

##### 5.4.1. *Instalación experimental y técnica operatoria.*

###### a) *Determinación de coeficientes de difusión interna.*

###### *Reactor.*

Los experimentos se desarrollaron en un tanque esférico de 50 litros de capacidad equipado con un agitador de velocidad regulable entre 0 y 270 r.p.m., velocidad que se medía mediante un sistema constituido por un microrruptor de corriente con fuente de tensión constante de 25 V y un contador de impulsos, que era accionado por el eje del agitador en cada giro. Unos tabiques deflectores metálicos dispuestos en la parte interna del reactor aumentaban la turbulencia del líquido.

TABLA XI

*Cantidades de adsorbato retenidas por los adsorbentes*

Sistema \ Temperatura, °C	Cantidad retenida, % de la cantidad adsorbida				
	2	19	50	100	150
Etileno-tamiz 13X	67,2	28,7	12,9	—	—
Metano-tamiz 13X	27,2	31,4	25,8	—	—
Etileno-carbón	30,1	21,5	11,2	—	—
Metano-carbón	20,2	19,4	20,8	—	—
Amoníaco-carbón	—	40,6	54,4	66,3	82,0

La temperatura de experimentación se regulaba mediante una manta de calefacción situada en el exterior del tanque, y con ayuda de un refrigerante helicoidal interno, con entrada y salida por la parte inferior del reactor, por el que podían circularse las mezclas refrigerantes adecuadas.

La adición de la disolución y de la resina cambiadora se realizaba por la parte superior, a través de una boca de carga, vaciándose la mezcla al final de cada experimento por una purga inferior.

### *Técnica operatoria.*

La resina experimentada hasta ahora, Amberlite IRA-68, se pasaba a su forma de base libre poniéndola en contacto durante 30 minutos con disolución de hidróxido amónico al 4 por 100. A continuación se eliminaba el hidróxido amónico residual lavándola con agua destilada hasta que el efluente poseía una conductividad inferior a  $50 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . A continuación se carbonataba la resina en un recipiente a presión, mediante dióxido de carbono puro a  $2 \text{ kg/cm}^2$ .

La disolución iónica se preparaba disolviendo la cantidad conveniente de cloruro sódico en 25 litros de agua desionizada.

Se cargaba la disolución en el reactor, poniéndose en marcha el agitador para asegurar su perfecta homogeneización. Mediante la manta de calefacción o el circuito refrigerante se regulaba la temperatura al nivel adecuado, añadiéndose a continuación la resina, instante en que se considera se inicia el experimento. Mediante una pipeta provista de un filtro poroso, para evitar la extracción de resina, se tomaron muestras de  $45 \text{ cm}^3$  a intervalos convenientes de tiempo, progresivamente más dilatados a medida que transcurre el experimento.

Las muestras se analizaron tanto potenciométricamente, mediante un pH-metro Radiometer 26 equipado con un electrodo de calomelanos y otro específico del ión a determinar, como químicamente, a fin de contrastar los resultados. Estos se representaron en forma de cociente adimensional  $c_i/c_0$  en ordenadas, frente al tiempo en abscisas, tal como se muestra en la figura 22.

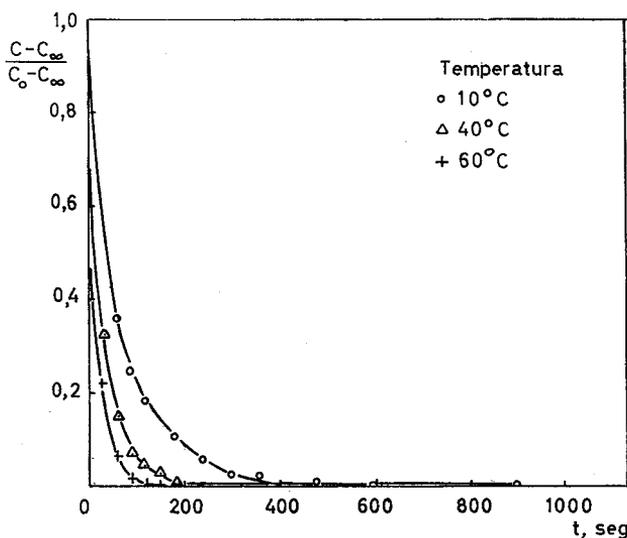


Figura 22.—Variación de la concentración salina en función del tiempo durante un experimento.

b) *Determinación de las curvas de rotura.*

Se utilizaron columnas consistentes en tubos de vidrio de 75 cm de altura y 4,4 cm de diámetro interno en cuyo interior se situaba la resina soportada por placas porosas. Para la alimentación de solución iónica a las columnas se disponía de una bomba peristáltica capaz de suministrar caudales de hasta 3 litros/min. Se montaron tres columnas, dos aniónicas y una catiónica, con los adecuados circuitos de alimentación, en los que se intercalaron rotámetros para el control de los caudales, para permitir el régimen de operación y regeneración conveniente. Con ello, resultaba posible tanto la circulación ascendente de agua a través de las columnas para el ahuecamiento de los lechos como la adición de  $\text{CO}_2$  a los mismos en circuito cerrado.

