



00379
5
29
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE QUIMICA
SECCION DE POSTGRADO MAESTRIA EN
INGENIERIA QUIMICA DE PROCESO**

**ANALISIS DE ISOTERMAS
DE ADSORCION DE VAPOR
DE AGUA EN UN MATERIAL
ZEOLITICO TIPO 4A**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(ORIENTACION EN INGENIERIA QUIMICA DE PROCESOS)**

S U S T E N T A R A :

VICTOR HUGO VALTIERRA ROSAS



ENERO, 1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

Se presentan los datos experimentales de las isoterms de adsorción de vapor de agua en un material zeolítico tipo 4A, denominado DZ-1, a las temperaturas de 19 y 25°C. De esta información se distingue que el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción es fuerte. Lo anterior se nota al comparar ambas isoterms, pues si se toma como referencia la obtenida a 19°C resulta que un aumento de 6°C ocasiona que dicha capacidad disminuya aproximadamente en un 10%, para presiones parciales de vapor de agua dentro del rango de 0.39-0.9 KPa y para valores mayores a 1.7 KPa.

Con la finalidad de tener una interpretación del fenómeno superficial, y siguiendo los lineamientos de la teoría que respalda los modelos matemáticos de Langmuir y B.E.T., se realizó un análisis de los datos experimentales obtenidos en este trabajo, mediante su transformación a las coordenadas de dichos modelos. De la prueba Langmuir puede inferirse que el desecante DZ-1 muestra el comportamiento característico de los sólidos microporosos, mientras que de la prueba B.E.T., para presiones parciales menores a 0.8 KPa, el comportamiento sugiere que el material zeolítico sigue un comportamiento adsorbativo tipo II.

Finalmente se realizó un ajuste paramétrico de los modelos clásicos de Langmuir y B.E.T., así como del modelo propuesto por Cochran-Kabel-Danner, que en la literatura se reporta como uno de los más confiables cuando el sistema estudiado es no ideal como viene a ser el sistema vapor de agua-zeolita. Las predicciones de las ecuaciones ajustadas tanto para Langmuir como la de Cochran y colaboradores se pueden considerar satisfactorias, destacando que la última de las mismas es la que mejor reproduce la información experimental.

LISTA DE CONTENIDO

| SECCION | CONTENIDO | PAGINA |
|---------|--|--------|
| | RESUMEN | |
| | LISTA DE CONTENIDO | i |
| | LISTA DE FIGURAS | iii |
| | LISTA DE TABLAS | iv |
| | LISTA DE PROGRAMAS DE COMPUTO | ix |
| I | ANTECEDENTES | 1 |
| II | GENERALIDADES | 5 |
| III | ISOTERMAS DE ADSORCION : Teoría y experimentación. | 13 |
| III.1 | Teorías y modelos de las isotermas de adsorción. | 13 |
| III.2 | Métodos experimentales para la determinación de las isotermas de adsorción. | 53 |
| III.2.1 | Métodos estáticos. | 53 |
| III.2.2 | Métodos transientes | 62 |
| IV | DESARROLLO EXPERIMENTAL | 71 |
| IV.1 | Equipo experimental. | 71 |
| IV.2 | Procedimiento experimental. | 90 |
| V | RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU TRATAMIENTO | 95 |
| V.1 | Descripción del proceso experimental con ayuda de una Carta Humedad. | 95 |
| V.2 | Transformación de los datos experimentales a la curva de transmisión. | 103 |
| VI | ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES | 114 |
| VI.1 | Respuesta de la información experimental con respecto a la isoterma Langmuir. | 115 |
| VI.2 | Comportamiento de la información experimental respecto a las coordenadas de la isoterma B.E.T. | 119 |
| VII | AJUSTE PARAMETRICO DE MODELOS DE ADSORCION | 127 |
| VII.1 | La isoterma Tipo I (Langmuir): Algo un tanto olvidado | 128 |
| VII.2 | La isoterma Tipo II (B.E.T.) | 134 |
| VII.3 | Tratamiento paramétrico del modelo de la "Solución Hueca—Flory-Huggins" y su respuesta. | 139 |

| SECCION | CONTENIDO | PAGINA |
|------------|--|--------|
| VII.4 | Comparación de la respuesta de los modelos Langmuir, B.E.T. y VS-FH. | 154 |
| VIII | CONCLUSIONES | 158 |
| | BIBLIOGRAFIA | |
| APENDICE A | COMPLEMENTO TEORICO DE LOS MODELOS EXISTENTES | |
| APENDICE B | AGENTES Y PREDICCIÓN DE HIDRATACION DEL AIRE AMBIENTE. | |
| APENDICE C | MUESTRA DESCRIPTIVA DEL CALCULO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN. | |
| APENDICE D | INTERACION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION. | |
| APENDICE E | AJUSTE PARAMETRICO DE LOS MODELOS LANGMUIR, B.E.T, Y DE LA " SOLUCION HUECA " (VERSIONES : ISOTERMICA Y CON EFECTO DE LA TEMPERATURA). | |

L I S T A D E F I G U R A S

| FIGURA | CONTENIDO | PAGINA |
|--------|---|--------|
| I.1 | Comportamiento de adsorción de vapor de agua en los agentes desecantes comerciales L, R, y Z (a 25C) | 2 |
| II.1 | Isotermas de adsorción de equilibrio de vapor de agua en aire a 25 C. | 6 |
| II.2 | Efecto de la distribución de poros. | 11 |
| III.1 | Los cinco tipos de isotermas de adsorción en la clasificación BDDT, junto con la isoterma en etapas, tipo VI. | 21 |
| III.2 | Balanza de adsorción electromagnética. | 54 |
| III.3 | Dispositivo experimental para determinar la adsorción de gases como N ₂ y Ar a -196 C. | 57 |
| III.4 | Dispositivo experimental de Harris y Emmett para determinar la adsorción de vapores. | 60 |
| IV.1 | Diagrama de flujo del sistema experimental. | 72 |
| IV.2 | Modelo magnificado del sensor de humedad. | 80 |
| V.1 | Descripción del proceso experimental a través de la Carta de Humedad. | 100 |
| V.2 | Casos de la función de transmisión. | 103 |
| V.3 | Representación esquemática de la función de transmisión de agua. | 104 |
| VI.1 | Isotermas de adsorción experimentales. | 115 |
| VI.2 | Comparación de las tendencias aproximadas de las isotermas de adsorción a 19 y 25 C. | 116 |
| VI.3 | Representación lineal de la información experimental en coordenadas Langmuir (25C) | 119 |
| VI.4 | Representación lineal de la información experimental en coordenadas Langmuir (19C) | 120 |
| VI.5 | Representación lineal de la información experimental en coordenadas B.E.T. (25C) | 123 |
| VI.6 | Representación lineal de la información experimental en coordenadas B.E.T. (25C) | 124 |

| FIGURA | CONTENIDO | PAGINA |
|--------|---|--------|
| VI.7 | Comparación de la capacidad de adsorción al equilibrio entre los desecantes DZ-1, y las marcas comerciales L, R, y Z (a 25C). | 128 |
| VII.1 | Representación lineal de la información experimental y predicciones del modelo Langmuir (25C) | 133 |
| VII.2 | Representación lineal de la información experimental y predicciones del modelo Langmuir (19C) | 134 |
| VII.3 | Representación lineal de la información experimental y predicciones del modelo B.E.T. (25C) | 138 |
| VII.4 | Representación lineal de la información experimental y predicciones del modelo B.E.T. (19C) | 139 |
| VII.5 | Isotermas de adsorción experimentales y estimados gráficos del parámetro b_1 . | 143 |
| VII.6 | Comparación entre información experimental y predicción VS-FH (5 parámetros, efecto de temperatura) a 25C. | 146 |
| VII.7 | Comparación entre información experimental y predicción VS-FH (5 parámetros, efecto de temperatura) a 19C. | 147 |
| VII.8 | Comparación de datos experimentales vs predicción VS-FH (3 parámetros, sin efecto por temperatura) a 25 C. | 151 |
| VII.9 | Comparación de datos experimentales vs predicción VS-FH (3 parámetros, sin efecto por temperatura) a 19 C. | 151 |
| VII.10 | Comparación datos experimentales vs predicciones VS-FH 3 parámetros y VS-FH 5 parámetros a 25C | 154 |
| VII.11 | Comparación datos experimentales vs predicciones VS-FH 3 parámetros y VS-FH 5 parámetros a 19C | 155 |
| VII.12 | Comparación datos experimentales vs predicción MVS-FH , el modelo Langmuir y el modelo B.E.T. (25C) | 158 |
| VII.13 | Comparación datos experimentales vs predicción MVS-FH , el modelo Langmuir y el modelo B.E.T. (19C) | 159 |

| | | |
|-----|---|------------|
| A.1 | Representación del contorno superficial y del campo potencial sobre dicha superficie. | APENDICE A |
| E.1 | Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Casos serie A de la isoterma de adsorción a 19 C. | APENDICE E |
| E.2 | Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Casos serie B de las isotermas de adsorción a 19 y 25 C. | APENDICE E |
| E.3 | Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Casos serie C de las isotermas de adsorción a 19 y 25 C. | APENDICE E |
| E.4 | Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Casos serie D de las isotermas de adsorción a 19 y 25 C. | APENDICE E |
| E.5 | Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Con la alteración del parámetro X(3). Isoterma a 19 C. | APENDICE E |
| E.6 | Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Con la alteración del parámetro X(4). Isoterma a 19 C. | APENDICE E |
| E.7 | Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Con la alteración del parámetro X(5). Isoterma a 19 C. | APENDICE E |

LISTA DE TABLAS

| TABLA | CONTENIDO | PÁGINA |
|-------|---|--------|
| II.1 | Niveles de deshidratación típicos con diversos adsorbentes. | 8 |
| III.1 | Sistemas binarios y condiciones empleadas por Suwanayuen y Danner. | 39 |
| IV.1 | Información de los registros de la temperatura de la corriente, usando un sensor con termistor y un termopar a la salida de la cámara de adsorción. | 85 |
| IV.2 | Tamaño promedio de partícula empleada. | 90 |
| IV.3 | Ajuste de los manómetros empleando el sistema de mezclas del departamento de Termodinámica del IMP. | 92 |
| V.1 | Parámetros experimentales de las curvas de rompimiento. Temperatura de adsorción 19 C. | 112 |
| V.2 | Parámetros experimentales de las curvas de rompimiento. Temperatura de adsorción 25 C. | 113 |
| VI.1 | Datos experimentales transformados al sistema coordinado del tipo Langmuir | 118 |
| VI.2 | Datos experimentales transformados al sistema coordinado del tipo B.E.T. | 122 |
| VI.3 | Propiedades superficiales de los adsorbentes zeolíticos DZ-1 y marca comercial L, tipo 4A. (Empleando N ₂ en un equipo Digisorb 2600). | 126 |
| VII.1 | Datos experimentales transformados a las coordenadas Langmuir y la predicción de los mismos con la ecuación VII.1 ajustada. | 132 |
| VII.2 | Datos experimentales transformados a las coordenadas B.E.T. y la predicción de los mismos con la ecuación VII.2 ajustada. | 137 |
| VII.3 | Estimados de los parámetros n_1^{∞} y b_1 del modelo VS-FH, obtenidos de la figura VII.5, para las dos isothermas experimentales. | 142 |

| TABLA | CONTENIDO | PAGINA |
|-------|--|------------|
| VII.4 | Resumen de resultados del ajuste del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando se incluye el efecto de la temperatura. Isotherma de adsorción a 25 C (5 parámetros). | 144 |
| VII.5 | Resumen de resultados del ajuste del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando se incluye el efecto de la temperatura. Isotherma de adsorción a 19 C (5 parámetros). | 145 |
| VII.6 | Resumen de resultados del ajuste del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando no se incluye el efecto de la temperatura. Isotherma de adsorción a 25 C (3 parámetros). | 149 |
| VII.7 | Resumen de resultados del ajuste del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando no se incluye el efecto de la temperatura. Isotherma de adsorción a 19 C (3 parámetros). | 150 |
| B.1 | Valores de las constantes a y b en relación a la concentración, C, de ácido sulfúrico en la formula B.1 | APENDICE B |
| B.2 | Dependencia de la presión de vapor de agua con la concentración de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. | APENDICE B |
| B.3 | Humedad del aire ambiente promovido por soluciones acuosas de diversas sales a diferentes temperaturas. | APENDICE B |
| C.1 | Variación de la temperatura ambiental durante el experimento. Muestra de cálculo. | APENDICE C |
| C.2 | Tabla de puntos de rocío vs presión de vapor de agua utilizados en el procedimiento de transformación de los registros experimentales a la curva de transmisión | APENDICE C |
| D.1 | Elección del grado del polinomio de Legendre. | APENDICE D |

| | | |
|-----|--|------------|
| E.1 | Identificación paramétrica del modelo propuesto por Cochran, Kabel y Danner, incluyendo el efecto de la temperatura y tratado isotérmicamente. | APENDICE E |
| E.2 | Seguimiento paramétrico del modelo VS-FH cuando se incluye el efecto de la temperatura. | APENDICE E |
| E.3 | Seguimiento paramétrico del modelo VS-FH cuando no se incluye el efecto de la temperatura. Isoterma a 25 C. | APENDICE E |
| E.4 | Seguimiento paramétrico del modelo VS-FH cuando no se incluye el efecto de la temperatura. Isoterma a 19 C. | APENDICE E |

LISTADOS DE COMPUTO

| CONTENIDO DEL LISTADO | LOCALIZACION |
|---|--------------|
| Listado del programa Fortran para el cálculo de la capacidad de adsorción de vapor de agua en la zeolita DZ-1 4A. | APENDICE C |
| Listado de introducción de información experimental al programa del cálculo de capacidad de adsorción de vapor de agua en la zeolita DZ-1 4A. | APENDICE C |
| Listado de salida de resultados del programa del cálculo de capacidad de adsorción de vapor de agua en la zeolita DZ-1 4A. | APENDICE C |
| Listado del programa Fortran para el ajuste de parámetros de el modelo VS-FH a la información experimental. | APENDICE E |
| Listado de introducción de información experimental al programa de ajuste de parámetros del modelo VS-FH. | APENDICE E |
| Listado de salida de resultados del programa de ajuste de los parámetros del modelo VS-FH. | APENDICE E |
| Listado del programa Fortran para el ajuste de parámetros de los modelos Langmuir y B.E.T. a la información experimental. | APENDICE E |
| Listado de introducción de información experimental al programa de ajuste de parámetros de los modelos Langmuir y B.E.T (25C) | APENDICE E |
| Listado de introducción de información experimental al programa de ajuste de parámetros de los modelos Langmuir y B.E.T (19C) | APENDICE E |

CONTENIDO DEL LISTADO**LOCALIZACION**

Listado de salida de resultados del programa de ajuste de los parámetros de los modelos Langmuir y B.E.T. (25C) APENDICE E

Listado de salida de resultados del programa de ajuste de los parámetros de los modelos Langmuir y B.E.T. (19C) APENDICE E

I. ANTECEDENTES

Proveniente de extensos manantiales petrolíferos, el gas natural abastece de etano y otros hidrocarburos ligeros a la industria petroquímica nacional. Con el propósito de recuperar estos hidrocarburos, Petróleos Mexicanos (PEMEX), cuenta a la fecha con una capacidad instalada de 3756 y 3500 millones de pies cúbicos estandar por día de gas natural amargo y dulce, respectivamente. En nuestro País, el procesamiento del gas natural dulce se lleva a cabo en plantas criogénicas, donde se requieren temperaturas de operación hasta de -100 C. La conjugación de tales temperaturas con la presencia de vapor de agua en la corriente a procesar provoca bloqueos parciales de líneas y equipo debido a la formación de hidratos de gas.

En virtud de que lo anterior tiene sus consecuencias tanto técnicas como económicas, la corriente gaseosa debe ser previamente deshidratada. El contenido de humedad permisible en la corriente a procesar es de 0.1 partes por millón en volumen. Con el fin de lograr este nivel de deshidratación, PEMEX hace uso principalmente de adsorbentes zeolíticos con abertura de poro de cuatro Angstroms (4A). El consumo anual de este adsorbente rebasa las 100 toneladas.

Las propiedades adsorbativas de estos agentes desecantes se representan a través de las isotermas de adsorción, su forma funcional es particular para cada tipo de adsorbente y es portadora de los efectos de los diversos factores superficiales y estructurales del sólido en cuestión, para producir un determinado comportamiento de adsorción.

La composición química, el área superficial y la estructura porosa del desecante son complejos, debido a los requerimientos que se le exigen en cuanto a selectividad y tiempo de vida, amén de satisfacer criterios de aplicación técnica, tales como tamaño

de partícula óptima, forma externa, resistencia mecánica, densidad, y conductividad térmica. Con referencia a lo anterior y en cuanto a la deshidratación de una corriente gas, la figura I.1 contiene graficadas las isotermas de adsorción de vapor de agua sobre tres agentes zeolíticos tipo 4A de las marcas comerciales L, R, y Z [36,55,75].

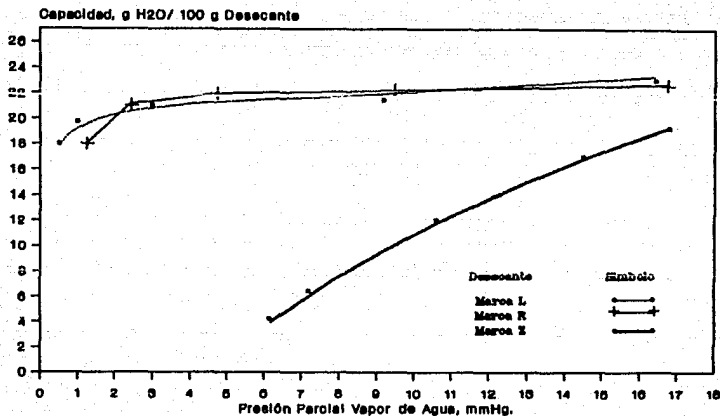


FIGURA I.1 Comportamiento de adsorción de vapor de agua en los agentes desecantes marcas comerciales L, R, y Z (a 25°C)

De la figura I.1 queda clara la complejidad del fenómeno superficial reflejado en las funcionalidades de adsorción de éstos agentes de secado, influenciada por los factores estructurales que adquieren durante su producción industrial a pesar de que su materia prima es la zeolita sodalítica sintética.

A escala industrial los ciclos de operación de las columnas de secado están regidos por las isotermas de adsorción al equilibrio y la disminución de su poder hidrofílico, hasta alcanzar un régimen dinámico adsorción-desorción estable.

Es con todo lo anterior que el propósito primordial de éste trabajo sea el análisis de las isotermas de adsorción de vapor de agua al equilibrio de un desecante zeolítico nacional, prototipo sodalítico 4A, denominado DZ-1, que en un futuro cercano será puesto a prueba en una sección modular de secado de 100 millones de pies cúbicos estandar por día de una unidad criogénica en las instalaciones de PEMEX.

Para llevar a cabo el mencionado análisis, es menester contar con la información básica de las isotermas de adsorción del desecante DZ-1. Es decir, ya que las isotermas representan la cantidad de gas adsorbido sobre el sólido al equilibrio a una temperatura dada como función de la presión total o parcial del adsorbato, se implementó a escala laboratorio (en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo) un dispositivo simplificado de la técnica dinámica, con la cual se determinó la capacidad de adsorción al equilibrio de la DZ-1 a distintas presiones parciales de vapor de agua. Las temperaturas seleccionadas fueron de 25 y 19 C, la primera con la finalidad de comparar el comportamiento de adsorción de la DZ-1 con las tres reportadas en la figura I.1, y la segunda para observar el efecto de la temperatura en su potencial de adsorción.

El análisis de las isothermas de adsorción del sistema vapor de agua — DZ-1, se condujo a través de las observaciones obtenidas del comportamiento de la información experimental, transformada a las coordenadas requeridas, en los modelos clásicos de Langmuir y BET, teniendo este análisis como premisa particular el hacer una interpretación simple de las isothermas, encaminada a un uso práctico de los modelos utilizados como artificios de cálculo. En otras palabras ajustar el o los parámetros de la ecuación Langmuir y B.E.T. a la información experimental.

Dentro de los estudios surgidos a la razón de explicar el fenómeno de adsorción han nacido una gran variedad de teorías que pretenden hacerlo y que lateralmente pueden funcionar como herramienta básica para correlacionar los datos experimentales, incrementando con ello el potencial de los mecanismos de cálculo empleados en el diseño u optimización del proceso de deshidratación de gas natural.

Adicionalmente, también se correlacionarán los datos experimentales obtenidos con el modelo de la "Solución Hueca" propuesto por Cochran-Cabel-Danner [12,13], mediante el ajuste de sus parámetros a dicha información. Esto se hace en respuesta a los argumentos que en la literatura surgen sobre el modelo de la "Solución Hueca" en la cual se afirma que es uno de los mejores para sistemas no ideales como lo es el de un adsorbato polar-zeolita sintética [13,33,74]. Para confirmar lo anterior se compararán las predicciones obtenidas con dicho modelo y los clásicos de Langmuir y B.E.T.

II. GENERALIDADES

En una concepción muy amplia se designa como adsorbente a una superficie molecular sólida que es capaz de retener sobre ella y por un tiempo indefinido a moléculas fluidas. Esta retención se debe a un equilibrio de fuerzas de atracción y de repulsión entre ambas fases.

En la naturaleza existen una infinidad de sustancias adsorbentes de las que el hombre ha hecho uso. Las observaciones registradas acerca de este fenómeno datan del año de 1100 A.C., con la prueba de Gedeon a los vellones de lana. Sin embargo la familia de adsorbentes que más ha llamado la atención es la de las zeolitas. En 1840 D'amour observó que ciertos cristales minerales podían deshidratarse reversiblemente sin que sufrieran un cambio aparente en transparencia o morfología. Friedel, en 1896, conceptualizó a las estructuras zeolíticas como esqueletos esponjosos [7]. Mc Bain [25], observó que ciertos gases eran absorbidos rápidamente, en tanto que otros no lo eran. El razonó que para que este fenómeno fuera posible debería existir una estructura porosa tal, que excluyera selectivamente a ciertas moléculas de un tamaño determinado. Esto dió origen al término de mallaje molecular.

En la actualidad existe una gran cantidad de zeolitas sintéticas especialmente diseñadas para formalizar teorías que ofrescan explicación del comportamiento a nivel molecular de los fenómenos que se verifican dentro de los esqueletos cristalinos. Aunada a estas teorías también se ha obtenido valiosa información sobre cierta características de tales adsorbentes, la cual ha revolucionado hacia una nueva era dentro de los proccsós de separación. Actualmente se estima que la adsorción de gases se encuentra a la mitad del camino en la madurez de su uso y de la teoría asimilada [20].