Preparadas la resina y la disolución del modo indicado en el apartado anterior y situada la primera en la columna, se iniciaba el experimento alimentando la disolución iónica mediante la bomba peristáltica. A intervalos regulares se analizaba la disolución efluente de la columna, hasta que presentaba la misma concentración iónica que la disolución de entrada.

En la figura 23 se representa una de las curvas de rotura obtenidas.

5.4.2. *Modelo matemático para la evaluación de los coeficientes de difusión interna en resinas cambiadoras.*

Actualmente se trabaja en la adaptación de los modelos desarrollados para el fenómeno de adsorción, al fenómeno de intercambio iónico.

Se espera así llegar a la evaluación de los coeficientes de difusión interna y con ellos a la predicción de las curvas de rotura.

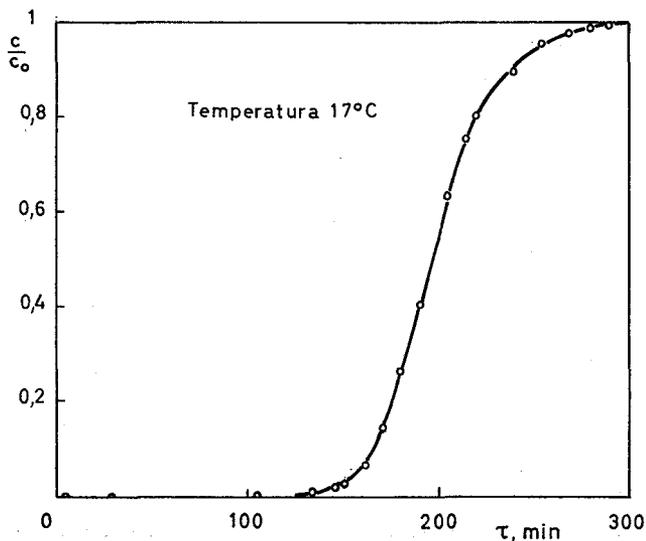


Figura 23.—Curva de rotura de un lecho fijo de resina cambiadora.

## 6. CONCLUSION

De las investigaciones desarrolladas hasta el momento, se desprenden los siguientes resultados generales:

1. Se ha desarrollado una técnica original que permite la evaluación precisa de los coeficientes de difusión interna de los sólidos adsorbentes.
2. Se han desarrollado los modelos matemáticos indispensables para tal evaluación, tanto en partículas esféricas como cilíndricas.
3. Se ha señalado por primera vez la coexistencia de dos fenómenos, uno muy rápido y otro lento, en el global de adsorción física.
4. A partir de los coeficientes de difusión interna se han podido predecir las curvas de rotura de lechos adsorbentes fijos, con precisión suficiente para su diseño industrial. Al aclarar la naturaleza del fenómeno lento y determinar los coeficientes de difusión interna que le corresponden, se espera poder mejorar el modelo matemático para tal predicción y con ello la precisión del diseño.
5. Estudiado el fenómeno inverso de desorción se han confirmado los dos fenómenos rápido y lento, evaluándose sus respectivos coeficientes de difusión. Se ha advertido también un fenómeno de retención de adsorbato en cuyo esclarecimiento se trabaja actualmente.
6. Se ha iniciado una investigación sobre el fenómeno de intercambio iónico, a fin de aprovechar los modelos matemáticos desarrollados, para la evaluación de los parámetros básicos en el diseño de lechos fijos de resinas cambiadoras.

\* \* \*

Quiero dejar constancia de los colaboradores que desarrollaron estas investigaciones. Por orden cronológico de su incorporación a las mismas fueron:

Dr. D. Francisco Oltra Oltra

Dr. D. José Miguel Blasco Arias

Sr. D. Fernando Blasco Moreno

Sr. D. Juan Herranz Arribas

Sr. D. Marcelino Cabeza Cabeza

Sr. D. Manuel Fernández Sánchez

Dr. D. José Luis Sotelo Sancho

A todos ellos quiero expresarles aquí mi agradecimiento.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. ACKERMAN, F. J. y colaboradores: UCRL 14990 (1966).
2. ALLMAND, A. J.; BURRAGE, L. J. y CHAPLIN, R. *Trans. Faraday Soc.*, 28, 218 (1932).
3. ANZELIUX, A. Z. *Augen. Math. u. Mech.*, 6, 291 (1926).
4. BADEA, L. *Revista de Chimie (Rumania)*, 18, 427 (1967).
5. BARNEBY, H. L. *Jour. Air Pollution Control Assoc.*, 15, 422 (1965).
6. BARRER, R. M. y RIDEAL, E. K. *Proc. Roy. Soc.*, A-149, 231 (1935).
7. BARRER, R. M. *Proc. Roy. Soc.*, A-149, 253 (1935).
8. BARRER, R. M. *J. Chem. Soc.*, 1256-1261 (1936).
9. BARRER, R. M. *Diffusion in and through solids*. Cambridge (Inglaterra) (1941).
10. BARRER, R. M. y BARRIS, J. A. *Proc. Roy. Soc.*, A-213, 250 (1952).
11. BARRER, R. M. *Jour. Phys. Chem.*, 57, 35 (1953).
12. BENTON, A. F. y WHITE, T. A. *Jour. Am. Chem. Soc.*, 53, 3301 (1931).
13. BENTON, A. F. *Trans. Far. Soc.*, 28, 202 (1932).
14. BLASCO, J. M. *Adsorción de gases en lechos de sólidos porosos. Predicción de las curvas de rotura*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense. Madrid (1973).
15. BOYD, G. E.; ADAMSON, A. M. y MYERS, L. S. *Jour. Am. Chem. Soc.*, 69, 2836 (1947).
16. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H. y TELLER, E. *Jour. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
17. BRUNAUER, S. *The adsorption of gases and vapours*. Oxford Univ. Press. Londres (1943).
18. BULL, H. I.; HALL, M. H. y GARNER, W. E. *Jour. Chem. Soc.*, 837 (1931).
19. BURRAGE, L. J. *Trans. Far. Soc.*, 28, 192 (1932).
20. CAMPBELL, L. M. *J. Chem. and Eng. Data*, 7, 441 (1962).
21. CAMPBELL, L. M. y CANJAR, L. N. *Am. Inst. Chem. Eng. Jour.*, 8, (4), 540 (1962).
22. CARMAN, P. C. *Proc. Roy. Soc.*, A-209, 59 (1950).
23. CARMAN, P. C. y ROAL, F. A. *Trans. Far. Soc.*, 50, 842 (1952).
24. CARTER, J. W. *Advances in adsorption processes*. *Brit. Chem. Eng.*, 9, 4, 232 (1964).
25. CLAUSING, P. *Ann. d. Physik.*, 7, 489, 521 (1930).
26. COSTA, E. y OLTRA, F. *Transferencia de materia en procesos de adsorción. Difusión en el interior del sólido. I. Dispositivo experimental*. *An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím.*, 55-B, 1047 (1969).
27. COSTA, E. *Transferencia de materia entre fases. XIV. Adsorción*. Notas de clase. Cátedra de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense. Madrid (1973).