Entre los adsorbentes que tienen una mayor aplicación industrial en el procesamiento de gases se encuentran el carbón activado, las arcillas activadas, geles orgánicas y los silicoaluminatos zeolíticos sintéticos. La selección de cualquiera de estos sólidos depende del sistema que se va a tratar, así como del grado de deshidratación requerido. El comportamiento típico de cada uno de estos tipos de adsorbentes se representa a través de las isotermas de adsorción. Estas se encuentran contenidas en la figura II.1.

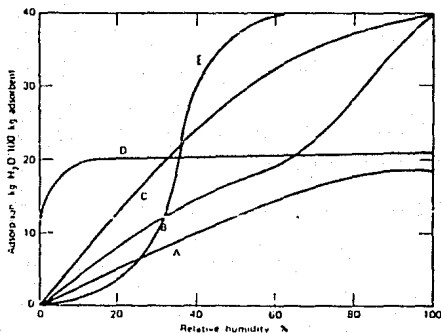


Figura II.1 Isotermas de adsorción de equilibrio de vapor de agua en aire a 25 C. A) Alúmina granular, B) Alúmina esférica, C) Silica-gel, D) Zeolita y E) Carbón activado.

El carbón activado es un producto artesanal de la carbonización, a baja temperatura y activación controladas, de material de origen orgánico. Este, como puede observarse en la figura II.1, es el adsorbente que tiene mayor capacidad de adsorción de agua cuando la corriente gaseosa tiene humedades relativas mayores a 40 %. Sin embargo no encuentra aplicación en los sistemas de deshidratación de las plantas criogénicas por tres razones fundamentales. La primera esta relacionada con la funcionalidad que se observa en la figura II.1, a humedades relativas bajas de la corriente su capacidad hidrofílica se reduce sustancialmente.

La segunda razón es debida a que en la activación de este material se forma un complejo microporoso cuya estructura es muy débil para soportar las condiciones prevalecientes en los sistemas arriba mencionados. La tercera razón está relacionada con la afinidad a las sustancias no polares, o poco polares. Lo cual se debe a su estructura microporosa no polar [21,25,68].

La sílica-gel y la alúmina activada son sólidos con una estructura cristalina poco uniforme, es decir, muestra una distribución muy amplia del diámetro de sus poros. Esta cubre un intervalo de veinte a miles de Angstroms, lo cual las excluye de ser catalogadas como tamices moleculares. Sin embargo, su afinidad polar es lo suficientemente alta como para ser considerados desecantes efectivos. Otro de sus atractivos es su elevada resistencia a la trituración. La sílica-gel es un hidrófil excelente cuando la humedad relativa de la corriente gaseosa es superior a 30 %.. Abajo de este último valor, la sílica-gel pierde paulatinamente su poder deshidratante. Algunos estudiosos en el área de secado de gas natural [22,28,72], opinan que la sílica-gel puede emplearse con cierta confianza dentro de la franja de humedad relativa baja, siempre y cuando se operen ciclos cortos. La alúmina activada es el adsorbente que tiene el comportamiento de deshidratación menos uniforme. Es un buen deshidratante en medios cuya humedad relativa es mayor a 60 %. Su capacidad de adsorción es menor que la de sílica-gel en todo el espectro de humedad relativa. Sin embargo de todos los deshidratantes es el más resistente a los esfuerzos que prevalecen en los sistemas de deshidratación de las plantas recuperadoras de etano y licuables. En éstas cumple dos funciones, como deshidratante masivo, y como amortiguador de presión.

Las zeolitas sintéticas son el resultado de diversos esfuerzos por copiar y aislar la propiedad de cernir que muestran minerales

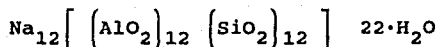
de la naturaleza. Al producto artificial se le ha logrado incorporar la propiedad de excluir selectivamente ciertas moléculas en función del diámetro de sus accesos porosos y los diámetros cinéticos de los fluidos expuestos al adsorbente. En el laboratorio y bajo condiciones controladas se han obtenido varias decenas de tamices moleculares, sin embargo muy pocos han sido aplicados industrialmente. Las zeolitas sintéticas que tienen uso industrial son análogos tipológicos de la faujasita y de la mordenita. En la figura II.1, se observa el comportamiento tipo Langmuir de una zeolita sintética. Esta conserva su capacidad de deshidratación a humedades relativas bajas de la corriente gaseosa. Esta propiedad permite obtener efluentes gaseosos con puntos de rocío extremadamente bajos. La tabla II.1 contiene el grado de deshidratación que se logra con los adsorbentes mencionados anteriormente.

TABLA II.1 Niveles de deshidratación típicos con diversos adsorbentes [72].

| Adsorbente | Temp. de rocío, C |
|------------------|-------------------|
| Silica-gel | - 51 |
| Alúmina activada | - 68 |
| Tamiz molecular | - 101 |

En referencia a la tabla anterior cabe mencionar que uno de los puntos más fríos en las unidades criogénicas es la salida del último turbo-expansor, donde la temperatura es de -97 C. Por tanto resulta obvio que el empleo de tamiz molecular en el sistema de deshidratación reducirá la posibilidad de formación de los hidratos de gas en tal equipo. La zeolita desecante con abertura de poro de cuatro Angstroms, tipo 4A, es la que tiene mayor aplicación en la deshidratación del gas natural.

La zeolita 4A es un compuesto sintetizado a partir de óxidos de sodio, silicio, aluminio y agua, cuya fórmula típica es:



De la cual, mediante análisis microestructurales, se ha definido que el elemento básico de su estructura cristalina es una celda en forma de octaédro truncado llamado caja sodalítica. La aglomeración de estas celdas constituyen el cuerpo cavernoso con cavidades cuyo diámetro interno es de 11.5 Angstroms, las cuales son accesibles a través de seis ventanas cuyo diámetro aproximado es de 4.2 Angstroms [7,62,72].

Para suministrar a este adsorbente de las características que le permitan soportar los esfuerzos térmicos y mecánicos comunes y necesarios en una operación industrial, la zeolita 4A es mezclada con un aglutinante a base óxidos de Silicio y Aluminio. A pesar de que se busca que el aglutinante sea totalmente inerte, existe una transformación de una red monoestructural a un sólido bidisperso que adquiere un comportamiento y capacidad de adsorción diferentes a la del sólido original [1,11,72]. Este efecto tiene mucho fondo y no es exclusivo de los adsorbentes zeolíticos. Por ejemplo, las curvas A y B de la figura II.1 permiten observar el cambio funcional de la capacidad de deshidratación dependiendo de su estado.

Dado que la forma funcional de la isotermia de adsorción es particular del tipo de adsorbente y del aglutinante en él empleado, es menester considerar todos los factores que son capaces de modificar el comportamiento adsorbativo de un sólido, entre ellos sobresalen la coadsorción y la condensación ligada a la dispersión del tamaño del poro.

El fenómeno de coadsorción se presenta debido al poder electrofílico de las diversas especies fluidas que componen la mezcla gaseosa a procesar y que circundan a la superficie sólida compitiendo por depositarse sobre esta última. Trent [72], sostiene que debido a las características polarizables de la superficie zeolítica 4A, el agua desplazará a todas las demás especies presentes. Sin embargo otros estudiosos del área, sostienen que este efecto se refleja directamente en la capacidad dinámica de adsorción de agua [22], siendo menor su valor cuando se procesa un gas natural que el calculado considerando exclusivamente el vapor de agua en aire, haciendo conveniente tomar en cuenta dicho efecto [69].

El fenómeno de condensación ha de extenderse a fin de incluir los procesos de formación multicapa y el de condensación capilar. Para que puedan existir estos procesos, es fundamental que los conductos porosos tengan dimensiones de varias veces el diámetro cinético del sistema gaseoso en estudio. La formación de la multicapa es debida a los siguientes factores:

* Cuando se involucran exclusivamente fuerzas del tipo de Van der Waals [26]. En esta se supone que al impactarse el adsorbato con la superficie sólida, adquiere un estado parecido al de un condensado líquido. Como es muy probable que la superficie sólida sea energéticamente heterogénea el estado de eventos es tal que pueden existir varios espacios vacíos sobre la superficie, pero también acumulación superpuesta de moléculas gaseosas.

* Cuando la superficie es polar y el adsorbato polarizable. Al conjugarse estas características en el sistema y al proyectarse el adsorbato sobre la superficie es tal la densidad electrónica superficial que se generan momentos polares entre las moléculas sólidas y las del adsorbato. La molécula adsorbida se puede conceptualizar como una extensión de la superficie sólida, aunque más débil, pero afín a las moléculas electrofílicas [26].

Si bien los dos casos anteriores son los sucesos extremos, es cierto que existen efectos combinados para sistemas con características intermedias. Independientemente del tipo de fuerzas atracción-repulsión involucradas, el tamaño de la multicapa depende directamente de la presión de saturación. Si se tratase de una superficie plana se volvería, en teoría, indefinidamente gruesa cuando se alcanzara la presión de rocío [8]. Sin embargo la capa adsorbida en los poros está necesariamente limitada por el diámetro de éstos.

El responsable de la condensación capilar es el potencial químico del adsorbato. Los factores que logran reducirlo son, por un lado, la proximidad de la superficie sólida (efecto adsorbativo), y por el otro, la curvatura del menisco, o efecto Kelvin [26].

Estos fenómenos se ilustran en la figura II.2. En la primera parte se representa el comportamiento típico de una zeolita sintética, sin embargo, una distribución de poro un tanto diferente puede ocasionar una transformación del comportamiento, debido al llenado o condensación en los macroporos, esto se indica en la segunda sección de la misma figura.

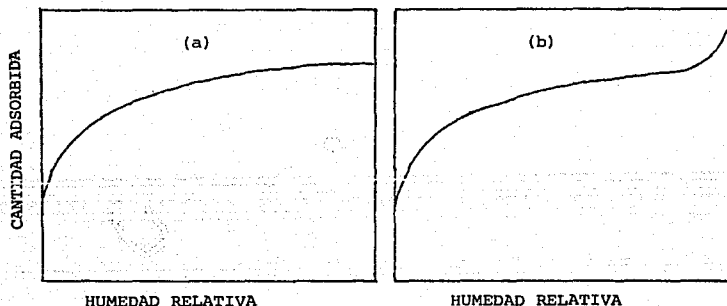


Figura II.2 Efecto de la distribución de poros
a) comportamiento típico de un adsorbente zeolítico
b) comportamiento en presencia de macroporos

La distribución de poros, la heterogeneidad superficial, la polaridad del adsorbente y el potencial de polarizarse de los adsorbatos, así como otros factores han ocasionado una clasificación constituida por seis grandes familias o isoterms tipo [26].

Intentando comprender cuales son los fundamentos básicos del comportamiento de la zeolita desecante DZ-1, en el capítulo siguiente se presenta una revisión de las teorías que dan lugar a las diversas familias adsorbativas isotérmicas. El propósito de esta revisión es emplear los modelos de tales estudios y ajustar sus parámetros a los datos experimentales obtenidos en este trabajo. A este respecto, también se presenta una revisión de los métodos de obtención experimental de isoterms de adsorción.

III. ISOTERMAS DE ADSORCION : Teoría y experimentación.

En este capítulo se resumen las teorías y modelos que se han desarrollado para predecir el comportamiento isotérmico de adsorción de equilibrio. También se presenta una breve descripción de los procedimientos experimentales para determinar dichas isotermas de adsorción.

III.1 Teorías y modelos de las isotermas de adsorción.

En el capítulo anterior se mencionó que el proceso de secado de gas natural se basa en los principios fenomenológicos de la adsorción, la cual es la consecuencia de los tiempos de retención molecular sobre una superficie sólida. Para ser más explícitos en el significado de este fenómeno, recurriremos a la imagen conceptual de Langmuir [37]:

"... Un adsorbente puede visualizarse como un conglomerado de átomos que forman una red por los enlaces de unos con otros, enlaces que han sido clasificado como fuerzas químicas. Debido a las condiciones asimétricas, en la capa superior del sólido el arreglo de sus átomos será ligeramente diferente al existente en las capas inferiores. Estos átomos superficiales estarán químicamente insaturados, y por lo tanto rodeados por un campo de fuerzas considerable, el cual es la energía potencial de interacción. Cuando una molécula gaseosa se impacta contra esta superficie sólida, es retenida por dicho campo energético..."

Las fuerzas involucradas a la adsorción son de varios tipos. Unas son de naturaleza atractivas o fuerzas de dispersión, otras son las repulsivas debidas a la proximidad de las moléculas. También existen las electrostáticas, las cuales son debidas a la naturaleza polar del sólido y del adsorbato.

Las fuerzas de dispersión fueron reconocidas por London [26,74]. El identificó a estas fuerzas con la inducción de los momentos eléctricos entre los átomos de las fases involucradas. Haciendo uso de la teoría de la perturbación de la mecánica cuántica, demostró que la energía potencial, $E_p(r)$, de dos átomos aislados distantes uno de otro una longitud r está dada por:

$$E_D(r) = E_p(r) = -C/r^6 \quad \text{III.1}$$

$$-C = (3/2) \alpha_1 \alpha_2 h(\nu_1 \nu_2 / (\nu_1 + \nu_2)) \quad \text{III.2}$$

donde:

-C = Es una funcionalidad del par atómico, el signo negativo indica atracción.

α_1, α_2 = Polarizabilidad de los átomos 1 y 2, respectivamente.

ν_1, ν_2 = Frecuencias características de las curvas de dispersión óptica de los átomos 1 y 2 respectivamente.

h = Constante de Plank de su teoría de dispersión óptica.

$E_D(r)$ = Fuerza de dispersión debida al campo potencial, como una función de la distancia, r , entre los centros cinéticos de los átomos o moléculas involucradas.

Trabajos posteriores [26,62], dieron lugar al siguiente modelo para representar las fuerzas de dispersión:

$$E_D(r) = (-C_1 / r^6) - (C_2 / r^8) - (C_3 / r^{10}) \quad \text{III.3}$$

donde : $C_1, C_2,$ y C_3 son las constantes de dispersión asociadas a las interacciones instantáneas.

A causa de las incertidumbres inherentes en la aplicación de la ecuación III.3 a cálculos numéricos reales, generalmente se omiten las constantes C_2 y C_3 , quedando reducida esta última ecuación en la III.1.

Por otro lado, las fuerzas de repulsión se interpretan como el efecto asociado a las nubes electrónicas que rodean a los átomos. A partir de la teoría de la perturbación, su formulación es la siguiente:

$$E_R(r) = B/r^{12} \quad \text{III.4}$$

donde: B = constante empírica.

Si las moléculas aisladas son no polares, entonces la energía potencial total de los dos átomos está dada por la siguiente ecuación:

$$E_T(r) = E_D(r) + E_R(r) = -(C/r^6) + (B/r^{12}) \quad \text{III.5}$$

Esta ecuación tiene la forma familiar de la función potencial de Lennard-Jones. La cuantificación del potencial energético necesario para que la adsorción esté en equilibrio es altamente dependiente del valor particular de la distancia entre las moléculas del sistema. Esta distancia de equilibrio, r_{eq} , es difícil de precisar debido a la incertidumbre de la localización exacta del plano que representa a los centros iónicos de la capa molecular del sólido. A pesar de estos argumentos, la funcionalidad de la ecuación III.5 es válida como herramienta cualitativa del fenómeno superficial [26].

Como ya se mencionó anteriormente, existen contribuciones energéticas adicionales a la adsorción según la naturaleza del sistema en cuestión. En las especies zeolíticas, la presencia de los cationes hace de ellas adsorbentes altamente polares, así mismo el potencial de polarización del vapor de agua incluirá otros efectos al fenómeno adsorbativo. Estos aportes se han clasificado como fuerzas coulombicas o electrostáticas. La energía de interacción cuando el sólido es polar está representada en la ecuación (III.6).

$$E_P = - (F^2 \alpha / 2)$$

III.6

donde:

- F = Campo eléctrico en el centro de la molécula.
 α = Polaridad.

Si la molécula gaseosa adsorbida poseyera un momento dipolar permanente, la interacción con el campo eléctrico generaría una contribución energética adicional, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$E_\mu = - F \mu \cos \theta$$

III.7

donde:

- μ = Momento dipolar de la molécula.
 θ = Angulo entre el campo eléctrico y el eje del dipolo.

En añadidura, si la molécula gaseosa tuviera un momento tetrapolar permanente, éste interactuaría fuertemente con el campo eléctrico. Su participación se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$E_Q = (1/2) Q (\partial V / \partial Y)$$

III.8

donde:

- Q = Momento tetrapolar.
 ∂V = Elemento de volumen dentro de la molécula.
Y = Distancia a lo largo del eje de simetría del tetra-polo.

La energía de interacción electrostática global está dada por la siguiente ecuación:

$$E_E = E_P + E_\mu + E_Q$$

III.9

Finalmente, si se considerará el efecto energético entre las moléculas adsorbidas del mismo adsorbato, E_A , la energía potencial global del sistema se expresa como la suma de estas contribuciones, es decir:

$$E_T = E_D + E_R + E_P + E_\mu + E_Q + E_A \quad \text{III.10}$$

Una revisión completa de las interacciones intermoleculares se puede encontrar en el trabajo de Hobza-Zahranik [29].

Extender las ecuaciones anteriores a un sistema menos idealizado implica considerar necesariamente las interacciones de la capa superficial del sólido con cada una de las moléculas de gas adsorbible. Como ejemplo, existe el caso más simple en el que solo se toman en cuenta las fuerzas dispersión-repulsión [72]. En este sistema se habrán de sumar las interacciones individuales de cada átomo de las moléculas del gas con cada átomo de sólido. El potencial de una sola molécula del gas con referencia al sólido se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E_T(r) = \sum_{j=1}^n E_{1j}(r_{1j}) = \sum_{j=1}^n C_{1j} r_{1j} + \sum_{j=1}^n B_{1j} r_{1j} \quad \text{III.11}$$

donde:

r_{1j} = Distancia entre la molécula gaseosa i y el centro de un átomo j del sólido. (si la molécula es compleja se toma como referencia el centro de su átomo i).

n = Número de átomos de la superficie sólida que probabilísticamente actuarían sobre la molécula gaseosa.

Debido a que el potencial decrece rápidamente con la distancia, n tendrá un valor limitado. Con la disponibilidad y capacidad actual de las computadoras estos cálculos son posibles. Sin embargo, hay que tomar en cuenta la constitución cristalina de un

sólido real, lo que implica considerar las imperfecciones superficiales [5]. Estas imperfecciones, independientemente de que el sólido esté constituido de varias caras expuestas, se consideran de los tipos: desnivel, deslocalizado, y de defectos puntuales. Estas "impurezas" superficiales producen sobre la misma superficie heterogeneidad energética. El efectuar un mapeo del contorno del campo potencial superficial, requiere considerar los efectos energéticos en términos de distribución funcional. El determinar la forma funcional en principio resulta una labor ardua, no solo por la naturaleza química del sistema, sino por la manera en que se prepara el sólido. Dado que la preparación de un adsorbente aún depende en buena parte del estado del arte, el modelo matemático derivado de la distribución funcional será simplemente un artificio muy aproximado.

La extensión de las contribuciones energéticas para su aplicación a sistemas a escala macro se enlazan con el calor liberado durante el proceso de adsorción. El acoplamiento se logra a través de una derivación termodinámica que involucra los principios más relevantes, los cuales han surgido del análisis de los datos experimentales de adsorción [26,62].

En principio, el estado energético de la asociación adsorbente-adsorbato se asigna, con fines de simplificación, exclusivamente a la fase adsorbida, es decir:

$$U_a = E_T(r)$$

III.12

donde: U_a = Energía molar interna de la fase adsorbida.

En base a lo anterior, la pérdida o ganancia de energía en la transición del paso de la fase fluida a la fase adsorbida y viceversa está dada por la siguiente función:

$$\Delta U = U_a - U_g$$

III.13

donde:

 ΔU = Energía molar interna de adsorción. U_g = Energía molar interna de la fase fluida.

Cuando una cantidad diferencial de moléculas gaseosas, dn_a , es transferida a volumen constante a una sección superficial de área "A", se tiene la siguiente funcionalidad de la energía molar diferencial de adsorción:

$$\dot{\Delta U} = \dot{U}_a - U_g$$

III.14

donde:

 $\dot{\Delta U}$ = Energía molar diferencial de adsorción. \dot{U}_a = Energía molar diferencial de la fase adsorbida

$$= (\partial U_a / \partial n_a)_{T,A}$$

De las relaciones termodinámicas generales y considerando a la fase fluida como gas ideal, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\dot{\Delta U} - \dot{\Delta h} = R T$$

III.15

donde:

 $\dot{\Delta h}$ = Entalpía molar diferencial de adsorción = $h_a - h_g$ h_a = Entalpía molar diferencial de la fase adsorbida.

$$= (\partial h_a / \partial n_a)_{T,A}$$

 h_g = Entalpía molar de la fase fluida.

Considerando que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, y dado que no existe reacción química, se cumple que :

$$\mu_a = \mu_g$$

III.16

Mediante desarrollos clásicos en termodinámica es posible obtener la siguiente expresión:

$$(\partial \ln P/\partial T)_{n_a} = - \Delta h/RT^2 \quad \text{III.17}$$

donde:

$-\Delta h$ = Calor isostérico de adsorción.

Como ya mencionó con anterioridad, si se contara con una funcionalidad potencial confiable, el puente entre ésta y las propiedades del sistema macro estaría dado por la unión de las ecuaciones III.15 y III.17. Conocido el calor isostérico de adsorción y en intervalos de temperatura donde se pudiera establecer que su comportamiento es constante, podrían predecirse tanto la capacidad de adsorción, como la cantidad de energía requerida para regenerar al adsorbente [40]. Sin embargo, la funcionalidad potencial aún se encuentra en estado de desarrollo [26,31]. De cualquier forma, esto no menosacaba la aplicación de la ecuación III.17

Hasta el momento solo se ha hecho referencia al fenómeno superficial. Sin embargo, resulta obvio que la cantidad de material que se puede adsorber sobre la superficie plana esta muy limitada. Del conocimiento del fenómeno natural en medios porosos, los investigadores confirmaron que éste resulta el medio adecuado para que un sólido de volumen pequeño pueda exponer una área superficial elevada. Sin embargo, ellos encontraron que el acomodo del área superficial se encuentra asociado a diferentes efectos inherentes a las cavidades.

Empleando muestras sólidas muy simples y diferentes gases [8,37], algunos investigadores plasmaron el comportamiento de los diversos eventos que se suceden en el mecanismo adsorbativo bajo la forma de cinco funcionalidades tipo [62]. A éstas se les reconoce como isotermas de adsorción de referencia y se les presenta en la figura III.1.