28. COSTA, E.; OLTRA, F. y BLASCO, J. M. *Transferencia de materia en procesos de adsorción. Determinación de los coeficientes de difusión interna y las constantes de velocidad de adsorción.* Anales de Química, 70, 97 (1974).
29. COSTA, E.; OLTRA, F. y BLASCO, J. M. *Transferencia de materia en procesos de adsorción. Predicción de las curvas de rotura en lechos fijos.* An. Quím., 70, 172 (1974).
30. CHAMBERS, H. H. y KING, A. Jour. Chem. Soc., 157 (1940).
31. DE BOER, J. H. y CUSTERS, J. F. H. Z. Physikal. Chem. B-25, 225 (1934).
32. DE BOER, J. H. Rec. Trav. Chim. Des Pays-Bas, 65, 576 (1946).
33. DE BOER, J. H. *The Dynamical Character of Adsorption.* 2nd. ed., The Clarendon Press Oxford (1968).
34. DEVONSHIRE. Proc. Roy. Soc., A-158, 269 (1937).
35. EAGLETON, L. C. y BLISS, H. Chem. Eng. Prog., 49, (10), 543 (1953).
36. EDESKUTY, F. J. y AMUNDSON, N. R. Jour. Phys. Chem., 56, 148 (1952).
37. EDESKUTY, F. J. y AMUNDSON, N. R. Ind. Eng. Chem., 44, (7), 1698-1704 (1952).
38. ESHAYA, A. M. y colaboradores. BNL, 724 (1961).
39. ESTRADA, J. y JODRA, L. G. An. Real. Soc. Esp. Fís. y Quím., 59, (B), 787 (1963).
40. FLEMING, J. B. y colaboradores. Chem. Eng., 71, 69 (1964).
41. FURNAS, C. C. U.S. Bur. Mines. Bull., 361 (1932).
42. GAMSON, B. W. Chem. Eng. Prog., 47, (1), 19 (1951).
43. GAREIS, P. I. y colaboradores. Ind. Eng. Chem., 57, 27 (1965).
44. GESER, J. J. y CANJAR, L. N. Am. Inst. Chem. Eng. Jour., 8, (4), 494 (1962).
45. GOLBERT, K. A. y ALEXEYEVA, A. V. Jour. Phys. Chem., 33, (5), 1035 (1959).
46. HAYWARD, D. O. y TRAPNELL, B. M. V. *Chemisorption.* 2nd. ed. págs. 70 y 88. Butterworths, Londres (1964).
47. HELLMAN, S. K.; HOBELTER, G. y BARROV, H. Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 78, 1155-61 (1956).
48. HERRANZ, J. *Desorción de gases.* Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Universidad Complutense. Madrid (1974).
49. HIESTER, N. K. *Adsorption.* Chemical Engineer's Handbook, 4ed. (Sección 16) (Ed. por PERRY, J. H.). Mc Graw-Hill Book, Company, New York (1963).
50. HILL, T. L. Jour. Chem. Physics., 14, 441 (1946).
51. HILL, T. L. Jour. Chem. Physic., 16, 263, 268 (1948)
52. HOLST y CLAUSING, P. Physica, 6, 48 (1926); 8, 289 (1928).
53. HOUGEN, O. A. y WATSON, K. M. *Chemical Process Principles.* Vol. III, p. 208, John Wiley & Sons Inc. (1962).
54. HOUGEN, O. A. y MARSHALL, W. R. Chem. Eng. Prog., 43, (4), 197 (1947).
55. KEILHOLTZ, G. W. ORNL-NSIC, 13 (1966).
56. KNUDSEN, M. *Kinetic Theory of gases.*, Methuen (Londres) Wiley, New York (1950).
57. KUNII, D. y colaboradores. Intl. Jour. Heat Mass Transfer, 10, 845 (1967).
58. KOSTECKI, J. A. y colaboradores. Chem. Eng. Prog. Sympos. Series, 63, 90 (1967).
59. KOZLOVA, T. I. y colaboradores. Journ. Appld. Chem. USSR., 39, 1608 (1966).
60. KRUYER, S. Proc K. ned. Akad. Wet. B, 56, 274 (1953).
61. LANGMUIR, J. Jour. Am. Chem. Soc., 54, 2819 (1932).
62. LENNARD-JONES, J. E. Trans. Far. Soc., 28, 233 (1932).

63. LEZIN, Y. S. Jour. Phys. Chem. USSR., 40, 1318 (1966).
64. MANTEL, C. L. *Adsorption*. 2nd. ed. Mc Graw-Hill Book Company, New York (1951) .
65. MASAMUNE, Sh. y SMITH, J. M. Am. Inst. Chem. Eng. Jour., 10 (2), 246 (1964).
66. MASAMUNE, Sh. y SMITH, J. M. Ind. Eng. Chem. Fund., 3, 179 (1964).
67. MASAMUNE, Sh. y SMITH, J. M. Am. Inst. Chem. Eng. Jour., 10,2, 246 (1964).
68. MASAMUNE, Sh. y SMITH, J. M. Am. Inst. Chem. Eng. Jour., 11,1, 34 y 41 (1965).
69. NUSSELT, W. Z. Ver. Deut. Ing., 55, 2021 (1911).
70. OLTRA, F. *Adsorción gas-sólido en los poros del sólido*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias. Universidad Complutense. Madrid (1969).
71. OLTRA, F. y COSTA, E. *Transferencia de materia en procesos de adsorción. Difusión en el interior de los sólidos. II. Resultados*. An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 67(B), 665 (1971).
72. ORR, C. y DALLA VALLE, J. M. *Fine particle measurement*, 271, Mc. Millan, Londres (1959).
73. OSBURN, J. O. *Mass transfer behavior in fixed beds*. Chem. Eng., 8, 143 (1958).
74. RAMAMURTHY, A. V. y colaboradores. Indian. Chem. Eng., 9, T 15 (1967).
75. RAZOUK, R. I. y colaboradores. Jour. Phys. Chem., 69, 1805 (1965).
76. RIDEAL, E. K. Trans. Far. Soc., 28, 139 (1932).
77. ROI, R. S. y colaboradores. Radiochim. Acta., 5, 30 (1966).
78. ROSEN, J. B. Jour. Chem. Phys., 20, 387 (1952).
79. ROSEN, J. B. Ind. Eng. Chem., 46, 1590 (1954).
80. SATTERFIELD, C. N. y colaboradores. AIChE. Journal, 13, 731 (1967).
81. SCHUMANN, T. E. W. J. Franklin Inst., 208, 405 (1929).
82. SITTING, M. *Industrial gases, Manufacture and applications*. Edit. NDC (1967).
83. SPODE, E. y colaboradores. Kernenergie, 1, 165 (1958).
84. STERN, S. A. y colaboradores. Jour. Vacuum. Scie. Techn., 2, 165 (1965).
85. TAYLOR, H. S. Jour. Am. Chem. Soc., 53, 578 y 2168 (1931).
86. TESTIN, R. F. y STUART, E. B. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 63, (74), 10 (1967).
87. THOMAS, H. C. J. Chem. Phys., 19, 1213 (1951).
88. TODES, O. M. y colaboradores. Intl. Chem. Eng., 7, 447 (1967).
89. TREYBAL, R. E. *Mass Transfer operations*, pág. 466, Mc Graw-Hill, Book Company, New York (1955).
90. TSUNCO, T. ORNL-P, 1811 (1966).
91. VERMEULEN, T. *Separation by adsorption methods*. Advances in Chemical Engineering, Vol. II, pág. 147 (Ed. by Drew, T. B. y Hoopes Jr., J. W.), Academic Press Inc Publishers, New York (1958).
92. VIAN, A. y JIMÉNEZ, S. An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 50 (B), 517 (1954).
93. WARD, A. F. H. Proc. Roy. Soc., A-133, 522 (1931).
94. WEINER, A. L. Hydrocarbon Process., 45, 125 (1966).
95. WOLKENSTEIN, F. F. Jour. Phys. Chem. USSR, 27, 159 (1953). Trad. francesa CEA-R, 1651 (1962).

**CONTESTACION**

**DEL ACADEMICO EXCMO. SR. D. MANUEL LORA TAMAYO**

Excmos. Sres. Académicos,

Señoras y señores:

Es práctica habitual que el Presidente o Director de una Real Academia designe a un numerario de la Corporación para contestar el discurso de ingreso del nuevo Académico, previa informal sugerencia de éste. No se procede así en la ocasión presente, y no ciertamente por decisión mía. Lo deseaba expresamente el recipiendario, por razones de antigua e íntima afección, que incrementan los lazos de un compañerismo inmediato. Con no pocos antecedentes que avalaban su petición, la Academia, siempre informalmente, aceptó la sugerencia y yo no podía negarme a ella, porque a estas consideraciones se sumaba la evidencia de que en nada se menoscaba la elevada estimación que todos y cada uno de nuestros Académicos merecen al que ha de serlo desde hoy.

Mi primer contacto con el profesor Enrique Costa Novella data de los años cuarenta, en que llegó a mí para presentarme su proyecto de Tesis Doctoral sobre Glucósidos Digitálicos, llevada a cabo en la Universidad de Valencia. Era todavía época de minoría de edad en las Universidades españolas y los grados de Doctor habían de conferirse precisamente en la de Madrid. Recuerdo siempre la gratísima impresión que me dejaron en sus exposiciones privadas tanto él como su compañero, de igual procedencia, hoy destacada personalidad en la investigación española, que también consultaba sobre su propia Tesis, de tema afín.

Las investigaciones que ambos llevaban a cabo, sin duda originadas por su adscripción al Instituto "Celestino Mutis" que cultivaba la Botánica en aquella Facultad y estimulados por la presencia en ella, en rápido paso, del Profesor de Química Orgánica, Ribas Marqués, nuestro Académico correspondiente, inclinado ya a la química de productos naturales, representaban en aquella época un titánico esfuerzo, con todos los inconvenientes del trabajo de autodidactas, que ponía a prueba la existencia de una recia vocación, creciente en las dificultades y receptiva a toda sugerencia que las superara.

Así, la vocación de Enrique Costa, que era ya consustancial, se hizo firme y sólida. Si repasáis su historial encontraréis una inquebrantable trayectoria que se inicia como Ayudante en 1940, continúa sin discontinuidad como Auxiliar o Adjunto, y culmina en 1949 como Catedrático de Química Técnica de la Universidad de Valencia, su tierra natal y la Uni-

versidad donde actuó siempre, hasta que en 1961 pasó a la de Madrid, sustituyendo a nuestro inolvidable compañero el profesor Rius Miró, en la que imparte hoy las enseñanzas regulares de Ingeniería Química y cambiantes cursos monográficos sobre temas de ellas derivados.

Nueve años de noviciado o de vela de armas, si queréis, hasta alcanzar la tierra prometida. La formación del profesor universitario, didáctico e investigador, exige "tiempos" que se han de vivir inexcusablemente, por mucho que otras apetencias apremien. Es un magnífico ejemplo éste de Costa, para acallar nobles pero apremiantes afanes de una juventud valiosa que ha de darse cuenta de que el serio cultivo de una vocación científica no permite quemar etapas ni acortamientos impacientes en su proceso.