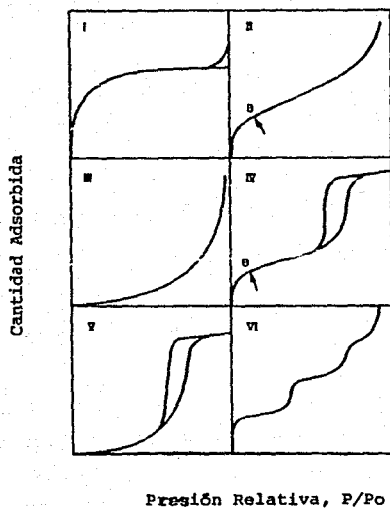


FIGURA III.1. Los cinco tipos de isothermas de adsorción, en la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller, junto con la isoterma en etapas tipo VI. [26].

La isoterma tipo II, es el representativo clásico de la adsorción de gases sobre sólidos porosos. La región inferior al punto B es donde se confina la formación de la monocapa.

Desde el punto de vista de sitios de adsorción localizados, Langmuir desarrolló su teoría de monocapa. Él consideró que el plano superficial tendría un solo tipo de espacios elementales, cada uno de los cuales solo podría contener una molécula gaseosa. Bajo la idea de que el fenómeno superficial se debía a una transición continua entre las fases gaseosa y adsorbida, él propuso que la rapidez con la que las moléculas gaseosas entran en contacto con la superficie sólida está dada por la siguiente ecuación:

$$-r_A = \alpha k \theta_0 P \quad \text{III.18}$$

donde:

- r_A = Rapidez de adsorción.
- α = Coeficiente de adsorción.
- k = Constante de la teoría cinética de los gases.
- θ_0 = Fracción de sitios disponibles.
- P = Presión del sistema.

De manera similar él propuso el proceso inverso, y lo representó mediante la siguiente función:

$$r_D = Z_a \theta_1 \nu_1 \exp(-q_1/RT) \quad \text{III.19}$$

donde:

- r_D = Rapidez de desorción.
- Z_a = Número de sitios por unidad de área.
- θ_1 = Fracción ocupada por moléculas adsorbidas.
- ν_1 = Frecuencia de oscilación de la molécula adsorbida.
- R = Constante universal de los gases.
- T = Temperatura del sistema.

En el equilibrio: $-r_A = r_D \quad \text{III.20}$

Sustituyendo las ecuaciones correspondientes, se obtiene la expresión de la isoterma de Langmuir:

$$\theta_1 = BP / (1+BP) \quad \text{III.21}$$

donde:

$$B = \alpha k / (Z_m \nu_1) \exp(q_1/RT)$$

La fracción ocupada, θ_1 , representa el grado de saturación de los sitios de adsorción, y está definido como $\theta_1 = n/n_m$; siendo n el número de moléculas adsorbidas y n_m el número máximo de moléculas que es posible que se depositen sobre la superficie formando una cubierta del espesor de una molécula adsorbida.

Volviendo a la isoterma tipo II de la figura III.1, a la región superior al punto B se le reconoce como la zona de la sobreposición de moléculas adsorbidas o de multicapa. La teoría del mecanismo de su formación la desarrollaron Brunauer, Emmet y Teller. Bajo la suposición de que una vez formada la primera capa, las subsecuentes siguen la misma regla, llegaron a la ecuación:

$$\alpha_1 k P \theta_{i-1} = Z_m \theta_i \nu_i \exp(-q_i/RT) \quad \text{III.22}$$

Además supusieron que la energía de activación, q_1 , era la misma para todas las capas, exceptuando la de la primera ya que esta incluye otros efectos debidos a su cohesión con el sólido. Por otra parte, asumieron que cuando la presión, P , fuera igual a la presión de saturación, P_0 , dicha energía se podía identificar con el calor latente de condensación, q_c . Con estos argumentos dedujeron las siguientes expresiones:

$$\alpha = \nu_2/\alpha_2 = \nu_3/\alpha_3 = \nu_1/\alpha_1 \quad ; \quad i=1, \alpha \quad \text{III.23}$$

$$C = \nu_1/\alpha_1 \nu \exp((q_1 - q_c)/RT) \quad \text{III.24}$$

El número total de moléculas adsorbidas en multicapa por unidad de área lo expresaron mediante la expresión:

$$Z = Z_m (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i) \quad \text{III.25}$$

Realizando diversas manipulaciones algebraicas, estos autores llegaron a establecer que la ocupación multicapa puede determinarse con la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left\{ \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[1 + (C-1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \right\}} \quad \text{III.26}$$

A partir de sus resultados experimentales, ellos estimaron que el número de capas puede ser finito. Procediendo en este sentido, obtuvieron la siguiente ecuación:

$$\theta = \left[\frac{C(P/P_0)}{1 - P/P_0} \right] \left[\frac{1 - (N+1)(P/P_0)^N + N(P/P_0)^{N+1}}{1 + (C-1)(P/P_0) - C(P/P_0)^{N+1}} \right] \quad \text{III.27}$$

Mediante una extensa experimentación y análisis [8,26], se llegó a la conclusión de que el punto B corresponde a la cobertura de la superficie del adsorbente con una capa unimolecular completa de gas adsorbido.

En relación a la isoterma VI de la figura III.1, se sostiene que dicha funcionalidad es originada por la homogeneidad energética superficial del adsorbente. Su forma escalonada puede interpretarse como una repetición sucesiva de la formación de capas unimoleculares completas una sobre otra. Si el número de escalones fuera muy grande, el resultado sería el de una isoterma del tipo II muy suavizada.

La isoterma del tipo III es la manifestación de la adsorción de moléculas gaseosas polares o no polares sobre una superficie sólida donde las fuerzas de enlace adsorbato-adsorbente son débiles. A presiones bajas, la cantidad de moléculas adsorbidas es pequeña, sin embargo una vez adsorbida la molécula de gas, ésta promoverá la adsorción de moléculas posteriores.

Con las isotermas tipo II, III y VI, se ha considerado exclusivamente el fenómeno de adsorción sobre superficies totalmente expuestas a la masa fluida. Las isotermas tipo I, IV y V, encasillan algunas de las transformaciones adsorbativas debidas a los poros.

En términos generales se ha aceptado que el comportamiento que presenta la isoterma tipo IV es característico en sólidos que tienen poros en el intervalo de 10 a 250 Angstroms (en la escala de Dubinin sería en el transicional). En general se ha aceptado que en una gran trayectoria de la adsorción la formación de la monocapa y de la multicapa sobre las paredes de los poros tiene lugar de la misma manera de la isoterma tipo II. Como el espacio entre las paredes de los poros está limitado, existe una interrupción en el crecimiento de la multicapa dando lugar con ello a la condensación. El reflejo de este límite es la inflexión de la pendiente a altas presiones. La isoterma tipo IV tiene la característica de que la secuencia retrógrada es diferente al proceso de adsorción en una cierta presión relativa. Dicho comportamiento indica que la cantidad de gas adsorbido siempre será mayor que la desorbida.

La isoterma característica V, es la de los casos más raros. El sesgamiento abrupto de la asíntota en la región de presión alta hace pensar en el límite de la multicapa debido al diámetro de poro del adsorbente meso o micro poroso. En este caso también se presenta el fenómeno de histéresis.

La isoterma tipo I caracteriza a los medios porosos cuyos capilares tienen dimensiones que no exceden de unos cuantos diámetros moleculares. Su comportamiento adsorbativo muestra diferencias muy marcadas respecto a los sólidos macroporosos y los no porosos. Estas diferencias se reflejan directamente en el incremento de la adsorción a presiones relativas bajas. Esta conducta particular se debe a que los campos potenciales generados por las paredes opuestas se traslapan de tal forma que la fuerza atractiva actuante sobre las moléculas de adsorbato se incrementa grandemente en comparación a la que se encuentra en las superficies abiertas. La interpretación clásica de esta isoterma proviene de considerar la formación de la unicapa sobre la pared del conducto poroso, y que la meseta a nivel estático corresponde a la formación de la monocapa. En general, se acepta que cuando se obtiene la isoterma tipo I el sólido es predominantemente microporoso. Sin embargo, la intensificación de la fuerza atractiva puede presentarse también en poros más grandes.

En resumen, a la fecha no se ha alcanzado el desarrollo que permita calcular con detalle el curso total de una isoterma a partir de los parámetros del gas y del sólido, determinados independientemente. Por otro lado, existen varios factores asociados a las impurezas superficiales del adsorbente y desde luego los fenómenos ligados a los medios porosos que representan todavía un reto.

Con la finalidad de poder tratar analíticamente la ecuación matemática generada en algún proceso adsorbativo de los sistemas antes mencionados, dichos modelos han sido simplificados. A la fecha, se han tenido progresos muy útiles a través de lineamientos semiempíricos, o utilizando estados hipotéticos de la fase adsorbida.

En este punto se hace énfasis en que no existen condiciones superficiales estandarizadas, y que la localización de las isotermas experimentales para un sistema adsorbato-adsorbente dado, puede variar dependiendo del lote del que proviene el sólido [20]. Esto no solo sugiere el tener precaución al emplear los datos de equilibrio, sino también la dificultad inherente de predecir estos datos mediante el empleo de correlaciones generalizadas. Finalmente, hay que considerar que estos datos aplican primeramente para la adsorción de componente puro, y que en la mayoría de los casos habrán de modificarse para tratar los casos de varios componentes.

En términos generales se esperaría que la expresión matemática de la isoterma de adsorción involucrara como parámetros importantes entre otros a la área superficial y el volumen de poro y/o cantidades relacionadas directamente a ellas, pero como se aprecia en lo resumido en este capítulo este no es un asunto fácil. El camino alterno surge de la observación directa del fenómeno. En principio se detecta la reducción gradual de la presión del gas y un aumento de peso en el sólido. Después de algún tiempo, la presión permanece constante en un valor P , y el sólido deja de aumentar de peso. Bajo esta situación, la capacidad de adsorción estática o de equilibrio, para un peso definido de sólido n , se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$n = f (P, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad \text{III.28}$$

donde:

T = Temperatura final del experimento.

Para un gas adsorbido dado, un sólido particular y a temperatura constante:

$$n = f (P)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad \text{III.29}$$

Si el sistema se encuentra por abajo de la temperatura crítica del gas, existe la siguiente expresión alterna:

$$n = f(P/P_0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad \text{III.30}$$

donde: P_0 = Presión de vapor, si la fase gaseosa es un vapor, o presión de referencia si el gas es incondensable.

Probablemente el modelo más adecuado y de uso más extendido es el de Langmuir [20], el cual puede expresarse de la siguiente manera:

$$n = n_m \left(\frac{BP}{1 + BP} \right) \quad \text{III.31}$$

En este modelo, y debido a que proviene de un concepto muy simplificado, n_m y B pierden su significado físico, transformándose en parámetros de ajuste. Para sistemas sencillos gas-sólido, y en la región de presiones relativas bajas, este modelo predice aceptablemente los resultados experimentales. Para algunos sistemas y aún a presiones relativas altas, el modelo puede predecir adecuadamente [54,62,74].

En base a un modelo anterior al de Langmuir, propuesto por Freundlich [37], y en otros casos incluyendo el efecto de la temperatura, se han derivado infinidad de versiones, las cuales pueden asignarse a una gran clasificación llamada la familia Langmuir [16,22,24,30,33,34,35,58,66,67,70]. De ésta, las ecuaciones que han tenido mayor aplicación para predecir el comportamiento de sistemas con multicomponentes son las siguientes:

Langmuir extendida:

$$n_i = n_{mi} \left[\frac{B_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^N (B_j P_j)} \right] \quad \text{III.32}$$

Langmuir-Freundlich:

$$n_i = n_{mi} \left[\frac{B_i P_i^{k_i}}{1 + \sum_{j=1}^N (B_j P_j^{k_j})} \right] \quad \text{III.33}$$

donde: B_i , n_{mi} y k_i = Parámetros de ajuste.

P_i = Presión parcial de equilibrio del componente i .

n_i = Capacidad de adsorción de i -ésimo adsorbato.

Se han efectuado correcciones a ésta última ecuación, entre ellas algunas toman en cuenta el efecto de la temperatura, la presión y la composición en el parámetro B_i [58]. Un resumen de las conclusiones de una gran cantidad de investigadores de las diversas corrientes de pensamiento respecto a las ecuaciones de la familia Langmuir es la siguiente:

* Sus predicciones son excelentes para los sistemas de un solo adsorbato, y aceptables para los casos de multicomponentes cuando el adsorbente es de algún derivado carbonoso. Sin embargo, cuando el sólido es una zeolita las predicciones son pobres [3,33,62,70,74].

* Para los casos multicomponentes son termodinámicamente inconsistentes, por lo cual debe tenerse precaución en su extrapolación.

* Debido al grado de simplificación que se logra en el análisis de las columnas de adsorción dinámicas, es posible emplear con cierta confianza a los modelos de Langmuir, aún a pesar de ser precisos para relativamente pocos sistemas [62,74].

En las ecuaciones de Langmuir se distingue que la atención se enfoca a las interacciones adsorbente-adsorbato, lo cual hace suponer que la deposición del gas se lleva a cabo en forma semejante a la condensación del mismo sobre la superficie sólida. En esta línea de pensamiento, surgió el contemplar a la fase adsorbida como una analogía del fenómeno superficial que se verifica al poner a algunas sustancias en contacto con el agua teniendocomo resultado que tales sustancias se mantengan suspendidas sobre la superficie del agua [68].

Cuando un ácido graso se riega sobre la superficie de agua limpia, la tensión superficial del agua contaminada, σ , es menor a la del agua pura, σ_0 , y la diferencia es equivalente a la presión superficial, Π , de la película:

$$\Pi = (\sigma - \sigma_0) \quad \text{III.34}$$

Debido a que se conoce la cantidad de ácido graso regado sobre el agua, puede entonces determinarse el área promedio, A , ocupada por molécula de la película grasosa para un valor dado de Π . El comportamiento de la película se concibe entonces como un asunto bidimensional. A partir de la graficación de Π vs A , o ΠA vs Π , se podrá obtener información similar a la obtenida en los casos tridimensionales y sus correspondientes gráficas P vs V . Para los sistemas gas-sólido algunos estudiosos encontraron, de manera empírica, la funcionalidad de Π para el estado adsorbido:

$$\text{Jura-Harkins:} \quad \Pi = b - aA \quad \text{III.35}$$

$$\text{Ross-Oliver:} \quad \Pi (A - A_0) = \delta k T \quad \text{III.36}$$

donde:

a, b = Constantes de ajuste.

A_0 = Área incompresible de una molécula gaseosa.

δ = Parámetro de atracción adsorbato-adsorbato.

k = Constante de los gases por molécula.

Como se podrá imaginar, la presión superficial de una película de gas adsorbida sobre un sólido es imposible de determinarse por medios similares al del caso del ácido graso en agua. Pero el enlace de ésta con cantidades físicas mesurables es posible a través de la ecuación de Gibbs [38,39]. Para ello se ha de considerar que n-moles de gas adsorbidas sobre una área A , están en equilibrio con su fase gas a la presión P y la temperatura T; la energía libre de Gibbs de la película se puede escribir de la siguiente manera :

$$G = G (P, T, \bar{A}, n) \quad \text{III.37}$$

La diferencia total estará dada por la siguiente ecuación:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, A, n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, A, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n} dA + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T, A} dn$$

III.38

Además se reconocen las relaciones termodinámicas siguientes:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, A, n} = V = \text{Volumen de la película adsorbida.}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, A, n} = - S = \text{Entropía de la película.}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T, A} = \mu^p = \text{Potencial químico de la película.}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, T, n} = - \Pi = \text{Presión superficial.}$$

Substituyendo las relaciones anteriores en la ecuación (III.38) se tiene :

$$dG = V dP - S dT - \Pi dA - \mu^p dn \quad \text{III.39}$$

A presión y temperatura constantes, además de que en el equilibrio $\mu^p = \mu^g$ y para cuando la fase gas se comporta como un gas perfecto, se obtiene la ecuación conocida como la isoterma de adsorción de Gibbs, la cual es la siguiente:

$$d\Pi = (n/A) RT d \ln P = \Gamma RT d \ln P \quad \text{III.40}$$

El bosquejar a los sistemas gas-sólido en términos de equilibrio gas-líquido hipotéticos, ha permitido que a partir de la teoría de soluciones existan a la fecha variantes análogas a las ecuaciones de Van der Waals y Virial, entre otras [2]. Los representantes más importantes de esta familia, debido al pronunciado éxito en la predicción aproximada del comportamiento de sistemas multicomponentes, son los modelos de la "solución hueca" [12,13,68,69], y el de la solución ideal [45,47,48]. Las particularidades de éstos se mencionan a continuación.

* Modelo de la solución hueca.

De la idea original de Dubinin que trabajo en sistemas adsorbato-malla molecular, Suwanayven y Danner, tomaron el concepto de que existía un equilibrio entre dos soluciones huecas, y desarrollaron su modelo adoptando la derivación hecha por Lucassen y Reynders [38,39] para considerar las no idealidades a través de coeficientes de actividad para una superficie divisoria entre ambas soluciones huecas.

La fase superficial se puede interpretar como una mezcla binaria de un solvente y adsorbato. El potencial químico para esta fase, según Lucassen y Reynders tiene la siguiente expresión:

$$\mu_i^s = \mu_i^{s0} + RT \ln(\gamma_i x_i) + \Pi a_i \quad \text{III.41}$$

donde:

μ_i^s = Potencial químico de i en la solución hueca de la fase adsorbida.

μ_i^{s0} = Estado estándar del potencial químico de i en la superficie.

γ_i = Coeficiente de actividad del componente i en la solución hueca de fase adsorbida.

x_i = Fracción molar de i en la solución hueca de la fase adsorbida:

Πa_i = Contribución del potencial superficial.

Π = Presión superficial

a_i = Area molar parcial superficial de i .

La fase surfactante, o gas, puede interpretarse como la mezcla binaria de los huecos en la fase gas y el adsorbato. Su potencial químico tiene la siguiente ecuación:

$$\mu_i^g = \mu_i^{g0} + RT \ln(\gamma_i^g x_i^g) \quad \text{III.42}$$

donde:

- μ_1^g = Potencial químico de 1 en la solución surfactante.
- μ_1^{og} = Estado estandard del potencial químico de 1 en el gas.
- γ_1^g = Coeficiente de actividad de 1 en la fase gas.
- x_1^g = Fracción molar de 1 en la fase gas.

Ciertas consideraciones permiten llegar a la siguiente igualdad: $\mu_3^{so} = \mu_3^{og}$, además, la fase gas o solución surfactante es en sí una solución altamente dispersa de pequeñas moléculas, lo que permite suponer que $x_3^g = \gamma_3^g = 1$. Resultando de esto la siguiente expresión:

$$\Pi = - (RT/a_3) \ln (\gamma_3^g x_3^g) \quad \text{III.43}$$

A fin de determinar las no idealidades de la fase adsorbida, es necesario elegir una ecuación de los coeficientes de actividad dependiente de la composición. Suwanayven y Danner utilizaron en su estudio la ecuación de Margules, así como la de Wilson, encontrando que esta última es la mejor elección [68].

$$\ln \gamma_3^g = - \ln(x_3^g + \Lambda_{31} x_1^g) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{13}}{(x_1^g + \Lambda_{13} x_3^g)} - \frac{\Lambda_{31}}{(x_3^g + \Lambda_{31} x_1^g)} \right]$$

III.44

donde:

$\Lambda_{13}, \Lambda_{31}$ = Coeficientes para la solución hueca.

Para relacionar las fracciones molares de los huecos y del soluto de las soluciones ficticias con alguna variable del sistema real, estos mismos autores hicieron uso de la siguiente definición:

"La superficie divisoria entre ambas mezclas está localizada de tal forma que el área parcial molar de ambos componentes (adsorbato y hueco), son iguales a una constante considerando que son recíprocas a la concentración de adsorción límite en exceso".

Partiendo de las siguientes expresiones:

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_3 = (1/\Gamma^\infty) = a_1^\infty \quad \text{III.45}$$

$$\Gamma_1 = n_1^s/A \quad \text{III.46}$$

$$\sum_{j=1}^N \bar{a}_j n_j^s = A \quad \text{III.47}$$

$$x_1^s = \Gamma_1 / \sum_{j=1}^N \Gamma_j \quad \text{III.48}$$

Ellos llegaron a las siguientes ecuaciones:

$$x_1^s = \theta \quad \text{III.49}$$

$$x_3^s = 1 - \theta$$

donde:

a_1^∞ = Área superficial molar de 1 a la máxima adsorción.

n_1^s = Número de moles de 1 en la superficie.

A = Área superficial del adsorbente.

Γ_1 = Concentración superficial en exceso.

Γ_1^∞ = Máxima concentración superficial en exceso.

Empleando la ecuación de Gibbs (III.40), y las ecuaciones III.43, 44 y 48, e integrando llegaron a su conocida ecuación:

$$P = \left[\frac{n_1^{s\infty}}{b_1} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[\Lambda_{13} \cdot \frac{1 - (1-\Lambda_{31})\theta}{\Lambda_{13} + (1-\Lambda_{13})\theta} \right]^* \cdot \exp \left[- \frac{\Lambda_{31}(1-\Lambda_{31})\theta}{1 - (1-\Lambda_{31})\theta} - \frac{(1-\Lambda_{13})\theta}{\Lambda_{13} + (1-\Lambda_{13})\theta} \right] \quad \text{III.50}$$

donde:

$$b_1 = \lim_{P \rightarrow 0} (n_1^s/P) = \text{Constante de la ley de Henry.}$$

$$n_1^{s\infty} = \text{Máximo número de moles de } i \text{ en la superficie.}$$

Suwanayuen y Danner en su estudio paramétrico tomaron la idea de otras fuentes bibliográficas de que $n_1^{s\infty}$ variaba de manera no significativa con la temperatura. Por otro lado, al considerar que la constante de Henry, b_1 , contiene información de la interacción adsorbente-adsorbato a dilución infinita, ellos obtuvieron la siguiente ecuación:

$$b_1 = b_0 \exp \left(-\frac{q_{st}^\theta}{RT} \right) \quad \text{III.51}$$

donde:

b_0 = Constante de cada sistema adsorbato-adsorbente, el cual es independiente de la temperatura.

$-q_{st}^\theta$ = Calor isostérico de adsorción a dilución infinita.

En la derivación de la ecuación III.50 no existe imposición del número de adsorbatos en las soluciones, por lo cual su extensión a sistemas multicomponentes es inmediato [69].

El potencial químico de un i -ésimo componente en la mezcla gaseosa se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$\mu_1^g = \mu_1^{g^\circ} + RT \ln(\phi_1 Y_1 P) \quad \text{III.52}$$

donde:

ϕ_1 = Coeficiente de fugacidad de i en el gas.

Y_1 = Fracción molar de i en la fase gas libre de huecos.

P = Presión total de la mezcla en el equilibrio con su fase adsorbida.