Pero esta trayectoria académica, que se iniciaba y proseguía cuando ya, además de Licenciado en Ciencias Químicas, era también Licenciado en Farmacia, fue rectamente dirigida hacia el objetivo propuesto y alcanzado. Costa había adquirido con su Tesis Doctoral esa conformación mental que imprime la investigación y es válida para cualquier orden de orientación posterior. Por ello, su iniciación en la química de productos naturales que configuró aquélla, pero que no se avenía con su apetencia vocacional, le permitió sin trauma el cambio de rumbo, sobre la base de una seria formación en Ingeniería Química, que alcanzó después de más de dos años (1947-49) de permanencia en el Massachusetts Institute of Technology (MIT), de Estados Unidos, bajo la dirección del Prof. Warren Kendall Lewis. De ellos derivaron siete publicaciones en "Chemical Engineering Practice School MIT", y más tarde inspiraron su Tesis de Doctor en Química Industrial, laureada con Premio Extraordinario, cuando años antes lo había sido también con igual galardón la de Ciencias Químicas. Se marca así una definida dirección técnica, con la que llega a la Cátedra para desplegar primero en Valencia, y después en Madrid, una apasionada actividad docente, en su doble vertiente didáctica e investigadora.

Son más de ochenta el número de sus publicaciones y veintitantas las Tesis Doctorales dirigidas. Subvenciones del Patronato "Juan de la Cierva", Pensiones y Ayudas de distintas procedencias han arropado económicamente medios y colaboradores en el desarrollo de sus trabajos, porque, aunque penosamente y en permanente tensión, cuando hay espíritu, los recursos llegan y no se interrumpe la labor. Pero el investigador que es Costa no se separa del docente: la calidad de sus enseñanzas le aureolan ante los alumnos; a los trabajos enumerados hay que incorporar cerca de medio centenar más entre los que se cuentan gran número de ellos con el carácter de "notas de clase", poco frecuentes en nuestra bibliografía, y aún tres traducciones de obras fundamentales. Pero el maestro culmina en esta noble y generosa transmisión de saberes creando nuevos maestros, que irradian con sus actuaciones el estilo de la formación adquirida: seis pro-

fesores universitarios de nivel superior realzan hoy esta labor formativa; de ellos, tres son catedráticos y tres profesores agregados.

\* \* \*

La producción científica del profesor Enrique Costa Novella lleva, como en lo académico, el sello de la continuidad. Aunque distanciados en nuestras áreas de trabajo, el repaso de los Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química en la periodicidad de sus números, nos ha ido dando a conocer gradualmente el desarrollo de su temática general y las derivaciones a que ha ido dando lugar.

Ha desarrollado dos claras líneas de trabajo. En el marco de la primera, sobre cinética química, aplicó la técnica de fluidización de sólidos, muy en boga en sus tiempos de MIT, tanto al beneficio de piritas y cinabrio, minerales de gran importancia en nuestro país, como a una serie de reacciones catalíticas de oxidación, amonoxidación y deshidratación de distintos compuestos orgánicos, así como a algunos procesos de peroxidación y epoxidación. La segunda se refiere al fenómeno de transporte característico de la Ingeniería Química, la transferencia de materia, aportando datos básicos para el diseño del equipo indispensable en las operaciones de Adsorción, Rectificación, Interacción Aire-Agua, y ésta de Adsorción, sobre la que acabáis de oír su sistemático discurso con que nos obsequia como aportación original.

He dicho en ocasiones análogas a ésta que es pueril intento una glosa oportuna del discurso del recipiendario cuando ambos protagonistas trabajan en campos distintos, pero, aún dentro del mismo, es obvio que, si nos brinda una contribución original, o se discrepa de ella, y no es ciertamente el momento, o es más acabada o completa que la que el que recibe puede aportar. No sé si, por desgracia o no, pasó el tiempo discursivo de los saberes universales y hay que ser humilde para reconocer la propia limitación. El discurso que acabamos de oír es una magnífica integración del quehacer científico de muchos años, desgranada, como decía antes, a través de las publicaciones de los Anales de Química, y en ella han trabajado más inmediatamente siete colaboradores que él cita, aunque ha contado hasta veintiocho en el número total de los que se formaron en sus investigaciones.

El fenómeno de la adsorción tiene una proyección grande, como él recuerda, no sólo en los casos que se refieren, sino en otros muy dispares en condicionamiento y aplicaciones: así, tanto en las técnicas cromatográficas, analíticas y preparativas que manejamos los orgánicos, como en las aplicaciones de la tinción, los procesos enzimáticos o la fisiología del gusto y el olfato, muy estudiada hoy en un orden de relación entre la adsorción y estructura química.

Pero Costa ha centrado su estudio y, como consecuencia de ello, su

trabajo de hoy, como habéis oído, en la adsorción de gases en adsorbentes porosos, con el fin de obtener datos fundamentales para superar el empirismo en el desarrollo del diseño de los aparatos, objetivo de una ingeniería de fuerte raíz físico-química. Ha logrado así una técnica original para la correcta evaluación de las resistencias que los adsorbatos encuentran al atravesar los poros de los adsorbentes, reflejada en sus coeficientes de difusión interna, indispensables en cualquier modelo matemático para la predicción de curvas de rotura de los lechos adsorbentes.

Siempre con el espíritu y criterio de una científica ingeniería química, estudia después el fenómeno de la desorción como complemento de esta información y aprovecha la experiencia adquirida, con amplitud de visión, a la determinación de los coeficientes de difusión interna de determinadas resinas de intercambio iónico, que había de proporcionar, asimismo, útiles datos de diseños precisos.

Consecuente con mi criterio autolimitativo, me ciño, pues, a llamar vuestra atención sobre lo que su discurso nos ofrece de nueva aportación y agradecerle el obsequio que nos hace con esta densa y clara exposición de sus investigaciones.

\* \* \*

Enrique Costa es hombre de los que se entregan sin reservas, con pasión y desinterés a todo lo que es sustantivo a su condición de universitario. Una teoría de puestos en Consejos y Juntas honoríficos o de trabajo, dan buena cuenta de su dedicación y en esa misma línea no podían faltar los que llevan consigo funciones de gobierno. Destaco entre todas sus actuaciones, las de Decano de la Facultad de Ciencias de Madrid durante dos años largos, desde 1964, y Vice-Rector después, en 1967. Años difíciles de continuas tensiones, que conocimos bien los que hubimos de padecerlos íntegramente, en los que supo actuar con dignidad y energía, aunque sufriendo con bondad y comprensión, no exenta de noble apasionamiento, la constante hostilidad de un medio agresivo y áspero que, por ser el propio, se hacía singularmente doloroso.

Sólo con amor a la Universidad puede entenderse el sentido de deber con que se acepta un cargo directivo. La comodidad en la inhibición no se aviene con el puro sentir académico. Y con igual espíritu, espíritu de servicio a la noble empresa universitaria, Costa aceptó la Dirección General de Universidades e Investigación. Le ilusionaba la idea de lo que podía llevar a cabo en ella; pero los aires de fuera y, también ocasionalmente los de dentro, ventean demasiado y no dejan un papel sobre la mesa ni una continuidad en cualquier plan de ejecución. Cuando esto ocurre, llevado al límite de lo digno o lo eficaz, hay que saber marcharse. Y esto lo supo

hacer Costa en el momento preciso, con caballerosidad, pero con firmeza, después de un año en el que exprimíó cuanto pudo, y no fue poco, el zumo de sus jugosas posibilidades.

Por universitario activo llegó hasta el poder, para volver a ser activo universitario. Quizás este fenómeno no lo entiendan muchos, porque el espejismo de la incapacidad para el sacrificio se pretende velar con la crueldad del ligero juicio generalizado. En los treinta años últimos se ha producido en el mundo un acercamiento de la Ciencia al Poder, desde el momento en que el Poder necesitó de la Ciencia, y los científicos, en la mayoría de los países, han llegado a participar en las tareas de Gobierno. Cumplieron así con el deber que el momento les exigía, y cesó su presencia cuando ya era infecundo el sacrificio. Lo importante entonces es salir incólume, sin contagio de apetencias, considerando como una liberación la vuelta al quehacer genuino. Cumplido un servicio, vuelta al propio. Y así lo hizo Costa, porque es posible hacerlo, volviendo a la cámara santa de su laboratorio, con el mismo entusiasmo que la vivificó siempre, sin nostalgias de mando, ni resentimientos por la acritud con que se viven no pocas situaciones.

Para que su vuelta al deseado quehacer fuera aún más apetecible, le esperaban las mejores satisfacciones que un científico puede desear: nada menos que su elección para dos Reales Academias, porque, a distancia de pocos meses, Enrique Costa fue votado sucesivamente para la de Medicina y para esta nuestra de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, y con el intervalo solamente de un mes ingresa en ambas. Cuando llega hoy a nosotros ya figuraba en el ámbito plural del Instituto de España.

Esto es una prueba más, señores Académicos, del acierto de nuestra elección, pero a decir verdad, el nuevo numerario colaboraba ya con nosotros en su calidad de Académico correspondiente. No está muy alejada la magnífica conferencia con que nos obsequió en una de las sesiones públicas y ahora, desde hace meses, es asiduo colaborador en nuestros trabajos del Vocabulario científico-técnico; callada y continuada tarea que viene constituyendo para la Real Academia un ilusionado empeño.