Como la mezcla adsorbida y su correspondiente fase gas están en equilibrio, de las ecuaciones III.41 y 52, se tiene:

$$\mu_1^{og} + RT \ln(\phi_1 Y_1 P) = \mu_1^{os} + RT \ln(\gamma_1^s x_1^s) + \overline{\mu_{a1}} \quad \text{III.53}$$

Rearreglando III.53 obtenemos :

$$\phi_1 Y_1 P = (\gamma_1^s x_1^s) \exp(\Delta G_1^\circ / RT) \exp(-\overline{\mu_{a1}} / RT) \quad \text{III.54}$$

donde:

$$\Delta G_1^\circ = \mu_1^{os} - \mu_1^{og} = \text{Energía libre de Gibbs de } 1 \text{ puro en el estado estándar.}$$

Nuevamente Suwanayven y Danner deberían de relacionar las propiedades de las soluciones ficticias con las del sistema real. Para ello y por simplificación, se basaron en un sistema binario de la mezcla gaseosa real, el cual para la solución hipotética resultaría ternario, y posteriormente generalizar. La secuencia simplificada se resume a continuación:

El número máximo de moles totales de mezcla gaseosa en la superficie se puede representar con la siguiente expresión:

$$n_a^{s\infty} = n_1^s + n_2^s + n_3^s \quad \text{III.55}$$

El número total de moles de la mezcla libre de huecos en la fase superficial es:

$$n_a^s = n_1^s + n_2^s \quad \text{III.56}$$

Para obtener la relación entre la fracción mol hipotética, x_1^s , y la fracción binaria adsorbida en la superficie, x_1 , ellos hicieron la siguiente igualdad:

$$x_1 = \frac{n_1^s}{n_1^s + n_2^s + n_3^s} \cdot \frac{n_1^s + n_2^s}{n_1^s + n_2^s} = x_1 \cdot \frac{n_1^s}{n_1^{s\infty}} = x_1 \theta$$

III.57

donde:

θ = Cualquier valor excepto el de los huecos. Para este caso los huecos se identifican con el número 3.

Para los huecos:

$$x_3^s = 1 - x_1^s - x_2^s = 1 - \frac{n_3^s}{n_1^{s\infty}} = 1 - \theta$$

III.58

Sustituyendo la ecuación III.57 en la 54:

$$\Phi_{1Y1P} = (\gamma_1^s x_1) \left(\frac{n_1^s}{n_1^{s\infty}} \right) \exp(\Delta G/RT) \exp(-\Pi_1/RT)$$

III.59

De nueva cuenta Suwanayven y Danner emplearon la ecuación de Wilson para determinar los coeficientes de actividad:

$$\ln(\gamma_k^s) = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j \wedge_{kj} \right] - \sum_{i=1}^N \left[\frac{x_i \wedge_{ik}}{\sum_{j=1}^N x_j \wedge_{ij}} \right]$$

III.60

Por otro lado buscaron, a base de algunas simplificaciones y manipulaciones, las expresiones para las dos partes exponenciales del miembro derecho de la ecuación III.59, éstas son las siguientes:

$$-\frac{\Pi_1}{RT} = \left[1 + \frac{n_1^{s\infty} - n_1^s}{n_1^s} \right] \cdot \ln(\gamma_3^s x_3^s)$$

III.61

$$\exp\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right) = \frac{n_i^{*00}}{b_i} \cdot \Lambda_{13} \cdot \exp\left(\Lambda_{31} - 1\right) \quad \text{III.62}$$

Las interacciones hueco-adsorbato, Λ_{13} o Λ_{31} ; $i=3$, pueden obtenerse de la regresión de la ecuación III.50, de los datos de adsorción para cada componente puro. Las interacciones adsorbato-adsorbato, Λ_{k1} ; donde $k \neq 1$, en ausencia del sólido pueden obtenerse de la regresión de los datos experimentales de mezcla o empleando alguna otra teoría.

Suwanayven y Danner compararon su modelo con los modelos IAS y el SST, los cuales se explicaran más adelante. Los sistemas binarios considerados, así como sus condiciones están contenidas en la tabla III.1

TABLA III.1 Sistemas binarios y condiciones empleadas por Suwanayven y Danner [68].

| Adsorbente | Mezclas binarias | Temperatura K | Presión Bars |
|-----------------|--|------------------|-----------------|
| Zeolita 10 X | O ₂ , N ₂ , CO | 144.3, 172 | 1 |
| | | 227.6, 273.2 | |
| Carbón activado | CH ₄ , C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ , CO ₂ | 293.2, 333.3.2 | 1 |

Las conclusiones por ellos obtenidas fueron las siguientes:

- * Cuando se supone que el coeficiente de actividad es la unidad ($\Lambda_{ki} = \Lambda_{ik} = 1$), el modelo es mejor que el SST y similar al IAS.
- * Cuando las constantes del coeficiente de actividad se obtienen por regresión mejora la calidad de los resultados, pero siguen siendo similares a los obtenidos con el modelo IAS.

* La similitud de las predicciones de los modelos VSM e IAS a que los sistemas estudiados son muy ideales. Para sistemas menos ideales, se presume que IAS no responde de la misma manera que el VSM. Esto se debe a que este último puede incluir los defectos reales a través de los coeficientes de actividad.

Estos mismos autores propusieron que la teoría de Wilson para las interacciones Δ_{ki} o Δ_{ik} , puede emplearse para los cálculos con la ecuación III.59.

$$\Delta_{ki} = (V_L/V_k) \exp \{-(\lambda_{ki} - \lambda_{kk})/RT\} \quad \text{III.63}$$

La relación, V_L/V_k , del tamaño de las moléculas adsorbidas se define en el límite de la adsorción, en la que:

$$\Delta_{ki} = (n_k/n_i) \exp \{-(\lambda_{ki} - \lambda_{kn})/RT\} \quad \text{III.64}$$

Las energías de interacción, λ_{ki} y λ_{kk} , pueden aproximarse por la siguiente ecuación:

$$\lambda_{ii} = -(2/Z) (\Delta H_{vi} - RT) \quad \text{III.65}$$

dondé:

ΔH_{vi} = Entalpía de vaporización del líquido i.

Z = Número de coordinación de una molécula adsorbida

Estos mismos investigadores propusieron una similitud entre la ΔH_{vi} y la entalpía de desorción, y como una primera aproximación la igualdad siguiente: $\Delta H_{vi} = q_{st}$. Pero para el número de coordinación, el cual es una funcionalidad de la cobertura y del sistema específico, no pudieron deducir dicha funcionalidad. esto los obligó a encontrar los coeficientes de interacción Δ_{ki} por regresión.

Años después de la publicación del modelo VSM, Cochran, Kabel y Danner [1.2], efectuaron una revisión crítica del mismo. Ellos comentaron que un aspecto particularmente sobresaliente de este modelo es su capacidad de predecir el equilibrio en situación altamente no ideal, tal como la adsorción azeotrópica. Sin embargo lo encontraron limitado porque el tratamiento de los datos lo efectúa de manera isotérmica. La experiencia les dicta que los parámetros extraídos de los datos de adsorción isotérmica del componente puro a varias temperaturas en ocasiones exhiben un comportamiento errático con la temperatura. Cochran y colaboradores remarcan que aunque el modelo VSM-Wilson predice satisfactoriamente el equilibrio multicomponente a partir de la información experimental de los componentes puros, pero falla al no incluir el efecto de la temperatura. Además indican que es difícil obtener parámetros de interpretación física a partir de una regresión de una serie limitada de datos experimentales. También encontraron que los dos parámetros de componente puro empleados para describir las no idealidades de la fase adsorbida Δ_{1v} y Δ_{2v} ($v=3$ y se refiere a los huecos), están altamente correlacionados. Con ello, Cochran y colaboradores explican que el número de parámetros se puede disminuir sin detrimento de la precisión. Desde luego, una disminución de los parámetros realza el significado de los restantes. Con estos argumentos, estos autores procedieron a desarrollar una modificación del modelo de VSM-Wilson bajo los siguientes lineamientos:

- * Tomar en cuenta el comportamiento no ideal de fase adsorbida, incluyendo las interacciones adsorbato-adsorbato.
- * Ser capaz de predecir la dependencia del equilibrio con la temperatura y composición.
- * Flexibilidad para permitir el uso de los datos binarios para caracterizar las interacciones adsorbato-adsorbato, si tales datos estuvieran disponibles y si estos parámetros fueran necesarios.

* Estimar, de preferencia, los parámetros adsorbato-adsorbato para eliminar el empleo de métodos experimentales binarios.

La ecuación III.51 se puede expresar en forma general con respecto a los coeficientes de actividad de la siguiente manera:

$$P = \left[\frac{n_1^{\infty}}{b_1} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \right] \left[\exp \left(- \int \frac{d \ln(\gamma_v^s)}{\theta} \right) \right] \left[\lim_{\frac{d}{\theta} \rightarrow 0} \exp \left(\int \frac{d \ln(\gamma_v^s)}{\theta} \right) \right]$$

III.66

En forma similar se puede expresar la ecuación III.59 de la siguiente forma:

$$\Phi_1 Y_1 P = (\gamma_1^f x_1) \left(\frac{n_1^s}{n_1^{\infty}} \cdot \frac{n_1^{\infty}}{b_1} \right) \left[\lim_{\frac{d}{\theta} \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma_v^s} \right] \exp \left\{ \left[\left(\frac{n_1^{\infty} - n_1^s}{n_1^s} \right) - 1 \right] \ln(\gamma_v^s x_v^s) \right\}$$

III.67

Cochran, Kabel y Danner encontraron que en la mayoría de los casos de los numerosos sistemas de adsorción de componente puro se cumplía lo siguiente:

$$\Lambda_{v1} \cdot \Lambda_{1v} \approx 1$$

La existencia de esta ecuación ocasiona que el modelo de Wilson se reduzca al de Flory-Huggins (F-H). Estos últimos formularon un modelo de energía de Gibbs de exceso para soluciones de polímeros líquidos. La ecuación derivada por Flory y Huggins es la siguiente:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1^l \ln \left(x_1^l + \frac{v_2^l}{v_1^l} x_2^l \right) - x_2^l \ln \left(\frac{v_1^l}{v_2^l} x_1^l + x_2^l \right) \quad \text{III.68}$$

donde:

x_1^l = Fracción mol de 1 en la fase líquida.

v_1^l = Volumen molar de 1 líquido.

Considerando que en la adsorción las áreas son análogas a los volúmenes en los líquidos, entonces la energía libre de Gibbs en exceso para la solución binaria hueca puede ser representada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1^s \ln \left(x_1^s + \frac{\bar{a}_v}{\bar{a}_1} x_2^s \right) - x_2^s \ln \left(\frac{\bar{a}_1}{\bar{a}_v} x_1^s + x_2^s \right) \quad \text{III.69}$$

Para el caso ideal de la fase adsorbida:

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_v$$

ó

$$\alpha_{1v} = \frac{\bar{a}_1}{\bar{a}_v} + 1 \quad \text{III.70}$$

Sustituyendo las ecuaciones III.49 y 70 en la 69:

$$\frac{G^E}{RT} = \theta \ln(1 + \alpha_{1v}) - \ln(1 + \alpha_{1v} \theta) \quad \text{III.71}$$

De las relaciones termodinámicas entre la energía libre de Gibbs en exceso con el coeficiente de actividad:

$$\ln(\gamma_1^s) = \frac{\alpha_{1v} \theta}{1 + \alpha_{1v} \theta} - \ln(1 + \alpha_{1v} \theta) \quad \text{III.72}$$

Sustituyendo la ecuación III.72 en la 66 resulta la ecuación de del modelo de solución hueca de Flory-Huggins (VSM-FH), para las isothermas de adsorción de componente puro:

$$P = \left[\frac{n_i^{\text{sat}}}{b_i} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \right] \exp \left[- \frac{\alpha_{iv}^2 \theta}{1 + \alpha_{iv} \theta} \right] \quad \text{III.73}$$

Para tratar el sistema multicomponente se generalizó de la siguiente manera:

$$\alpha_{ij} = (a_i/a_j) - 1 \quad \text{III.74}$$

$$\alpha_{ij} + 1 = 1/(\alpha_{ij} + 1) \quad \text{III.75}$$

Sustituyendo las ecuaciones III.74 y 75 en la 60:

$$\ln(\gamma_i^f) = - \ln \left(\sum_{j=1}^N \frac{x_j^f}{\alpha_{ij} + 1} \right) + \left[1 - \left(\sum_{j=1}^N \frac{x_j^f}{\alpha_{ij} + 1} \right)^{-1} \right]$$

III.76

Sustituyendo esta última ecuación en la 67 se obtiene el modelo VSM-FH de adsorción de mezclas de gases.

$$\begin{aligned} \Phi_i Y_i P = (\gamma_i^f x_i) & \left(\frac{n_a^s}{n_a^{\text{sat}}} - \frac{n_i^{\text{sat}}}{b_i} \right) \left(\frac{\alpha_{iv}}{1 + \alpha_{iv}} \right) * \\ & * \exp \left\{ \left[\left(\frac{n_i^{\text{sat}} - n_a^{\text{sat}}}{n_a^s} \right) - 1 \right] \ln(\gamma_i^f x_i^s) \right\} \end{aligned}$$

III.77

Dado que Cochran, Kabel y Danner tuvieron la intención de depender en lo más mínimo de parámetros que debieran obtenerse de información experimental de sistemas binarios, ellos procedieron a partir de la ecuación III.70 de la forma:

$$\text{Sea: } \alpha_{iv} = \frac{\bar{a}_i}{\bar{a}_v} - 1 \quad \text{y} \quad \alpha_{jv} = \frac{\bar{a}_j}{\bar{a}_v} - 1 \quad \text{III.78}$$

Entonces para cualquier especie adsorbida, el área parcial molar de los huecos esta dada por la siguiente ecuación:

$$\bar{a}_v = \frac{\bar{a}_k}{\alpha_{kv} + 1} \quad \text{III.79}$$

Esta última expresión puede generalizarse:

$$\frac{\bar{a}_i}{\alpha_{iv} + 1} = \frac{\bar{a}_j}{\alpha_{jv} + 1}$$

ó

$$\frac{\bar{a}_i}{\bar{a}_j} = \frac{\alpha_{iv} + 1}{\alpha_{jv} + 1} \quad \text{III.80}$$

Como se observa, esta última ecuación les ayudó a relacionar el parámetro binario con los parámetros obtenidos a partir de la información de componente puro.

Otro tema que interesó a estos mismos investigadores fué la dependencia del modelo con la temperatura. Ellos conservaron la misma opinión de Suwanayven y Danner para el coeficiente de Henry (ecuación III.51). Sin embargo, a falta de una teoría adecuada y contrario a la opinión de Dubinin [68], plantearon la siguiente relación empírica de la dependencia de n_i con la temperatura.

$$n_i^{\infty} = n_{oi}^{\infty} \exp\left(-\frac{r_i}{T}\right) \quad \text{III.81}$$

donde:

r_1, n_0^{∞} = Constantes características de cada sistema adsorbente-adsorbato.

En el caso de que para un sistema particular, n_0^{∞} no fuera función de la temperatura, se tendría que $r_1 = 0$. Para sistemas microporosos Cochran y colaboradores opinan que la fase adsorbida podría conceptualizarse como un gas denso que llena los poros y que lo por tanto: $n_0^{\infty} = f(T)$. Por otro lado, la dependencia de α_{1V} con la temperatura la determinaron empíricamente, y dado que el comportamiento de correspondencia directa entre α_{1V} y n_0^{∞} , propusieron lo siguiente:

$$\alpha_{1V} = m_1 \cdot n_0^{\infty} - 1 \quad \text{III.92}$$

donde:

m_1 = Constante de proporcionalidad independiente de la temperatura.

La evaluación del modelo de VSM-FH para la adsorción de componente puro, ecuación III.73, y para la adsorción de multicomponente, III.77, la hicieron sobre los siguientes sistemas:

** Sistemas: Adsorbato puro-adsorbente:

| Adsorbente | Adsorbato puro |
|--------------------------------|--|
| Tres tipos de carbón activado. | H ₂ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₂ varias olefinas y parafinas ligeras |
| Sílica | Hidrocarburos ligeros |
| Zeolita 10X | O ₂ , N ₂ , CO |
| Zeolita 13X | C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₄ H ₁₀ , CO ₂ |

**** Sistemas: mezcla binaria de gas-adsorbente:**

| Adsorbente | Adsorbatos en mezcla binaria | Condiciones |
|--------------|---|---|
| Nuxit-Al (1) | CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , nC ₄ H ₁₀ | 101.3 kpa. y 239.2, 332.2 K |
| BPL (1) | CO, CO ₂ , CH ₄ | 689.5 kpa. y 298.2, 344.7 K |
| AC-40 (1) | CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ | 10 kpa y 293.7 K |
| Silica | C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ | 101.3 kpa y 273.2, 298.2 K |
| Zeolita 10X | O ₂ , N ₂ , CO | 101.3 kpa y 144.3, 172.0 227.6, 273.6 K |
| Zeolita 13X | CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , iC ₄ H ₁₀ | 138 kpa. y 298.2, 323.2 y 373.2 K |

**** Sistemas: Mezcla de gas ternaria-adsorbente:**

| Adsorbente | Adsorbatos en mezcla ternaria | Condiciones |
|-------------|---|-----------------------------|
| AC-40 (1) | CH ₄ -C ₂ H ₄ -C ₂ H ₆ | 13.3 kpa y 293.2 K. |
| BPL (1) | CO-CH ₄ -CO ₂ | 344.7 kpa y 298.2 K. |
| Zeolita 10X | O ₂ -N ₂ -CO | 101.3 kpa y 144.3, 172 K |
| BPL (1) | H ₂ -CO-CH ₄ -CO ₂ (2) | 344.7 kpa y 298.2 K. |

notas: (1) se refiere a un tipo de carbón activado.
 (2) se considera que el H₂ actúa como un diluyente.

El trabajo de estos investigadores sobre los sistemas arriba mencionados cubrió los siguientes aspectos:

- * Ajuste de los parámetros n_i^{∞} , b_i y α_{iv} con sus versiones funcionales a la temperatura.
- * Ajuste de los parámetros n_i^{∞} , b_i y α_{iv} de las isothermas individuales de cada compuesto.
- * Cálculo de los parámetros α_{ij} a partir de la información de componente puro empleando la ecuación III.80.
- * Obtención de los parámetros α_{ij} de la regresión de la ecuación III.77 y de la información experimental de los sistemas adsorbente-mezcla de gas binaria.

Los resultados de su trabajo se resumen a continuación :

- ** Probaron las limitaciones del modelo VSM-Wilson, extendieron su intervalo de aplicación con VSM-FH y revisaron sus respectivas funcionalidades con la temperatura.
- ** El empleo de los parámetros α_{ij} obtenidos por regresión, en general, no mejoran la predicción del equilibrio multicomponente. En adición, consume mucho tiempo de cómputo.
- ** Los diagramas de fase generados a partir de los parámetros n_i^{∞} , b_i y α_{iv} , como función de la temperatura, fueron significativamente más precisos que los generados empleando los obtenidos por la vía isotérmica.

Tiempo despues Cochran, Kabel y Danner [13], publicaron otro trabajo en el cual propusieron algunas modificaciones al modelo VSM-Wilson. En este trabajo ellos incluyeron algunos mecanismos para interpolar y extrapolar a diferentes temperaturas, y de esta manera mejorar la capacidad de predecir los sistemas multicomponentes. La raíz de su trabajo fué la siguiente:

"Si los datos de adsorción de una mezcla gas binaria estuvieran disponibles, uno preferiría hacer uso de ellos para efectuar las predicciones del equilibrio de sistemas de mayor orden".

Estos investigadores mantienen sus ideas de la funcionalidad con la temperatura, tanto del coeficiente de la ley de Henry, b_1 de la ecuación III.51, como de la capacidad máxima de adsorción, $n_1^{\text{máx}}$ de la ecuación III.81. Respecto al parámetro de interacción, Λ_{ij} , ellos retomaron la propuesta de Suwanayven y Danner, ecuación III.63, pero como en su trabajo anterior mantienen que la relación del volumen (propiedad tridimensional), es análoga a la de las áreas molares de adsorción (propiedad bidimensional), resultando entonces de la ecuación III.63, la siguiente relación:

$$\Lambda_{ij} = \frac{\bar{a}_j}{\bar{a}_i} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \right] \quad \text{III.83}$$

Para un sistema adsorbente-adsorbato puro, los parámetros por ajustar son los siguientes:

$$\lambda^{v1vv} = \lambda_{v1} - \lambda_{vv} \quad \text{III.84}$$

$$\lambda^{1v11} = \lambda_{1v} - \lambda_{11} \quad \text{III.85}$$

$$\frac{\bar{a}^{v1}}{\bar{a}_i} = \frac{\bar{a}_v}{\bar{a}_i} \quad \text{III.86}$$

Además es claro que:

$$\frac{\bar{a}}{\bar{a}_i} = \frac{\bar{a}_1}{\bar{a}_v} = \frac{1}{\bar{a}^{v1}} \quad \text{III.87}$$

Cuando ellos emplearon la aproximación de la ecuación III.83 en el modelo VSM-FH, encontraron que en muchos casos existía una fuerte correlación inversa entre los parámetros λ^{v1vv} y λ^{1v11} , que causaba una gran inestabilidad en el procedimiento de regresión, y aún más en muchos casos no alcanzaba la convergencia. En la búsqueda para abreviar estas contrariedades

Cochran y colaboradores dedujeron a partir de la ecuación III.83 la siguiente expresión:

$$\frac{\Lambda_{1v}}{\Lambda_{v1}} = \left(\frac{\bar{a}_v}{\bar{a}_1} \right)^2 \exp \left(\frac{\lambda_{11} - \lambda_{vv}}{RT} \right) \quad \text{III.88}$$

Aplicando el mismo razonamiento para los parámetros binarios Λ_{2v} , Λ_{v2} , Λ_{12} y Λ_{21} llegaron a la siguiente relación:

$$\frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{21}} = \frac{\Lambda_{1v} \cdot \Lambda_{2v}}{\Lambda_{v1} \cdot \Lambda_{v2}} \quad \text{III.89}$$

Dado que el término derecho de esta última ecuación se determina estrictamente de los parámetros de componente puro, existe una relación directa entre los parámetros binarios, por lo que solo uno de ellos es necesario que se obtenga por regresión a partir de la información experimental del sistema binario.

En la comparación del modelo VSM-Wilson modificado y el VSM-FH, llegaron a las siguientes conclusiones:

- * Cuando se tenga la información de las isothermas para componente puro a diferentes temperaturas, es recomendable emplear las ecuaciones de dependencia de la temperatura.
- * Cuando se disponga únicamente de información de componente puro es más conveniente emplear el modelo VSM-FH.
- * Si se dispone de información completa de los pares que constituyen la mezcla en estudio, es recomendable emplear el modelo VSM-Wilson modificado.
- * Aunque no se encontraron predicciones pobres con ambos modelos, se presume que entre menos polar sea el sistema adsorbente-adsorbato, mejor será la predicción.

Por tanto lo anterior, y a juicio de los estudiosos del área, el modelo de la "solución hueca", versiones VSM-FH y VSM-Wilson modificado, es un excelente predictor de los sistemas de adsorción de un adsorbato puro, y bastante aceptable cuando se tratan multicomponentes [33,71]. Este modelo aplica tanto para zeolitas, como para carbón activado [12,13,71,74]. Sin embargo, para este último adsorbente, se obtiene una mejor reproducción de los datos a partir del modelo IAS. Respecto al modelo VSM, su forma matemática es muy sencilla si se le compara con la de los modelos derivados de la termodinámica estadística, por ejemplo el desarrollado por Ruthven [63-65]. Además, los resultados que ofrece son mejores que los de estos últimos [12,68,74].

Resulta evidente que continua siendo limitada la información experimental, lo que ocasiona que no se pueda establecer al modelo VSM como el modelo universal, pero si es el más adecuado por el momento. Existe indudablemente una lista extensa de teorías y modelos que han salido a la luz pública, pero o son muy específicos como la teoría potencial [19], o su capacidad de reproducir la información experimental es inferior a los modelos VSM-FH y VSM-Wilson. En el apéndice A, y a manera informativa se presenta un resumen de otras teorías y modelos disponibles.

Es evidente, a raíz de la información resumida en este capítulo, que existen múltiples medios para predecir el comportamiento isotérmico de adsorción de equilibrio. De la misma manera, existen varios procedimientos experimentales para obtener dichas isotermas tanto para componente puro, como para multicomponente.

Antes de proceder a la inspección de los dispositivos experimentales, es necesario mencionar las bases de la evaluación experimental que se desarrolló en este trabajo, éstas son las siguientes:

* El dispositivo experimental deberá emplear la zeolita DZ-1 procedente de un lote producido con las características propias de los agentes adsorbentes de empleo común en la industria, es decir, en composición, resistencia mecánica y atrición, entre otras propiedades y que le fueron evaluadas en un estudio anterior [49].

* La construcción del dispositivo experimental estará sujeto al equipo y presupuesto disponibles.

No obstante lo indicado en la última aclaración, se cuenta con equipo de precisión para detectar la humedad de corrientes gaseosas, amén de otros instrumentos que empleados adecuadamente, se espera no menoscaben la confiabilidad de los resultados experimentales a obtener.

III.2 Métodos experimentales para la determinación de las isotermas de adsorción.

Son varios y muy distintos los métodos que se han desarrollado para determinar experimentalmente las isotermas de adsorción en el equilibrio, de los adsorbentes. Estos métodos, hacen uso de diversas propiedades para contabilizar, directa o indirectamente, el estado del fenómeno adsorbativo cuando éste se encuentra en equilibrio. Una clasificación y descripción de ellos se presenta a continuación.

| | | |
|-------------|---|-----------------|
| Estáticos | { | Gravimétricos |
| | | Volumétricos |
| Transientes | { | Cromatográficos |
| | | Dinámicos |

III.2.1 Métodos estáticos.

En estas técnicas experimentales, la cantidad de gas adsorbido es determinada por el cambio de peso del adsorbente (gravimétrica), o por la medición de los cambios de presión y volumen de la fase gaseosa (volumétrica).

* Estático-Gravimétrico.

Una de las variantes más burdas del método gravimétrico es la reportada por Foster en 1934 [25]. Esta consiste en realizar intermitentemente mediciones del peso del adsorbente hasta que el receptáculo donde está contenido el sólido no cambia de peso. Desde luego esta técnica ha sido refinada al punto de que actualmente se registra *in situ* el peso del adsorbente. La

balanza que contiene al adsorbente se encuentra inmersa en el dispositivo experimental. La determinación de la capacidad de adsorción en el equilibrio puede efectuarse por dos tipos de balanza, la de balancín y la de muelle.

En el año de 1936 [25], Dubinin hizo una descripción de las balanzas de brazo o de balancín. Se requiere de un diseño sofisticado para lograr una precisión entre 10^{-4} y 10^{-5} gr. Uno de los ejemplos al respecto es la balanza electromagnética empleada en 1946 por Gregg, y representada en la figura III.2.

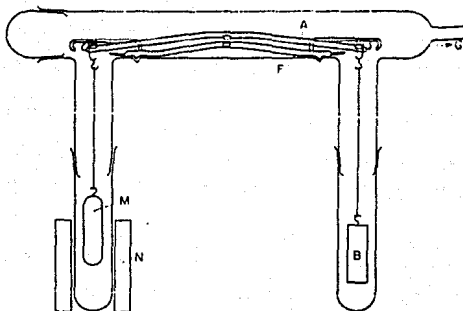


FIGURA III.2 Balanza de adsorción electromagnética. Brazo de balanza, A; recipiente del adsorbente, B; estructura del brazo, F; conexión al sistema de manipulación de gas, G; magneto permanente, M; selenoide, N. [25].

En este dispositivo, el brazo de la balanza es de vidrio y en un extremo de él se suspende el recipiente "B", el cual contiene a la muestra de adsorbente. En el otro extremo es suspendido un magneto permanente "M", el cual está hecho de una aleación que

tiene un comportamiento magnético estable. Un cambio en el peso del adsorbente se manifiesta en una desviación, con respecto al nulo, del brazo de la balanza. Ajustando la corriente en el selenoide "N", se logra que la balanza regrese al punto nulo. El cambio de peso en el adsorbente es proporcional al cambio de corriente en el selenoide. Para investigaciones más rigurosas del fenómeno superficial se ha hecho uso de microbalanzas de vacío. De estas, una de las primeras fué diseñada por Donau en 1933 [25], y se ha empleado para determinar la adsorción de vapor de agua sobre superficies preparadas con sílica. En el año de 1957 Czanderna, efectuó una descripción de numerosas microbalanzas con sensibilidades en el rango de microgramos. Actualmente existen algunas versiones comerciales cuyas precisiones se presume sea de 3×10^{-6} gr [25].

Con este mismo propósito, en 1926 Mc Bain y Bakr desarrollaron una balanza de muelle. La parte esencial de este dispositivo es un muelle en espiral, usualmente de sílica fundida, suspendida libremente en un gancho que se encuentra dentro de un tubo de vidrio por un extremo, y por el otro esta sujeto a un recipiente ligero que contiene a la muestra de adsorbente. La envolvente se conecta a un sistema de vacío, a un recipiente donde se encuentra almacenado el gas o vapor de estudio y a un indicador de presión. El seguimiento del experimento se realiza mediante el empleo de un catetómetro y la modificación que sufre el muelle. Se han preferido los muelles de sílica por su capacidad de recuperación total, es decir, no existe el problema de histerisis elástica. La sensibilidad de la balanza depende del diámetro de la fibra y en menor grado del diámetro de la espiral. Esta sensibilidad se puede incrementar disminuyendo el espesor de la fibra, aumentando el diámetro de la espiral o incrementando el número de vueltas. En 1960, Dell y Wheeler determinaron experimentalmente que la sensibilidad guarda una relación inversa con la carga máxima. Para su muelle de sílica, ellos

acotaron que el cambio de peso mínimo detectable era de 0.01 % . Actualmente existen balanzas comerciales de este tipo con una sensibilidad de 1 mm/mg y una carga máxima de un gramo [25].

El método gravimétrico es un medio excelente para determinar la capacidad de adsorción de equilibrio isotérmico cuando se tiene un único adsorbato [3]. Sin embargo este método no es adecuado para el tratamiento de mezclas gaseosas debido a que la composición de la fase adsorbida no se puede determinar directamente por la medición del peso del adsorbente. La opinión de varios expertos en el área respecto a este método es en el sentido de que su aplicación en la adsorción de multicomponentes es inadecuada por los factores de complejidad, costo y tiempo requerido [3,73,74].

El método gravimétrico es el medio típico por el cual los productores de adsorbentes, aluminicos y zeolíticos, determinan la capacidad de adsorción de agua en el equilibrio [55,75]. En sus informes técnicos ellos reportan el empleo de balanzas analíticas con sensibilidad de un miligramo. La humidificación del aire ambiente contenido en su equipo cerrado la realizan mediante el empleo de soluciones acuosas de ácido sulfúrico, y ácido ortofosfórico para humedades relativas bajas [41], y de algunas soluciones de sales inorgánicas como el bromuro de sodio y monofosfato de amonio , entre otras, para la región de humedad relativa alta [41,55,75]. Una relación de estas sustancias químicas y su correspondiente proporcionalidad con la humedad relativa de vapor de agua se incluye en el apéndice B de este trabajo.

* Estático-volumétrico.

Entre los métodos estáticos, tal vez, el de mayor uso sea el volumétrico. Este se clasifica en dos categorías según el tipo de gas que se adsorbe. Existen aquellos que tratan gases

permanentes o incondensables y los que tratan vapores. Respecto a los primeros, la figura III.3 muestra un diagrama de diseño simple para determinar la adsorción de gases como Nitrógeno, Argón y oxígeno a -196 y -183 C.

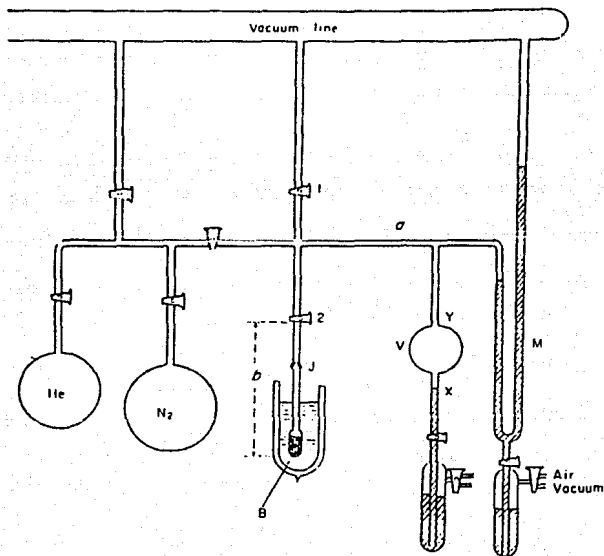


FIGURA III.3

Dispositivo experimental para determinar la adsorción de gases como Nitrógeno y Argón a -196 C. [25].

El adsorbente se encuentra contenido en un pequeño bulbo de vidrio, "B", el cual se acopla al equipo mediante juntas de vidrio estándar, "J". La presión del gas es indicada por el manómetro de mercurio "M". La parte esencial de la experimentación es la precisión con la que se determina el volumen de trabajo, "Vc", del recipiente "V". Vc se emplea como un volumen de referencia para calibrar los diversos espacios muertos en el sistema. El volumen del recipiente "V" se determina antes de poner el sello al bulbo. Se emplea el método de llenado de mercurio, extracción y pesado de éste. Una vez conocido "Vc", los volúmenes de los diversos espacios muertos se determinan acotándolos usando nitrógeno seco.

Por ejemplo, el volumen del espacio "a", se determina llenando este espacio y el recipiente "V" con nitrógeno, entonces se comprime el gas desplazando el mercurio de la marca "X" a la "Y". La presión se detecta antes y después de la operación y se aplica la ley de los gases. En forma análoga puede determinarse el volumen del espacio muerto "b", el cual está comprendido entre el bulbo con la muestra del adsorbente y la válvula V2. En este último caso, se emplea el gas Helio ya que se considera que éste no se adsorbe a -195 C. El procedimiento experimental para determinar la isoterma de adsorción consiste en admitir cargas sucesivas de gas adsorbible y detectar en cada una de ellas la presión a diferentes intervalos de tiempo, hasta que ya no se presenten cambios de ésta. Las fuentes de error reportadas para esta técnica experimental son las siguientes:

- * Los errores en la medición de los volúmenes dosificados tienen carácter acumulativo.
- * Las cantidades de gas no adsorbidas que permanecen en el espacio muerto adquieren mayor importancia conforme se incrementa la presión.
- * La variación de temperatura entre la fase gas y la sólida.

Para eliminar lo más posible estos errores experimentales, Ross y Oliver [59], han demostrado que "Vc" deberá tener un valor muy cercano a "a" (dosificación), que el espacio muerto deberá ser lo más pequeño posible y que debe tenerse un adecuado control de la temperatura.

El diseño patrón que han empleado muchos investigadores en sus equipos es el que emitió Emmett en 1941. El punto clave de este diseño es que en lugar de emplear un solo recipiente de referencia, emplea una serie de bulbos que disminuyen progresivamente el volumen. Cada bulbo está conectado al siguiente a través de un tubo capilar corto con marcas que facilitan la determinación de su respectivo volumen mediante la técnica usual de desplazamiento de mercurio. Otra variante del método es la de Harris-Sing (1955), quien emplea una microbureta con capacidad de 1 cm³ o el diseño de Lippens-Linsen-de Boer que utiliza un manómetro diferencial para reducir el volumen del espacio muerto y mantenerlo constante lo más posible. En fin hay un buen número de diseños [59], los cuales satisfacen una necesidad definida.

Cuando el gas bajo estudio es un vapor, es decir un gas propenso a condensarse a temperaturas cercanas a la ambiente, es conveniente almacenar el adsorbato en fase líquida, teniéndose cuidado de lo siguiente: no exista aire disuelto, emplear juntas secas pues los vapores de ciertos hidrocarburos pueden disolver las pastas sellantes, evitar los puntos fríos para evitar que el vapor se condense sobre la superficie del mercurio. En 1944 Harris y Emmett describieron uno de estos aparatos, el cual está representado por el esquema de la figura III.4. En ella el manómetro "M", el bulbo con la muestra sólida, "S", la bureta para gases, "B", y el dispositivo de anticóndensación, "C", se encuentran sumergidos totalmente en un baño de temperatura controlada, el cual tiene una precisión de ± 0.015 C a 75 C. El aparato es visible a través de un plato frontal removible el cual

es de vidrio. Una vez que se inician las mediciones se cierra el tubo "L", se enfría el tubo "U", donde se encuentra contenido el adsorbato, para ello se emplea CO₂ sólido. Posteriormente se procede a romper la ampollita a control remoto. La cantidad de vapor que se permite tenga acceso a la bureta, a través del capilar comunicante, se controla ajustando la temperatura del tubo "U". Dosis posteriores de vapor son añadidas mediante el nivel de mercurio en "Y", y se permite que el vapor alcance a la muestra de adsorbente bajando el nivel de mercurio hasta la marca "X".

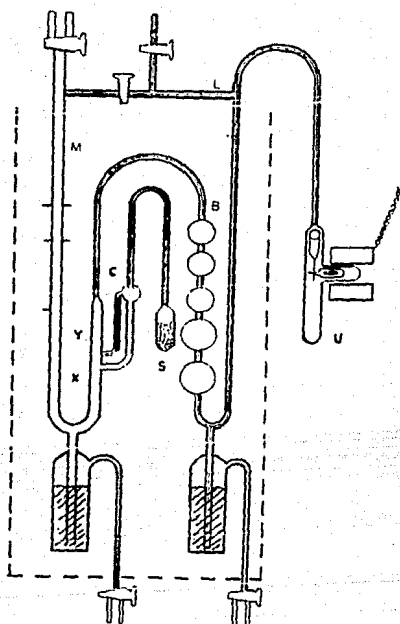


FIGURA III.4 Dispositivo experimental de Harris y Emmett para determinar la adsorción de vapores [26].

Nuevamente, el empleo de cualquiera de estos métodos volumétricos queda a juicio del investigador y del sistema a estudiar. La precisión de estos equipos es similar a la de los gravimétricos, siempre y cuando se tenga precisión en los parámetros y ecuaciones de estimación empleados.

En el caso específico para la adsorción de multicomponentes, existen dos rutas viables. Una de ellas es la de desorción, en la cual la cama de adsorbente se expone a la corriente de gas multicomponente hasta que se alcanza el equilibrio, posteriormente la cama se aísla y se desorbe el gas hacia el aparato volumétrico donde se determina la cantidad y la composición del gas desorbido. Una desventaja de este método es la dificultad de aislar al adsorbente sin alterar el equilibrio del sistema. La otra ruta para la adsorción de multicomponentes es la adsorción. En ésta, se introduce un gas de composición conocida al sistema de volumen conocido. El gas se hace circular sobre la cama de adsorbente hasta que se alcanza el equilibrio y se determinan la presión y la composición del gas residual, y finalmente se calculan la composición y la cantidad de la fase adsorbida por diferencia. La mayor desventaja de este método experimental es mantener una presión total fija ya que la presión del gas residual depende de la cantidad adsorbida y no se puede fijar *a priori*.

Varios investigadores [3,74], consideran que los métodos estáticos para determinar la adsorción de multicomponentes no es adecuado. Sus razones son : requiere equipo especial para alto vacío y alta temperatura, y en ocasiones la experimentación es muy larga.

III.2.2 Métodos transientes.

La característica de este tipo de métodos es que el dispositivo experimental es un sistema de flujo continuo. Sus variantes quedan clasificados en técnicas cromatográficas y dinámicas.

* Método cromatográfico.

La primera descripción publicada de una columna cromatográfica fue realizada por Tswett en 1906. Él fue el primero en reconocer que este proceso consistía en una secuencia de interacciones sorción-desorción, las cuales se visualizaron fácilmente por la separación en bandas de los pigmentos de plantas. Pasaron muchos años para que los trabajos de cromatografía líquido-sólido (CLS), fueran reconocidos plenamente. En el año de 1931 Kuhn y otros establecieron, en base a trabajos experimentales, que el método cromatográfico era una poderosa técnica analítica. En la década de los 30's, CLS se empleó sólo como una técnica de separación analítica. En 1941 Martin y Synge desarrollaron una nueva aplicación de los principios cromatográficos. En ésta, un sólido o soporte era impregnado con un líquido no volátil, lo cual servía como fase estacionaria, y un segundo líquido que portaba a los solutos por separar, llamada también fase móvil. La parte más importante del trabajo de Martin y Synge fue la fórmula que obtuvieron al desarrollar su teoría:

$$V_{R1} = V_g + V_l/H_{s1}$$

III.90

donde:

V_{R1} = Volumen retenido de la sustancia 1.

V_g = Volumen total del efluente de la columna.

V_l = Volumen total de la fase líquida inmóvil.

H_{s1} = Coeficiente de partición al equilibrio de 1.

En 1940 Wilson desarrolló la primera expresión matemática para modelar la CGS. Para ello se consideró un equilibrio instantáneo en cada punto de la columna y se despreció el efecto

difusivo. Al considerar éste y relajar el criterio de equilibrio, De Vault extendió dicho modelo. En 1952, Lapidus y Admunson [3], presentaron una solución generalizada a la ecuación propuesta para los sistemas de adsorción lineal empleando CGS. También en 1952 James y Martin efectuaron desarrollos en el proceso de separación al emplear como fase móvil una corriente de gas y un líquido como la fase estacionaria. Así mismo modificaron la teoría de Martin-Synge para incluir la expansión de la fase gas.

Desde el advenimiento de la cromatografía de gas, en 1952, a la fecha ha existido una gran transformación y sofisticación del método cromatográfico de tal manera que ha sido necesario clasificarlo. La agrupación se ha hecho de acuerdo a la naturaleza de la fase móvil y del tipo de perturbación introducida al sistema. Las categorías resultantes se resumen a continuación:

- Cromatografía Frontal.

Esta técnica consiste en hacer fluir una corriente de gas acarreador puro a través del adsorbente, después de un cierto tiempo a esta corriente es unida otra que contiene una mezcla de gas acarreador y soluto, introduciendo con ello un cambio en la concentración de la fase móvil. Pasado un tiempo finito, el soluto rompe y el registrador grafica un incremento a partir de la línea base hasta una meseta la cual corresponde a la concentración del soluto en el gas acarreador. Finalmente se vuelve a introducir gas acarreador en la alimentación y el graficador regresa a la línea base.

En el cálculo de la isoterma de adsorción, a partir de las curvas de rompimiento, se toman en cuenta dos consideraciones muy retringentes, éstas son: Efectos difusionales mínimos y que la adsorción alcanza rápidamente el equilibrio. Estos dos argumentos pueden ser muy limitantes, pues la definición de las

curvas de rompimiento depende del sistema gas-sólido.

Al-Ameeri [3] comenta que el mérito de esta técnica es su aplicación a sistemas que contienen adsorbatos poco estables. La cromatografía frontal proporciona tiempos de contacto bajos, lo que minimiza la posibilidad de que se descompongan los adsorbatos.

Las principales desventajas de la cromatografía frontal son las siguientes:

- La variación de la rapidez del flujo durante la adsorción y/o desorción complica el análisis de la información.
- El frente y la terminación de las curvas de rompimiento pueden ser no muy claras debido a la difusión molecular.
- La extensión de la cromatografía frontal para desorber mezclas de gases se vuelve tediosa tanto en lo teórico, como en lo experimental.

- Cromatografía por perturbación o elución.

En base al tipo de pulso introducido al sistema, en general, existen tres variantes. La primera consiste de la inyección de una muestra de adsorbato a la corriente de gas acarreador. Esta técnica es similar a la de cromatografía clásica para determinar la calidad y cantidad de las especies que conforman una mezcla. Las limitaciones de ésta técnica son: el análisis de los datos se torna muy difícil entre menos ideal sea la isoterma de adsorción, es impráctica para la adsorción de multicomponentes, debido a lo extremadamente difícil que se torna el análisis. La segunda variante de la técnica por elución para determinar isotermas de adsorción consiste en llevar al equilibrio a una cama de adsorbente mediante el paso de una corriente de gas acarreador con un contenido definido de adsorbato, y en un momento dado introducir un pulso de volumen conocido de adsorbato. El pulso inyectado ocasiona un cambio muy pequeño en el equilibrio de la adsorción. Haciendo uso de la teoría de retención y a partir de

estos datos, es posible determinar la isoterma de adsorción.

Stalckup y Kobayashi demostraron que cuando el sistema gas-sólido involucrado proporciona isotermas de adsorción no lineales, la cromatografía pulso-concentración deberá restringirse a la región de alta dilución. Sin embargo, la técnica es excelente para sistemas de adsorción de un componente o mezclas que generen isotermas lineales. La tercera variante de la cromatografía por perturbación o elución para el propósito que se persigue en este trabajo consiste en la inyección de un pulso de una molécula marcada radioactivamente. En esta técnica, el sistema se lleva al equilibrio de la misma manera que en la técnica anterior, y posteriormente se introduce el isótopo. La teoría de esta técnica fué desarrollada por Helfferich y Peterson. Gilmer y Kobayashi efectuaron trabajo experimental al respecto y encontraron una gran concordancia entre sus resultados y los obtenidos por otros investigadores para los mismos sistemas y diferentes técnicas. De estos estudios se dedujo que el pulso trazador no altera en lo absoluto el equilibrio adsorbativo ya que el efecto neto del pulso es una sustitución isotópica. En general, se puede decir que son escasos los estudios de cromatografía gas-sólido empleando pulso radioactivo, y no existe una comparación en este sentido con los métodos estáticos. La técnica pulso-trazador ofrece ventajas de rapidez y simplicidad, pero sufre de las desventajas de emplear grandes cantidades de soluto y de sustancias radioactivas.