Ocupe, pues, el profesor Costa Novella el sillón que por propio merecimiento le corresponde, y venga con su presencia física a nutrir nuestra hoy disminuida Sección, y con su ciencia, su criterio y su impulso a enriquecer el valor de nuestras tareas. Tenemos sobrados motivos para esperarle así.

## INDICE

	<i>Pág.</i>
<b>1. INTRODUCCION</b> ... ..	7
<b>2. DINAMICA DE LA ADSORCION</b> ... ..	9
2.1. NUMERO DE IMPACTOS MOLECULARES POR UNIDAD DE TIEMPO Y UNIDAD DE SUPERFICIE: $n$ ... ..	9
2.2. TIEMPOS DE RETENCION DE LAS MOLECULAS SOBRE LAS SUPERFICIES: $\tau$ ... ..	11
2.2.1. <i>Medida de <math>\tau</math></i> ... ..	12
2.2.2. <i>Influencia de la temperatura sobre <math>\tau</math>: Calor de adsorción</i> ... ..	13
2.2.3. <i>Tiempo de adsorción. Adsorción física y adsorción química</i> ... ..	14
2.3. NUMERO DE MOLECULAS ADSORBIDAS POR UNIDAD DE SUPERFICIE: $\sigma$ ... ..	19
2.4. ISOTERMAS DE ADSORCION ... ..	22
2.4.1. <i>Adsorción unimolecular: Isoterma de Langmuir</i> ... ..	22
2.4.2. <i>Adsorción multimolecular: Isoterma de Brunauer, Emmet y Teller</i> ... ..	24
2.5. MIGRACION SUPERFICIAL DE LAS MOLECULAS ADSORBIDAS ... ..	30
2.5.1. <i>Adsorción unimolecular</i> ... ..	34
2.5.2. <i>Adsorción multimolecular</i> ... ..	38
2.6. EFECTOS DE LOS CAPILARES EN ADSORCION	39
<b>3. VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCION</b> ... ..	49
3.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL EXTERIOR DEL ADSORBENTE ... ..	49
3.2. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LAS PARTICULAS DEL ADSORBENTE	51
3.3. ADSORCION PROPIAMENTE DICHA ... ..	52
3.4. RESUMEN ... ..	54

	<i>Pág.</i>
<b>4. TECNOLOGIA DE LA ADSORCION</b> ... ..	55
4.1. LECHOS FIJOS Y MOVILES ... ..	55
4.2. CURVA DE ROTURA DE UN LECHO ADSOR- BENTE ... ..	56
4.3. CARACTERISTICAS DEL DISEÑO ... ..	59
4.4. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS LE- CHOS FIJOS Y MOVILES ... ..	61
<b>5. INVESTIGACION PROPIA</b> ... ..	63
5.1. DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFU- SION INTERNA ... ..	64
5.1.1. <i>Instalación experimental y técnica operatoria</i> ...	64
5.1.2. <i>Adsorción rápida y adsorción lenta</i> ... ..	70
a) <i>Modelo matemático para el fenómeno rá- pido</i> ... ..	73
b) <i>Determinación de coeficiente de difusión</i> ...	77
c) <i>Modelo matemático para el fenómeno lento</i>	85
d) <i>Determinación de constantes cinéticas</i> ...	87
5.2. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE UN LECHO ADSORBENTE FIJO ... ..	89
5.2.1. <i>Instalación experimental y técnica operatoria: Curva de rotura experimental</i> ... ..	89
5.2.2. <i>Modelo matemático. Curva de rotura teórica</i>	91
5.3. DESORCION ... ..	95
5.3.1. <i>Instalación experimental y técnica operatoria</i> ...	95
5.3.2. <i>Desorción rápida y desorción lenta. Retención</i>	97
a) <i>Fenómeno rápido: Coeficientes de difusión interna</i> ... ..	98
b) <i>Fenómeno lento: Coeficiente de difusión interna lenta</i> ... ..	99
c) <i>Fenómeno de retención</i> ... ..	103
5.4. INTERCAMBIO IONICO ... ..	104
5.4.1. <i>Instalación experimental y técnica operatoria</i>	104
a) <i>Determinación de coeficientes de difusión interna</i> ... ..	104
b) <i>Determinación de curvas de rotura</i> ... ..	106
5.4.2. <i>Modelo matemático para la evaluación de los coeficientes de difusión interna en resinas cam- biadoras</i> ... ..	106
<b>6. CONCLUSION</b> ... ..	107
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b> ... ..	109