* Método dinámico.

En 1920 Bohart y Adams [6] publicaron un estudio sobre el comportamiento adsorbativo de diversas muestras de carbón respecto al cloro empleando esta técnica experimental. Entre los puntos más importantes de su estudio se encuentra el comportamiento, hasta entonces poco conocido, de ese sistema en presencia de vapor de agua y la alteración que provoca éste a la capacidad de adsorción de cloro. De este dispositivo experimental

cabe resaltar el ingenio del diseño en dos puntos centrales:

- Saturación de la corriente de aire con vapor de agua.

Para controlar el contenido de agua diseñaron una sección que contaba de dos saturadores, cada uno de ellos conteniendo una solución de ácido sulfúrico de una concentración adecuada para producir una cierta humedad. La corriente de gas se hacia fluir por alguno de ellos obteniendo una humedad aproximada a la deseada y posteriormente acompletarla cuando la misma corriente se hacia fluir a través de una columna empacada y donde tenía contacto a contracorriente con más solución de ácido. Este diseño fué pensado bajo la consideración de que la solución en los burbujeadores se iba concentrando paulatinamente por la transferencia de agua hacia la corriente gaseosa, y por lo cual habría de sustituirse frecuentemente con solución fresca y por ello se efectuaba un cambio de dirección del gas al segundo burbujeador.

- Registro de la curva de rompimiento.

Para determinar el tiempo en el cual el cloro tenía su primera aparición a la salida de la cama de adsorbente, el efluente gaseoso se hacia pasar a través de un tren de absorbedores que contenían una solución de yoduro de potasio y almidón. Después de que se presentaba el vire a un color azul se efectuaban las determinaciones cuantitativas dirigiendo la corriente gas a otro tren de absorción que contenía únicamente yoduro de potasio, esto lo efectuaban por espacios de tiempo definidos.

Otro ejemplo del método dinámico es el trabajo reportado en 1952 por Davies [25]. En éste se registró la adsorción de vapor de benceno en aire mediante carbón. Davies acondicionó la humedad del aire con vapor de benceno haciendo pasar una parte del aire a través de burbujeadores que contenían benceno líquido, y posteriormente juntar esta corriente a la del aire restante. Una vez acondicionada la corriente se pasaba por la cama de

adsorbente. Para checar el alcance del equilibrio, se pesaba intermitentemente la muestra de adsorbente. Esto se efectuaba para cada valor de humedad relativa dada.

Con el paso de los años, y el surgimiento de equipo de análisis y monitoreo de gran precisión, esta técnica ha mejorado considerablemente. Un ejemplo de este avance es el dispositivo experimental empleado por Danner y Wenzel [15]. En éste la idea central es corroborar la concentración de las corrientes de entrada y salida mediante una celda de conductividad térmica. El equilibrio se detectaba a través de la no variación de esta propiedad. Para sistemas puros, la capacidad de adsorción de equilibrio se determina mediante el empleo de todas las variables registradas en el experimento. En el caso de la adsorción de multicomponentes, la muestra de adsorbente se desorbe hacia un equipo especial y la fase desorbida se analiza cromatográficamente. Respecto al trabajo de Danner y Wenzel se destacan los siguientes puntos:

- El proceso de desorción fué totalmente reversible, es decir, no se presenta la histerisis para los sistemas estudiados. Estos estuvieron constituidos por dos adsorbentes, malla molecular 5A y 10X, y los gases nitrógeno, oxígeno y anhídrido carbónico.
- Sus resultados indican que la zeolita muestra un comportamiento de selectividad superficial, la cual es independiente de cualquier efecto de cernido de las moléculas de gas.
- Los adsorbentes fueron preparados con un material aglutinante o cemento, 20 % peso, que tiene poco efecto en las propiedades adsorbativas del material base.

Fernbacher y Wenzel [21], utilizaron esta técnica para determinar las isotermas de adsorción de multicomponente. En 1978 Okazaki, Tamon y Toei [50] determinaron las isotermas de adsorción de equilibrio de mezclas binarias de vapor de agua con vapor de diversos disolventes, (metanol, acetona benceno y tolueno), en

carbón activado. El enfoque intelectual fué proponer una teoría de la mecánica en que se depositan los vapores condensados sobre las paredes de los conductos porosos del adsorbente. El desarrollo experimental fué un sistema de flujo abierto. Las isotermas de componente puro las determinaron pesando la cámara de prueba despues de checar que se había alcanzado el equilibrio, empleando para ello una celda de conductividad térmica. Las isotermas de adsorción multicomponente fueron evaluadas por la desorción hacia un equipo especial y el análisis cromatográfico de la fase desorbida.

El empleo del método dinámico o a flujo abierto no ha sido exclusivo para obtener información de alta calidad para la comprobación de alguna teoría, sino también con fines prácticos debido a que el diseño experimental es simple. Un ejemplo de la colección de isotermas de desorción para su aplicación con fines industriales es el trabajo de Newman, Voloch, Blenkowski y Ladisch [46]. Estos investigadores se interesaron en extender la información de las isotermas de adsorción de vapor de agua en un adsorbente polisacárido, granos de maíz, a los intervalos de temperatura y composición existentes en las operaciones industriales. El maíz es empleado como desecante de corrientes de etanol. La capacidad de adsorción se determinó pesando intermitentemente la celda con el adsorbente hasta que ya no hubo cambio en el peso de la misma. Cabe mencionar que estos investigadores dispusieron a la salida del adsorbedor una celda que contenía sulfato de calcio (CaSO_4) para captar los residuos de humedad en el efluente del gas y que los incrementos de peso tanto del sulfato como de los granos sirvieron para confirmar que la humedad esperada según las condiciones de presión y temperatura en el saturador era real.

En base a lo expuesto respecto a esta técnica podemos mencionar las siguientes observaciones :

- El diseño del dispositivo experimental puede ser simple.

- La calidad obtenida con esta técnica puede estar cercana a la obtenida con los métodos estáticos [9,15,74].
- El grado de dificultad para obtener información de sistemas multicomponente con esta técnica es similar a la encontrada en los métodos estáticos.
- Tiene el defecto de que puede requerir un gran volumen de adsorbato y gas acarreador. Esto dependerá del sistema gas-sólido estudiado.
- El diseño es versátil y en él pueden efectuarse estudios para determinar coeficientes de difusión y de transferencia de masa [9].

Con esta breve revisión de las técnicas experimentales existentes hemos tratado de destacar los fundamentos de los principios en que se basan, sus ventajas y los defectos que adolecen unas respecto a otras en base a su precisión, costo y diseño. También ha sido evidente que la sofisticación en cada una de ellas es inherente al trabajo de investigación de punta en la cual se encuentran inmersos los grupos de trabajo que las emplean y para los cuales es de vital importancia la calidad de la información obtenida, pues ésta, la habrán de encaminar en justificación de sus teorías y modelos.

Por nuestra parte el interés está fincado en la adquisición de la mayor colección de información experimental fundamental y de aplicación práctica, pues como mencionamos antes, el prototipo zeolítico DZ-1 reúne las cualidades para su uso a escala industrial. Por otro lado, aún nos encontramos en la fase inicial del estudio teórico de su comportamiento.

Con estos antecedentes, hemos considerado prudente utilizar el método experimental dinámico. Las distinciones que encontramos en este método son: 1) su diseño puede ser simple y por lo tanto podrá implementarse con el equipo experimental que disponemos, 2) es un dispositivo versátil con el cual, mediante adecuadas

modificaciones, podremos hacer uso futuro para determinar algunas propiedades de transporte a sistemas de mezclas gaseosas.

Al anticipar el acceso de otro tipo de información con esta técnica queremos remarcar que mientras contemos con un mayor conocimiento experimental del fenómeno, el diseño y el dimensionamiento de las unidades industriales se establecerán en un contexto menos empírico [20].

En el capítulo subsecuente hacemos una descripción del dispositivo experimental y del procedimiento en su aplicación.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

IV.1 Equipo experimental.

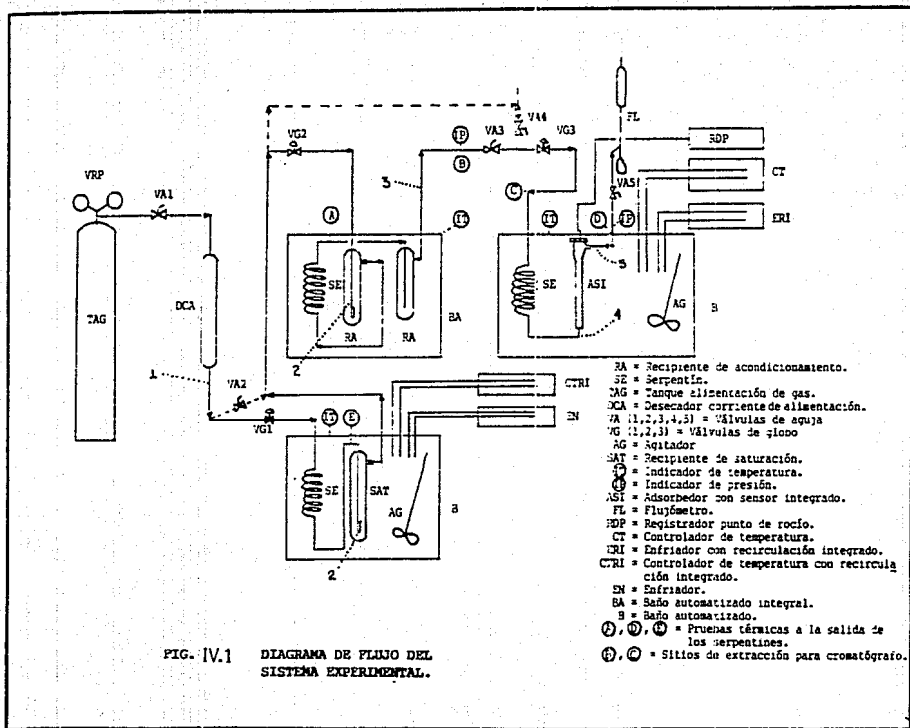
En la figura IV.1 se muestra el diagrama de flujo simplificado de la unidad experimental. A continuación se da la descripción del equipo principal. Las siglas que aparecen entre parentesis son sus correspondientes simbolos empleados en la mencionada figura.

- Columna de adsorción (ASI).

El adsorbedor es un tubo de acero inoxidable de 15 centímetros de largo y un diámetro interno de 0.9 centímetros. Ambos extremos estan roscados. En un extremo se colocó de manera permanente un cedaso de tela de acero inoxidable. Esta tela tiene un tamaño de red (cuadrada) de 0.5 centímetros, y se empleó como soporte del adsorbente. Por este mismo extremo se conecta un serpentín (SE) de cobre de 1/4 de pulgada de diámetro nominal y una extensión de 150 centímetros. En el extremo opuesto (que en la posición vertical de la operación normal del experimento viene a ser la parte superior) se acopla el sensor de humedad. La columna de adsorción se encuentra dentro del baño de acondicionamiento B₂. El fluido empleado es agua y cubre totalmente al serpentín y al adsorbedor. El porta sensor se encuentra sumergido casi en su totalidad para evitar cualquier mal funcionamiento del mismo por corto circuito. En pruebas preliminares se detectó la temperatura dentro de la columna empacada, introduciendole un termopar tipo K. Como se mencionará más adelante, a un flujo determinado de gas la temperatura dentro del adsorbedor era igual a la del baño. También se checó la humedad que llegaba del sistema de hidratación encontrándose, como se dijo antes de que a un cierto flujo, era igual al esperado.

- Sistema de monitoreo de humedad.

El sistema de monitoreo de humedad absoluta que se empleó es una invención de la firma Panametrics, Inc. En términos generales éste sistema está constituido por dos partes esenciales, A) El higrómetro System I [51,53] y B) los sensores de humedad



absoluta, modelo M2L [52].

A) Higrómetro System I.

El Higrómetro System I es un equipo sofisticado del que básicamente se puede decir que es un analizador de humedad basado en microprocesadores. System I esta configurado con 6 canales separados para medir la humedad absoluta y cuyas señales de salida para cada canal corespondiente pueden operarse simultaneamente.

El Higrómetro System I cuenta con un 'Software' de rápida respuesta, mediante el cual se puede extrapolar el valor de humedad absoluta en los puntos extremos de su escala. El programa principal de System I está almacenado en el semiconductor ROM el cual no es afectado por la falla o pérdida de energía en el sistema. Cuando llega a ocurrir ésto último, la retención en memoria de los datos del programa tiene una duración de aproximadamente 5 años. Esto se debe a que System I tiene una batería de respaldo que es independiente del suministro normal de energía de corriente alterna con la cual se alimenta al resto de los circuitos del higrómetro.

El Higrómetro consta de diversas secciones con funciones específicas. El cuerpo principal contiene las partes electrónicas para medir las temperaturas de los puntos de rocío/escarcha, la temperatura y presión del sistema, así como también los circuitos de control digital y los dispositivos para las opciones de los registro de salida. Otra sección de System I es la central de terminales que tiene los medios de conección con los sensores. Existe otra sección que cuenta con una serie de elementos electrónicos llamada en su conjunto Dispositivo de Seguridad Intrínseca, que sirve para asegurar que la transferencia de información entre el higrómetro y los sensores este aislada de cualquier falla electrica que pudiera ocurrir dentro del propio higrómetro. Finalmente System I tiene un

adaptador Supresor de Voltaje Transiente (SVT) que evita los posibles voltajes inducidos en el cable de conexión Higrómetro-sensor por fuentes externas de voltaje. Las fuentes típicas que causan problemas son los disyuntores (circuit breakers) y los generadores R.F. Así el adaptador SVT protegerá al sensor de fuentes de voltaje extrañas.

Sin tratar de abundar mucho en el proceso electrónico que tiene lugar dentro del higrómetro System I, se presenta a continuación un resumen de las acciones que se verifican dentro de este aparato.

Anticipandonos a la descripción detallada que se da en el inciso B), podemos decir en términos gruesos que el sensor se comporta como un capacitor de óxido de aluminio con una capacitancia dentro del rango de 1 a 40 nanofaradios y una serie de resistencias en el rango de 0.1 a 10 megohms.

Ahora bien, System I contiene un oscilador que genera una señal de onda cuadrada de un Volt de pico a pico de 70 Hz, la cual pasa a través de la red de Seguridad Intrínseca y del adaptador SVT. Dicha señal pasa por el sensor, que a su vez envía un flujo de corriente hacia el higrómetro donde es medida por un amplificador de admitancia. Si existe una variación en la humedad absoluta, dentro de la corriente de fluido que se está analizando, esta ocasionará a su vez una variación en la impedancia del sensor, con un consecuente cambio en la corriente que fluye hacia el amplificador de impedancia. La corriente que entra al higrómetro es inversamente proporcional a la impedancia del sensor, la que a su vez es directamente proporcional a la admitancia del sensor. El resultado es un voltaje de salida amplificado que es proporcional a la admitancia del sensor. El voltaje de salida está dado en la ecuación IV.1.

$$V_o = K * Z_F * Y_P$$

IV.1

donde; V_o = Voltaje de corriente alterna de salida.

Y_P = Admitancia del sensor = f(humedad absoluta)

Z_F = Factor de ganancia fijo generado por la retroalimentación del amplificador de admitancia.

K = Factor de ganancia constante de los elementos electrónicos del higrómetro.

El factor de ganancia Z_F , que es una combinación de un capacitor y una resistencia, convierte la entrada de corriente al amplificador de admitancia a un voltaje de corriente alterna de salida con una amplitud adecuada para las partes electrónicas del higrómetro. Ya que los factores de ganancia K y Z_F tienen valores constantes, el voltaje de salida, V_o , solo se ve afectado por las variaciones que tenga la admitancia del sensor, Y_P .

En System I existe un circuito de compensación para la señal del sensor, que junto con sus componentes asociados genera una señal que se suma a la conjunción del amplificador de admitancia. Esta entrada se utiliza para auxiliar a cancelar los efectos de capacitancia estática que se pudieran generar en el sensor. Dicha compensación hace posible que el amplificador de admitancia produzca un voltaje de salida lineal, en escala logarítmica, como una función de la temperatura de los puntos de rocío/escarcha del vapor de agua.

La salida logarítmica del amplificador va a otra sección donde se suma a la acción de un Compensador del Sensor (Probe Offset) y a una entrada Span del sensor (Probe Span input). Los pozos del Compensador y Span del sensor (Probe Offset spots y Probe Span spots, respectivamente) suministran los ajustes de tal forma que las 6 señales de los 6 canales disponibles para sensores puedan leerse directamente sobre el panel del higrómetro y envirlas como salida a registradores externos.

Otra serie de componentes electrónicos del higrómetro actúan como un divisor de voltaje de precisión, el cual se utiliza para la calibración electrónica de la humedad absoluta.

Cada canal de System I puede programarse por separado para que el usuario tenga la facilidad de leer directamente los parámetros especificados por él mismo como son la temperatura de los puntos de rocío/escarcha, temperatura y presión del sistema, partes por millón en volumen, partes por millón en peso, y humedad relativa. Aunque sofisticado como se mencionó anteriormente, System I es de un diseño 'amigable' para el usuario, con lo cual éste último puede aprovechar al máximo el funcionamiento y flexibilidad del higrómetro. Para ello System I cuenta en la parte frontal del panel con un teclado. El usuario puede darle un código de entrada personalizado (Pass Code) o utilizar una llave de seguridad para salvaguardar que el aparato no sea reprogramado sin autorización. Los datos del programa y los parámetros de salida son mostrados en un indicador digital, al vacío, fluorescente. Se puede seleccionar directamente desde el panel el canal que se desea revisar o registrar o en tiempos secuenciados que aparezca en pantalla la información de los 6 canales distintos. El panel frontal puede enlazarse en el momento que se desee para que muestre la temperatura de los puntos de rocío/escarcha, la temperatura o presión del sistema, sin que se vean afectadas las señales de salida paralelas.

En la modalidad PROGRAM, el usuario puede configurar a su gusto cada canal según sus necesidades, guiado por las palabras que aparecen como apuntadores sobre la pantalla. El programa CALIBRATE se usa para introducir los datos de humedad absoluta, temperatura y presión característicos para cada sensor en particular, la cual se encuentra desglosada en las cartas de calibración que acompaña a cada sensor Panametrics. En la hoja adjunta se muestra la carta para el sensor número de serie

94666-PR, que fué el que se empleó en la parte experimental de éste trabajo. El programa TEST le permite al usuario checar las funciones de salida del higrómetro. El programa CONTROL se emplea para especificar como se desea que se reporten los resultados de la autopruueba interna de System I.

A.1) Especificaciones del higrómetro System I.

System I : Es un sistema basado en microprocesadores, de uno a seis canales, de medición de humedad absoluta.

Potencia : 100/120/220/240 VAC, 50/60 Hz. Con un paquete de baterías recargable en 8 horas.

Configuración : El montaje del ordenador es estandar.

Parámetros : Cada uno de los canales de System I puede programarse para medir cualquiera de los siguientes parámetros. (NOTA la información que se incluye a continuación son para el sistema global y considerando un sensor estandar).

* **Temperatura de los puntos de rocío/escarcha:**

Rango: -110 C a +20 C (estandar)
-110 C a +60 C (opcional)

Repetibilidad: ± 0.5 C en el rango de -65 C a +60 C
 ± 1.0 C en el rango de -110 C a +66 C
(Salidas disponibles en Sistema Ingles o Métrico)

Precisió: ± 3.0 % en el rango de -65 C a +60 C
 ± 1.0 % en el rango de -110 C a +66 C

* **Presión:**
Rango: 0 a 3000 Psig en cuatro subrangos.

Precisió: ± 0.20 % de Span (transmisores estandar)
 ± 0.5 % de Span (transmisores a prueba de explosión)

* **Temperatura del sistema:**
Rango: -30 C a +70 C

Precisió: ± 0.5 % a -30 C
(Salidas disponibles en Sistema Ingles o Métrico)

- * Otros parámetros de humedad:
Según los aditamentos con que cuente cada sensor en particular.

Partes por millon en volumen (ppmv)

Partes por millon en peso (ppmw)

Humedad relativa (HR)

- * Condiciones de entrada:
Los sensores humedad y temperatura pueden localizarse, a distancias remotas del Higrómetro, hasta una distancia de 1,200 metros en circunstancias normales, con un error de precisión menor al 1%.

A.2) Especificaciones electrónicas.

Precisión : $\pm 0.2\%$ (solo las partes electrónicas).

Pantalla : Pantalla verde fluorescente al vacio, con capacidad de 12 dígitos alfanuméricos. La pantalla puede mostrar los parámetros ha medir de cualquier canal, o pueden darcela las instrucciones para que ciclicamente muestre los diferentes parámetros. La información mostrada incluye el modo de los parámetros, número del canal, valores de los parámetros y las unidades en que están dados. La pantalla también puede usarse para que interactue con el teclado al programa de System I.

Temperatura de operación : 0 C a +60 C

Temperatura de almacenaje : -30 C a +70 C.

Retención en memoria de los datos introducidos por el usuario.

Calibración : Al encenderse el aparato se inicializa la prueba de autocalibración. Puede darce la instrucción de autocalibración periodica sin que posteriormente intervenga el usuario.

Tiempo de calentamiento : Alcanza la precisión especificada después de los primeros 5 minutos de haber encendido el aparato.

Aplicación en atmósferas inflamables : Los sensores y los cables de ensamble están certificados con la norma BASEEAF-USA estandar para equipo electrónico expuesto a atmósferas inflamables.

Panel : Se considera dentro de la norma NEMA-4 a prueba de agua o Clase I, Grupo D, división 1.

Entradas :

- * Disponibilidad:
Tres entradas por canal; Humedad absoluta, temperatura y presión.
- * Seis canales en total.
- * Resolución A/D de 11 bits (0.05 %).
- * Sensor de prueba de humedad:
Sensores Panametrics tipos M2L y M2LT de películas finas de óxido de aluminio.
- * Sensor de prueba de temperatura:
Termistor (opcionalmente puede suministrarse como parte integral del ensamble del sensor de humedad absoluta).
- * Sensor transmisor de presión:
Sensor Panametrics P40, P40X o un transductor de presión equivalente a un transmisor de corriente dc 4-20 mA. Los factores de escala se introducen como parte de la secuencia del programa del usuario.

Salidas : Son de dos tipos.

- * Analógicas:
Una estandar y una opcional, para cada canal. Cada salida puede corresponder a cualquier parámetro para cada canal en particular. El Cero y el Span son programables por el usuario, dentro del rango del instrumento y el sensor correspondiente. A continuación se listan las salidas de enlace estandar seleccionables.

0 a 100 mV - 10 K de carga mínima de la resistencia.

0 a 2 V - 10 K de carga mínima de la resistencia.

0 a 20 mA - 500 ohms en máxima resistencia en serie.

4 a 20 mA - 500 ohms en máxima resistencia en serie.

Resolución: $\pm 0.5\%$.

- * Digital:
Interfase RS232 o circuito de corriente de 20 mA. La información se transmite como caracteres ASCII. El formato de transmisión depende de la aplicación.

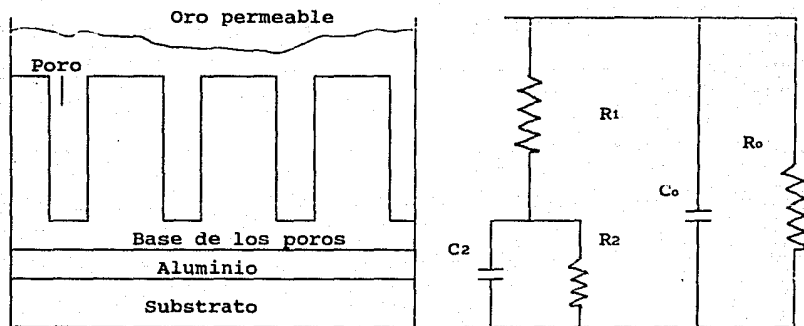
B) Sensor de Humedad serie M2L.

La firma Panametrics fué el pionero en utilizar la tecnología de sensores de películas finas de óxido de aluminio, para detectar la humedad absoluta de una corriente fluida que pudiera estar en fase gas o en fase líquida o en ambas fases.

B.1) Teoría de la operación en gases y líquidos.

El sensor consiste de una tirilla de aluminio la cual es anodizada mediante un proceso especial para aplicarle una capa de óxido de aluminio poroso sobre la cual se evapora una fina cubierta de oro permeable. El esquema magnificado de la parte sensible del sensor se muestra en la figura IV.2.

FIGURA IV.2 Modelo magnificado del sensor de humedad.



NOTA : C_0 = Capacitancia de la película de oro.
 R_0 = Resistencia del óxido de aluminio.
 R_1 = Resistencia del lado de los poros.
 R_2 = Resistencia de la base de los poros.
 C_2 = Capacitancia de la base de los poros.

La base de aluminio y la cubierta de oro permeable forman dos electrodos, lo que hace que el sensor se pueda contemplar como un capacitor de óxido de aluminio.

Cuando el sensor es expuesto a una corriente de fluido que tiene una cierta concentración de agua, las moléculas de agua son rápidamente transportadas a través de la cubierta de oro permeable, depositandose y equilibrándose rápidamente sobre las paredes de los poros de la película de óxido de aluminio. El número de moléculas adsorbidas sobre la estructura del óxido determina la conductividad de las paredes de los poros.

Cada valor de la resistencia en las paredes de los poros da un valor distinto de impedancia eléctrica, la cual a su vez está relacionada funcionalmente con el equivalente de la presión de vapor del número de moléculas depositadas sobre las paredes de los poros.

De manera individual cada sensor Panametrics de óxido de aluminio es calibrado en los aparatos de calibración de humedad absoluta más avanzados del mundo. Estos equipos (que se desarrollaron en el curso de varias décadas, emplean dispositivos de flujo, temperatura y presión que son contrachecados con la National Bureau of Standards de Norteamérica -- NBS-USA --) pueden generar concentraciones de vapor de agua con alta precisión, a las cuales son expuestas los sensores de humedad absoluta durante el procedimiento de su calibración.

Como un chequeo fino adicional, la concentración de agua generada se compara con un equipo de hidromedición óptico de puntos de burbuja/escarcha, que es independiente del sistema que generó la concentración de vapor de agua. El dispositivo óptico también está contrachecado con los aparatos de la NBS-USA.

Todos los datos son colectados y almacenados en un sistema de cómputo destinado para este propósito. Las calibraciones son repetidas a lo largo de varios meses, para determinar la estabilidad de cada sensor de humedad absoluta en particular.

Panametrics ha impuesto sobre sus sensores normas de calidad que solo aquellos sensores que las alcanzan pueden salir a la venta. Dentro de estas normas se pueden mencionar las siguientes.

- * Una rapidez de respuesta de 1 a 7 segundos para un cambio brusco del 63 % en la humedad absoluta de vapor de agua.
- * Estabilidad de respuesta en las pruebas periodicas a las que son sometidos los sensores durante su calibración.
- * Nula o casi nula 'histéresis' o influencia de la temperatura en la determinación de la humedad absoluta.

Una vez que los sensores han alcanzado los criterios que Panametrics ha especificado, la computadora genera la carta de calibración apropiada para cada sensor en particular. Dependiendo del modelo del higrómetro en el que habrán de emplearse los sensores, la transferencia de los datos se hará sobre la carta individual de calibración de humedad absoluta o sobre una carta magnética llamada circuito electrónico EPROM.

Dentro del informe de Panametrics [52] se pone a disposición (previa solicitud) del que lo desee, los reportes con que cuenta de calibración que fueron hechos sobre sus sensores por laboratorios independientes, así como también de una amplia información sobre medición de la humedad absoluta en gases y líquidos.

B.2) Especificaciones estandar del sensor de humedad absoluta.

| | |
|----------------------|--|
| Voltaje de entrada: | 1 volt |
| Rango de impedancia: | 2 megs a 50 K Ω @ 77 Hz (dependiendo de la presión de vapor del agua) |
| Calibración: | Cada sensor ha sido calibrado individualmente. |

| | |
|----------------------------|--|
| Rango de punto de rocío: | De +60 C a -110 C. |
| Precisión: | ±3.0 % en el rango de +60 c a -65 C. ±1.0 % en el rango de +66 c a -110 C. |
| Repetibilidad: | ± 0.5 C en el rango de +60 a -65 C. ± 1.0 C en el rango de +66 c a -110 C |
| Temperatura de operación: | De -110 c a +70 C. |
| Temperatura de almacenaje: | Maxima de +70 C. |
| Presión de operación: | De 5 micras Hg a 5000 psig. |
| Rapidez de flujo: Gases | Desde estático hasta 5000 cm/seg de velocidad lineal @ 1 atm. |
| Líquidos | Desde estático hasta 5 cm/seg a una densidad de 1 gm/cc. |
| Tiempo de respuesta: | Menos de 7 segundos para un paso de cambio de 63% en el contenido de humedad ya sea en ciclos de secado o de humidificación. |

B.3) Observaciones adicionales del sensor de humedad absoluta

* Rango de temperatura.

La prueba estandar es operable sobre un rango de temperatura de +70 C a -110 C. No se requiere de una corrección apreciable por temperatura ambiente debido a que los elementos no exhiben un coeficiente de temperatura significativo sobre este gran rango de temperatura.

* Uso estático o dinámico.

El sensor puede utilizarse igualmente bien bajo condiciones de aire completamente quieto o donde exista un considerable flujo. Sus pequeñas dimensiones lo hacen ideal para medir las condiciones de humedad dentro de contenedores completamente sellados o cajas secas (dry boxes). También se tendrá un uso satisfactorio bajo condiciones de flujo de gas tan grandes como 5000 cm/seg.

* Presión.

Las indicaciones del sensor están relacionadas con precisión a la presión de vapor del agua sin importar la presión ambiente total sin la necesidad de un factor de corrección. Las mediciones del vapor de agua pueden realizarse a condiciones de vacío y altas presiones, siendo las pequeñas de unos cuantos micrones hasta tan altas como 5000 psig de presión total.

* Almacenaje a largo tiempo y estabilidad operacional.

Los sensores están diseñados para suministrar una estabilidad de larga duración tanto para uso como en almacenaje. Una serie de sensores tomados aleatoriamente con un periodo de almacenaje de 3 años no mostraron cambios en sus características. Otra serie de sensores que fueron operados continuamente y ciclados sobre un amplio rango de humedades durante un periodo de 5000 horas y no presentaron tendencias de cambio en relación a sus valores de calibración originales. Los sensores no son afectados por cambios abruptos y continuos de humedad o por exposición a condiciones de saturación.

* Libre de interferencias.

Apesar de que los sensores se diseñaron para ser utilizados con gases atmosféricos, no son afectados en lo absoluto por la presencia de una amplia variedad de otros gases. Grandes concentraciones de hidrocarburos gaseosos, frones, sulfuro de hidrógeno, ozono, dióxido de carbono, monóxido de carbono, e hidrógeno no afectan las indicaciones de vapor de agua del sensor.

Como una parte adicional se incluye en la tabla IV.1 la información que se obtuvo en una serie de corridas experimentales cuando se empleó un sensor que incluía dentro de su estructura un termistor.

TABLA IV.1 Información de los registros de la temperatura de la corriente gas usando un sensor con termistor y con un termopar a la salida de la camara de adsorción.

| Temperatura en la camara de Adsorción | | | Tiempo de Observación |
|---------------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------|
| Termopar C | Sensor C | Punto de Rocio C | |
| 25.0 | 25.7 | -16.1 | 120° 38' |
| 25.0 | 25.7 | - 5.2 | 100° 46' |
| 25.0 | 25.8 | -46.9 | 110° 16' |
| 25.1 | 25.7 | - 2.1 | 13° 09' |
| 25.0 | 25.8 | + 3.5 | 19° 50' |
| 19.1 | 20.0 | -22.4 | 86° 11' |
| 19.0 | 20.1 | -13.1 | 52° 39' |
| 19.0 | 20.2 | -15.1 | 4° 21' |
| 19.1 | 20.0 | +10.0 | 50° 11' |
| 19.1 | 20.3 | +15.0 | 36° 56' |

- Baños de control de temperatura (BA, B₁, B₂).

BA es un equipo integral de control preciso de temperatura marca ASCO, modelo 123 (Bayley Instrument Co.), al cual se le acopló un indicador de temperatura Cole-Palmer modelo 8502-20 (Cole Parmer Inst. Co.). El control de temperatura del baño es de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ del valor deseado.

Los baños B₁ y B₂ se acondicionaron empleando recipientes de vidrio Pirex con una capacidad total de 5 y 12 galones, respectivamente. La estabilización de la temperatura del fluido de control se logró integrando a cada recipiente un controlador de temperatura Bayley modelo 123 y un enfriador Polycience modelo K1230 (Polycience Co.). Para que sea homogénea la temperatura del medio controlante, se instaló en el circuito del enfriador

una bomba centrífuga Gorman modelo 12350 (Gorman Rupp Ind.) y dentro de cada recipiente se adecuaron agitadores (Talboys Eng. Co.) de 1/2 caballo de fuerza con unos ejes de acero inoxidable y propelas del mismo material con un diámetro de 5 centímetros. El monitoreo de la temperatura se logró empleando termopares tipo K que se encontraban sumergidos dentro de capilares de vidrio que contenían glicerina. La precisión que se alcanza es de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ del valor deseado.

- Sistema de hidratación del gas acarreador.

La humidificación con vapor de agua del gas acarreador se llevó a cabo utilizando unos saturadores de vidrio (SAT) fabricados en la sección de soplado de vidrio del IMP. Este equipo es muy parecido a las trampas de vapor comunes en el laboratorio, pero la distinción es que el tubo central, que se extiende hasta casi tocar el otro extremo del cuerpo, cuenta con un burbujeador de 0.8 centímetros de diámetro y un poro de 0.05 milímetros de apertura, que provoca una excelente dispersión de las burbujas de gas. La capacidad de los saturadores es de poco más de un litro. B₁ es un equipo de control preciso de temperatura marca ASCO, modelo 123 (Bayley Instrument Co.) al cual se le acopló un indicador de temperatura Cole-almer (Cole Palmer Inst., Co.) modelo 8502-20. El control de la temperatura es de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ del valor deseado.

El grado de humidificación deseado se obtiene controlando la temperatura de rocío del sistema. Lo anterior fué una de las bases principales para definir la velocidad de flujo del gas en el experimento. El acondicionamiento térmico se efectuó en dos formas :

• Puntos de rocío mayores a 4°C .

En estos casos solo se emplea el baño BA, dentro del cual se encuentran inmersos tanto el saturador (SAT) como las trampas de

niebla (RA). Las trampas tienen como función eliminar el exceso de agua que pudiera arrastrar la corriente de gas.

• Puntos de rocío menores a 4°C.

Para lograr lo anterior se sumerge el saturador dentro del baño B₁ y se le hace operar a una temperatura de 5°C. El efluente de esta sección de saturación se envía al baño de acondicionamiento, BA, en el cual se encuentran sumergidas dos trampas de niebla. El baño BA maneja como fluido de control una mezcla de agua y metanol (6 partes de metanol por 4 partes de agua) y con el cual es posible alcanzar temperaturas muy próximas a los -30°C. La humedad del gas acarreador se checó en pruebas preliminares detectando los puntos de rocío de dicha corriente con los sensores de humedad y comparando estos valores con los esperados en base a la temperatura de los baños de humidificación, BA. Se encontró que cuando el sistema estaba dispuesto para generar puntos de rocío mayores a 4 C son iguales la temperatura de rocío indicada por el sistema Panametrics y la temperatura a la cual se controlaba BA. Por otro lado cuando el arreglo era para producir puntos de rocío menores a 4°C, existe un defasamiento de 5°C entre el valor detectado por el sensor y la temperatura del baño de acondicionamiento (BA), es decir, la humedad real en la corriente, para este arreglo, es menor que lo esperado en función a la temperatura de este baño. Pero también distinguimos que este defasamiento es constante a las diversas temperaturas a las que se controló el baño, lo que permitió que se realizara con toda confianza esta corrección tomando solo en cuenta la temperatura en BA.

- Suministro de gas acarreador.

El gas acarreador se encuentra almacenado en el cilindro de embarque (TAG) que lo suministra la empresa comercial INFRA. Para poder controlar la presión de una atmósfera dentro del sistema experimental es necesario que la presión de descarga del cilindro se mantenga regulada (VRP) a una presión de 2.5 Kg/cm²

manométrica. Este gas es probable que contenga una humedad diferente a la deseada en el experimento por lo cual se le hace pasar por la columna de secado (DCA). La columna DCA es un cilindro de acero inoxidable con una capacidad de 2 litros y se encuentra empacada con zeolita deshidratante previamente acondicionada. El gas que se produce a la salida de DCA tiene un punto de rocío de -70°C . El control de la presión hacia el sistema de humidificación se logra a través de la válvula VA1.

- Medición de flujo.

Esta medición se hace con un flujómetro de burbuja de jabón para una capacidad de 50 cc. Este equipo está constituido por un dispositivo parecido a una bureta y cuenta con un depósito de plástico donde se almacena la solución jabonosa. Dicha solución se hace llegar hasta una derivación superior por la que entra el gas efluente de la columna ASI. La pompa de jabón que se forma se desplaza a lo largo del tubo graduado. El flujo se calcula a partir del tiempo que tarda en pasar la pompa de jabón entre las dos marcas que definen el volumen de este equipo.

Rigurosamente el flujo medido, F^* , corresponde al del gas saturado de agua proveniente de la solución jabonosa, además la medición se realiza a temperatura ambiente, por lo que el flujo, F , real del gas a la temperatura del adsorbedor, T_{EXP} , será :

$$F = F^* \frac{T_{\text{EXP}}}{T_a} \frac{P - P_a}{P} \quad (\text{IV.1})$$

donde; F^* = Flujo medido en el burbujómetro a temperatura ambiente.

T_a = Temperatura ambiente.

P = Presión atmosférica.

P_a = Presión de vapor de agua a T_a .

Aunque de diseño simple este sistema de medición de flujo puede ser mucho más preciso que el flujómetro con flotador o que el medidor por diferencia de presión [32].

En ocasiones la temperatura ambiente cambiaba (generalmente enfriaba hacia las horas de la madrugada) y para evitar una fuerte fluctuación térmica en las cercanías del equipo experimental se empleaba un dispositivo de calentamiento (Varitemp heat gun, modelo vt/750A) en las proximidades.

IV.2 Procedimiento experimental.

Antes de entrar en materia queremos hacer las siguientes observaciones: El adsorbente es la zeolita DZ-1 tipo 4A. Su presentación geométrica industrial es la de un extruido de 7 x 3 milímetros. Pero por las dimensiones de nuestro equipo se hizo una selección de partículas que tuvieran un tamaño de 3 x 3 milímetros, en promedio. En la tabla IV.2 se presenta una lista de las dimensiones promedio de partícula empleadas en una serie arbitraria de experimentos.

TABLA IV.2 Tamaño promedio de partícula empleada.

| Diámetro pulg. | Longitud pulg. |
|-------------------|-------------------|
| 0.12504 | 0.14004 |
| 0.12652 | 0.14176 |
| 0.12672 | 0.16300 |
| 0.12504 | 0.13560 |
| 0.12260 | 0.14424 |
| 0.12440 | 0.14116 |
| 0.12500 | 0.14000 |

La densidad aparente es de 0.736 gr/cc. La fracción hueca aparente, determinada por medición directa de partículas en un volumen definido es de 0.33.

Aunque la masa de la muestra experimental del adsorbente se puede elegir en forma arbitraria, por experiencias pasadas (empleando 5 gramos) encontramos que la duración del experimento puede ser grande y que entre menor sea la cantidad de vapor de agua que entra al adsorbedor, mayor será el periodo experimental. También es reconocible que emplear una cantidad muy pequeña puede dejar de ser una cantidad representativa. Lo anterior nos llevó a elegir una masa de aproximadamente 3.5 gramos de zeolita.

Debido a que el sistema es de un diseño muy simplificado se encontró conveniente el siguiente procedimiento de operación:

La muestra de adsorbente con un peso inicial de 3.5 gramos se introduce a la mufla (Blue M Elec. Co., modelo M15A-2A) por un tiempo mínimo de 8 horas a una temperatura de 300°C. Una vez que se enfría la muestra, se saca del desecador y se pesa nuevamente. Se introduce dentro del adsorbedor, sellando ambos extremos. Inmediatamente se procede a empaquetar el adsorbente (empleando un martillo de goma con núcleo duro) golpeando con cierta energía para obligar a que se acomoden las partículas solidas lo más apretado posible, pero cuidando que no sea demasiado enérgico el golpeo para evitar que se atricione el adsorbente. Posteriormente se abre el extremo superior y se mete una mota de tela de acero inoxidable (para evitar que con el flujo se mueva la cama), se conecta el porta sensor y se ensambla al sistema manteniendo cerradas las válvulas VG3 y VA5. Una vez instalado el adsorbedor dentro del recipiente B₂ se procede a llenar con agua hasta tapar por completo adsorbedor y serpentín, procurando que la mayor parte del cuerpo del sensor también se encuentre sumergido. Previamente se habrá de estabilizar la temperatura del sistema de humidificación. Una vez que el sistema tiene las condiciones de temperatura deseadas, se procede a presurizar el sistema para comprobar que no existan fugas. El gas de presurización proviene del cilindro de depósito, TAG, y se encuentra seco al pasar por la columna desecadora, DCA. Las válvulas VG1, VG2 y VA3 se han cerrado anticipadamente y la válvula VA2 se va abriendo paulatinamente. Una vez totalmente abierta la válvula VA2 se procede a abrir en igual forma la válvula VA4 anticipando que la válvula VG3 este abierta. La presión de prueba son 2.5 Kg/cm² manométricos. En este punto cabe indicar que en las pruebas preliminares se encontró que la caída de presión a lo largo del adsorbedor empacado es despreciable o al menos no detectable con los manómetros empleados (Metron, rangos 0-2 y 0-7 Kg/cm²).

La calibración de los manómetros se realizó en la cámara de mezclas que tiene disponible el departamento de termodinámica de este instituto. En la tabla IV.2 se listan los resultados de la calibración y en base a los cuales se realizaron los cálculos que en un capítulo posterior se indican.

TABLA IV.2 Ajuste de los manómetros empleando el sistema de mezclas del departamento de termodinámica del IMP.

| Man. Ref. lb/in ² | Manómetro 2.5 lb/in ² | Man. Ref. lb/in ² | Manómetro 2.5 lb/in ² |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 10.05 | 10.0 | 5.6 | 4.0 |
| 20.00 | 20.0 | 9.6 | 8.0 |
| 30.15 | 30.0 | 13.7 | 12.0 |
| 40.25 | 40.0 | 17.6 | 16.0 |
| 50.50 | 50.0 | 21.6 | 20.0 |
| 60.70 | 60.0 | 25.6 | 24.0 |
| 70.85 | 70.0 | 29.5 | 28.0 |
| 80.60 | 80.0 | 27.6 | 26.0 |
| 90.25 | 90.0 | 24.6 | 22.0 |
| 100.00 | 100.0 | 19.6 | 18.0 |
| — | — | 15.6 | 14.0 |
| — | — | 11.6 | 10.0 |
| — | — | 7.5 | 6.0 |
| — | — | 3.4 | 2.0 |

La revisión de fugas en el sistema sumergido se consideró conveniente pues es visualmente más fácil detectar estos puntos de error por la presencia de burbujas de gas en los contornos de las uniones entre los diversos equipos del dispositivo experimental. Terminada la prueba de presurización se procede a desahogar el sistema abriendo paulatinamente la válvula VA5 y regulando la presión de la línea a un valor un poco mayor a la que se vaya a realizar el experimento. Cuando ya se estabilizó la presión se aísla la sección de adsorción cerrando las válvulas VA5 y VG3. Posteriormente se envía la corriente de gas hacia el sistema de hidratación y se emplea como desfogue y para calibrar el flujo a la válvula VA4. En base a algunas experiencias anteriores se conoce que un flujo de 50 cc/ 15 seg y en un periodo no mayor a 5 minutos, tanto la temperatura dentro de la columna como la saturación de la corriente gas están acordes con las temperaturas de sus respectivos sistemas de acondicionamiento. Finalmente se va abriendo la válvula VG3 y cerrando al mismo tiempo la válvula VG4. Una vez enlazada la sección de adsorción se procede a regular el flujo en el sistema de prueba, lo que toma un promedio de 5 minutos. A partir de este momento es cuando se comienza a registrar continuamente el flujo, la temperatura ambiente, la presión y la temperatura en los diversos equipos, así como la humedad del gas que sale del sistema de adsorción, a través de la indicación de la consola SYSTEM I. Dependiendo de la humedad relativa a la que se haga el experimento, el registro de los puntos de rocío deberá efectuarse cada 20 segundos a humedades relativas altas, o cada 20 minutos si la humedad relativa es baja.

Todos los registros de flujo, presión y temperatura que se obtuvieron durante las corridas experimentales habrán de vaciarse en la funcionalidad del comportamiento del sistema llamada curva de transmisión. Cada una de estas funciones de transmisión contiene en el área bajo su curva un punto de capacidad de adsorción al equilibrio. Las bases del tratamiento de las

curvas de transmisión y los puntos de las isotermas obtenidas se presentan en el siguiente capítulo.

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU TRATAMIENTO.

Antes de dar comienzo a la mecánica del tratamiento de los datos experimentales, se desea resaltar que las pruebas se llevaron a cabo a 19 y 25 C. La elección de estas temperaturas tiene las siguientes bases :

- Es típico encontrar reportadas las isotermas de adsorción de las diversas representatividades industriales de zeolitas 4A a 25°C. Para el caso de una comparación entre ellas (figura I.1) , resulta muy útil la información obtenida a esta temperatura.
- Dado que se tiene un límite de 20 C en la capacidad de monitoreo del sensor de humedad, se decidió obtener la isoterma de adsorción a 19 C con el fin de determinar el efecto de la temperatura.

V.1 Descripción del proceso experimental con ayuda de una Carta de Humedad.

Tratando de dar una explicación ilustrativa del proceso experimental se construyó una carta de humedad, tomando como base la información de una corrida experimental al azar. Dicha información se presenta en el apéndice C, de éste trabajo.

La humidificación, involucra la transferencia de materia entre una fase líquida y un gas que es insoluble (o casi insoluble) en la primera. Ya que la fase líquida es agua pura, no hay gradientes de concentración ni resistencia a la transferencia de masa dentro de la misma. En el uso común de la humidificación de una corriente de aire, por comodidad dentro de los cálculos, se habla de humedad en términos de unidades masa de vapor de agua por unidad en masa de aire libre de vapor. Dicha relación se puede considerar por tanto una relación másica. Esta relación

se puede obtener facilmente y se le denomina Humedad Absoluta, cuya definición es : "la masa de vapor acarreada por unidad de masa de aire libre de vapor".

Sea $\overline{P}_{\text{agua}}$ la presión parcial del vapor de agua en la corriente de aire, por tanto, la presión parcial del aire en dicha corriente será : $\overline{P}_{\text{aire}} = P_r - \overline{P}_{\text{agua}}$. Dividiendo la presión parcial del vapor de agua entre la presión parcial del aire se obtiene una relación molar.

$$R_{\text{agua/aire}} = \frac{\overline{P}_{\text{agua}}}{P_r - \overline{P}_{\text{agua}}} \quad (=) \quad \frac{\text{moles Agua}}{\text{moles Aire}} \quad \text{V.1}$$

Si se emplean los pesos moleculares del agua, M_{agua} , y del aire, M_{aire} , para transformar la relación molar a relación másica se obtiene como resultado la definición de humedad absoluta.

$$H_{\text{ABS}} = \frac{\overline{P}_{\text{agua}}}{P_r - \overline{P}_{\text{agua}}} \cdot (M_{\text{agua}}/M_{\text{aire}}) \quad \text{V.2}$$

Existen diversos tipos de cartas de humedad propuesta, sin embargo, las que toman como prototipo la propuesta por Grosvener [44] son tal vez las más populares debido a la gran cantidad de información que contienen estas, así como por la facilidad de su uso. Cabe mencionar que una de las suposiciones de las cartas de humedad, es que la mezcla gas-vapor sigue las leyes del gas ideal.

En coordenadas rectangulares, el eje de las ordenadas contiene (en el extremo izquierdo) los valores de la humedad absoluta, mientras que sobre el eje de las abscisas se tiene la temperatura. Cualquier punto dentro de estas cartas representa una mezcla aire-vapor de agua definida. La curva marcada con el 100%, corresponde a un aire saturado con vapor de agua, como una función de la temperatura del gas. Se conoce como Gas Saturado (aire saturado) a aquel gas en el cuál el vapor está en

equilibrio con su correspondiente fase líquida a la temperatura del líquido. En esta parte es menester dar la definición de Punto de Rocío, ya que dicho término se encuentra muy relacionado con el del gas saturado. El punto de rocío es la temperatura a la cuál la mezcla gas-vapor deberá enfriarse (a humedad absoluta constante) para que el gas se sature de vapor. El punto de rocío de una fase gas saturada es igual a la temperatura del gas.

Ahora bien, si se define como P_{agua} a la presión de vapor del agua, entonces de la ecuación V.2, se tiene que a la saturación $H = H_s$, de donde:

$$H_s = \frac{P_{agua}}{P_T - P_{agua}} \cdot (M_{agua}/M_{aire}) \quad V.3$$

El caso extremo a la curva marcada con el 100%, es la que representaría al 0%, que es lo mismo que si se tuviera gas completamente seco, correspondiendo, según la temperatura, al eje de las abscisas. Cualquier mezcla gas-vapor, que no se encuentra ni saturada ni seca, caerá en algún punto intermedio del intervalo del 100% y 0%, pudiéndosele representar con un porcentaje. A este porcentaje se le conoce como Porcentaje de Humedad, H_p , que por definición es la relación de la humedad absoluta real, H_{ABS} , a la humedad de saturación, H_s , a la temperatura del gas, en una base porcentual.

$$H_p = 100 \cdot \frac{H_{ABS}}{H_s} = 100 \cdot \frac{\frac{P_{agua}}{P_T - P_{agua}}}{\frac{P_{agua}}{P_T - P_{agua}}} = H_r \frac{P_T - P_{agua}}{P_T - P_{agua}}$$

V.4

donde;

$$H_r = \text{Humedad relativa} = 100 \cdot \frac{P_{agua}}{P_{agua}}$$

Para cuando en una operación de humidificación, el líquido alcanza una temperatura en estado estacionario, T_{EE} , a ésta temperatura se le denomina Temperatura de Saturación Adiabática. Si el contacto entre el gas y el líquido es lo suficientemente íntimo, para llevar al líquido y al gas de salida al equilibrio, el gas que sale de la cámara aislada estará saturado a la temperatura T_{EE} .

Un término que recuerda superficialmente a la temperatura de saturación adiabática, es la Temperatura de Bulbo Húmedo. Esta última es la temperatura en estado estacionario no en equilibrio alcanzada por una pequeña masa de líquido inmerso bajo condiciones adiabáticas a una corriente continua de gas. La masa del líquido es tan pequeña en comparación con la corriente de gas que el cambio en las propiedades termofísicas de ésta última es despreciable, confinándose el efecto del proceso exclusivamente a la pequeña masa líquida. Para las mezclas aire-agua, en particular, las dos temperaturas (de saturación adiabática y de bulbo húmedo) son cercanamente iguales. Por tanto es fortuito utilizar de manera generalizada dichos términos como análogos, ya que para otros sistemas que no sean aire-agua esta cercanía no es cierta [44].

Una vez aclarados los términos que se emplearán en la descripción sobre la carta de humedad, debemos hacer hincapié en la parte fundamental del dispositivo experimental utilizado para conocer la humedad absoluta de la corriente de aire.

Como se mencionó en el capítulo IV, se empleó un higrómetro Panamétrics para monitorear la humedad absoluta en distintos puntos del sistema experimental. Los registros obtenidos con este equipo son los puntos de rocío/escarcha que están relacionados con sus respectivos valores de presión de vapor del agua, que a su vez representa la presión parcial del vapor de agua en la corriente de aire. Las tablas utilizadas para este

propósito se encuentran en el apéndice C de éste trabajo. Estos datos se incluyeron dentro del programa de transformación de los registros experimentales a la curva de transmisión, empleandose el método de diferencias finitas para realizar las interpolaciones que fueran necesarias para dicho fin. Dichas tablas cubren un rango más amplio de puntos de rocío/escarcha que el que se encuentra contenido en el Manual del Ingeniero Químico [54].

Dentro de la figura IV.1, que es el diagrama de flujo del sistema experimental, se indican con número las diferentes etapas por las cuales pasa la corriente de aire.

En la figura V.1 se presenta la carta de humedad indicandose la secuencia de los puntos mostrados en la figura IV.1. A continuación se describe cada una de las mencionadas etapas.

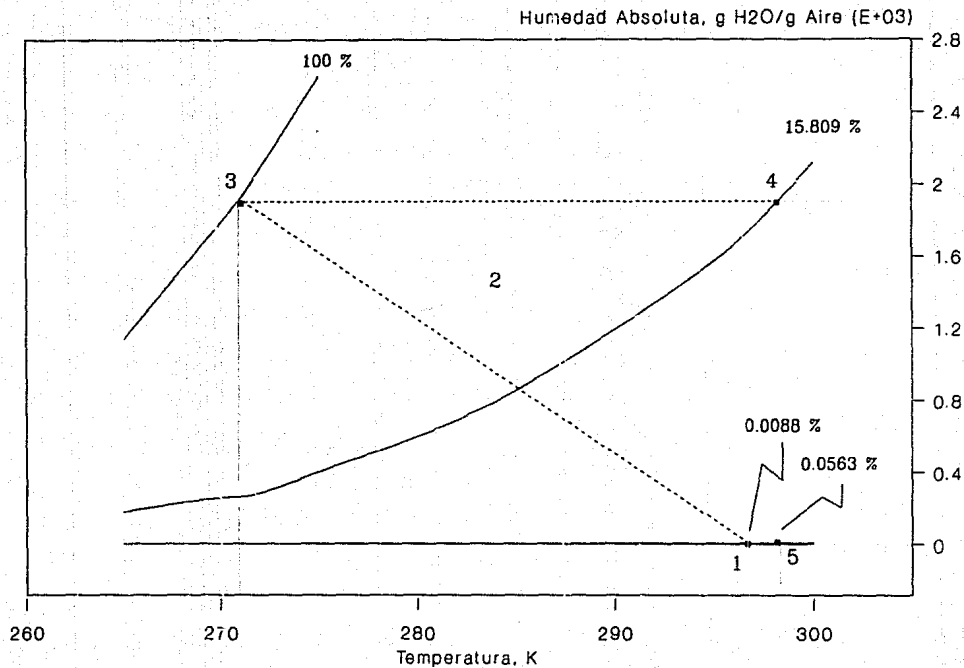


FIGURA V.1 Descripción del proceso experimental a través de la Carta de Humedad.

Punto (1): Representa a la corriente de aire casi seco que ha de humidificarse de forma controlada. La lectura del higrómetro dió un punto de rocío/escarcha de -70 C , siendo la temperatura ambiente promedio de 23.5 C , lo que corresponde a un porciento de humedad del 0.00878% .

Punto (2): Es la línea que une a los puntos (1) y (3). Dicha línea representa el proceso de humidificación adiabática, ya que el calor sensible que pierde la corriente de aire al humidificarse es igual al calor latente del agua que se encuentra dentro de la cámara de humidificación.

Punto (3): Para esta corrida en particular, la indicación del higrómetro fué de -2.1 C , temperatura a la cual se encontraba el baño de saturación, correspondiendo por tanto a la temperatura de saturación adiabática.

Punto (4): Simboliza el tránsito de la corriente de aire a humedad absoluta constante, es decir con un contenido de vapor de agua fijo, de las condiciones de la cámara de hidratación a la encontrada dentro de la cámara de adsorción. La temperatura en la cámara de saturación es para esta corrida en particular de 25 C . Por tanto el porcentaje de humedad de la corriente de aire a la entrada de la cámara de adsorción es de 15.809% .

Punto (5): Es el primer registro a la salida de la cámara de adsorción o registro al tiempo cero. Su valor de acuerdo a la indicación del higrómetro fué de -56 C , lo cuál corresponde a las condiciones de la cámara de adsorción a un 0.0563% de humedad.

Los valores de humedad absoluta calculados con las definiciones anteriores pueden transformarse a fracción mol. Lo anterior con el propósito de comparar ésta información con los valores obtenidos con el programa de cómputo que se empleó para ese fin.

Ahora bien la humedad absoluta a la entrada de la cama de adsorción es (punto 4, figura V.1):

$$H_E = 0.00189397 \frac{\text{g Agua}}{\text{g Aire}}$$

transformando a relación molar tenemos que :

$$\begin{aligned} R_E &= H_E \left(\frac{M_{\text{Aire}}}{M_{\text{Agua}}} \right) = : \\ &= 0.00189397 \frac{\text{g Agua}}{\text{g Aire}} \left(\frac{28.849 \frac{\text{g Aire}}{\text{mol Aire}}}{18.015 \frac{\text{g Agua}}{\text{mol Agua}}} \right) \\ &= 0.00303298 \frac{\text{mol Agua}}{\text{mol Aire}} \end{aligned}$$

entonces la fracción mol del vapor de agua dentro de la corriente de aire es :

$$Y_E = \frac{R_E}{1 + R_E} = \frac{0.00303298}{1.00303298} = 0.00302381$$

En forma análoga para el valor de humedad absoluta a la salida de la cámara de adsorción (punto 5, figura V.1):

$$H_S = 6.74947123E-06 \frac{\text{g Agua}}{\text{g Aire}}$$

$$R_S = 1.08085204E-05 \frac{\text{mol Agua}}{\text{mol Aire}}$$

$$Y_S = 0.00001081$$

Como puede observarse si se comparan estos valores con los de la muestra de cálculo del apéndice C, la aproximación es bastante satisfactoria.

A continuación se da la explicación del teórica del tratamiento de los registros experimentales para transformarlos a la curva de transmisión.

V.2 Transformación de los datos experimentales a la curva de transmisión.

La curva de transmisión se puede entender como la propagación del adsorbato a través de un lecho de adsorbente siguiendo un patrón consecuente al estado energético superficial y estructura porosa del sólido.

En la figura V.2 (a) se presenta el caso idealizado de esta función de transmisión cuando el fenómeno de adsorción no tuviera impedimento alguno y que el adsorbato fuera sorbido inmediatamente por el sólido. Este comportamiento podría suceder en la realidad siempre y cuando el sólido tuviera su área superficial completamente extendida y el medio ambiente estuviera totalmente saturado con adsorbato. Por otro lado, la figura V.2 (b) muestra un comportamiento ilustrativo de lo que sucede en la cama de adsorbente al transferirse el adsorbato hacia el cuerpo del sólido poroso.

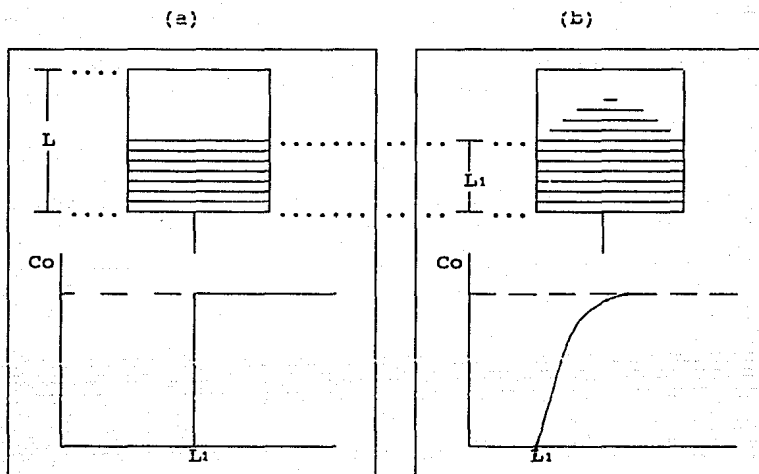


FIGURA V.2 (a) Caso idealizado de la función de transmisión.
(b) Caso real de la función de transmisión.

La aproximación a este último comportamiento, empleando el método experimental dinámico, se lograría cuando el flujo de gas fuera infinitesimal. Sin embargo, esto no es posible en la práctica porque para éllo se requeriría de un flujo laminar que muy probablemente, debido al grado de empaquetamiento del sólido en el adsorbedor, daría lugar a canalizaciones. En la búsqueda del flujo adecuado se recurrió a algunas fuentes bibliográficas [21] donde se empleó el mismo método experimental en la cual reportan que manejarón flujos en el rango de 250-500 cc/min (25 C y 1 atm). Por otro lado en pruebas preliminares se encontró que manejando un flujo de 235 cc/min se podía confiar una humedad constante y estable del gas acarreador.

La función de transmisión se siguió hasta alcanzar el tiempo de equilibrio, al cual el sensor de humedad indicaba que el efluente del adsorbedor tenía la hidratación de la corriente de la alimentación. La forma de la función de transmisión se muestra en la figura V.3.

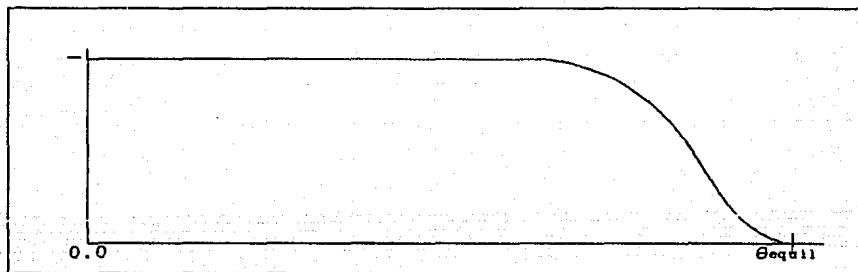


FIGURA V.3 Representación esquemática de la función de transmisión de agua.

Como puede distinguirse, la integración de la función de transmisión nos proporcionará el agua total adsorbida por una masa dada de adsorbente. Esta funcionalidad está constituida por las diferencias calculadas del agua total de saturación y la que lleva el efluente del adsorbedor. En forma descriptiva el procedimiento de tratamiento de datos se da a continuación. La muestra numérica se encuentra detallada en el apéndice C.

El cálculo del gasto másico de agua que entra al saturador se realizó transformando primeramente el gasto del registro de temperatura de rocío al tiempo de equilibrio a su valor real dentro del burbujómetro, ecuación IV.1, para posteriormente empleando la ecuación V.5 determinar su gasto dentro del saturador y finalmente empleando la densidad del gas conocer la masa total alimentada.

El gasto másico del agua en el efluente se calculó transformando el flujo promedio a su valor real dentro del burbujómetro empleando la ecuación IV.1 y transformando su correspondiente registro de temperatura de rocío a fracción mol y con la densidad calcular su gasto.

Debido a que la información de la temperatura de rocío-presión de vapor de agua esta restringida, se archivo en un banco de datos la información reportada [51] y se procedió a interpolar los datos de rocío de los registros experimentales. La interpolación se verificó empleando la técnica de diferencias divididas por las siguientes razones :

- No esta restringida en cuanto a un tamaño de espaciamiento rígido de los datos a alimentarse como otros métodos [10].
- Una vez creada la matriz de diferencias no es necesario estar realizando nuevamente el cálculo cuando se han de realizar gran cantidad de interpolaciones.

- Cuando sea necesario, es posible cambiar el grado del polinomio de interpolación, cuando dicho grado se desconoce de antemano.
- El metodo es simple y facilmente se puede programar.

La integración de la función de transmisión se efectuó empleando las formulas de cuadratura Gauss-Legendre. En forma resumida la aproximación de la integral se representa en la siguiente ecuación :

$$\int_b^a f(x) dx \quad \text{V.6}$$

donde ; $f(x)$ = Forma funcional real de la curva de transmisión.
 x = Tiempo de los registros.

y puede resolverse empleando algun polinomio de interpolación $P_n(x)$ e integrarse como sigue :

$$\int_b^a f(x) dx = \int_b^a P_n(x) dx + \int_b^a R_n(x) dx \quad \text{V.7}$$

donde; $P_n(x)$ = Polinomio de aproximación a $f(x)$ de grado n .
 $R_n(x)$ = Término de error de n -esimo grado del polinomio de interpolación.

Debido a que x_1 no está especificada puede emplearse la forma Lagrangiana de su polinomio de interpolación con puntos selectos espaciados arbitrariamente, junto con su término de error :

$$f(x) = P_n(x) + R_n(x) \quad \text{V.8}$$

La ecuación V.8 expresada en términos polinomiales es :

$$= \sum L_i(x) f(x_i) + \left[\prod_{i=0}^n (x - x_i) \right] \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}$$

donde;

V.9

$$L_i(x) = \prod_{j \neq i}^n \left(\frac{x - x_j}{x_i - x_j} \right) ; a < \xi < b$$

El intervalo de integración [a,b] puede mapearse al intervalo de aplicación de los polinomios de Legendre [-1,1] haciendo uso de una sencilla transformación de variables

$$z = \frac{2x - (a+b)}{b-a} \quad \text{V.10}$$

para; $-1 \leq z \leq 1$

Con lo anterior, se puede definir una función de transformación:

$$F(z) = f(x) = f\left(\frac{(b-a)z + (a+b)}{2}\right) \quad \text{V.11}$$

Por lo tanto la expresión V.4 puede expresarse de la siguiente manera :

$$F(z) = \sum_{i=0}^n L_i(z) F(z_i) + \left[\prod_{i=0}^n (z - z_i) \right] \frac{F^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}$$

V.12

donde;

$$L_i(z) = \prod_{j \neq i}^n \left(\frac{z - z_j}{z_i - z_j} \right) ; -1 < \xi < 1$$

Definiendo :

$$Q_n(z) = \frac{F^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} \quad \text{V.13}$$

Entonces (V.12) se transforma a :

$$F(z) = \sum_{l=0}^n L_l(z) F(z_l) + \left[\prod_{l=0}^n (z-z_l) \right] Q_n(z) \quad \text{V.14}$$

Expresando el análogo de (V.7) con el intervalo de interpolación de los polinómicos de Legendre se tiene la siguiente función :

$$\int_{-1}^{+1} F(z) dz = \int_{-1}^{+1} \sum_{l=0}^n L_l(z) F(z_l) dz + \int_{-1}^{+1} \left[\prod_{l=0}^n (z-z_l) \right] Q_n(z) dz \quad \text{V.15}$$

En base a las siguientes propiedades de los polinómicos ortogonales :

$$\int_a^b w(x) g_n(x) g_m(x) dx = 0 \quad n \neq m \quad \text{V.16a}$$

$$\int_a^b w(x) [g_n(x)]^2 dx = 0 \quad n = m \quad \text{V.16b}$$

se aprovecha para tratar el término de error :

$$\int_{-1}^{+1} \left[\prod_{l=0}^n (z-z_l) \right] Q_n(z) dz \quad \text{V.17}$$

Tanto la multiplicatoria encerrada en los corchetes cuadrados como $q_n(z)$ se pueden expandir en términos de polinomios de Legendre :

$$\begin{aligned} \prod_{i=0}^n (z-z_i) &= b_0 P_0(z) + b_1 P_1(z) + \dots + b_{n+1} P_{n+1}(z) \\ &= \sum_{i=0}^n b_i P_i(z) \end{aligned} \quad \text{V.18}$$

$$q_n(z) = C_0 P_0(z) + C_1 P_1(z) + \dots + C_n P_n(z) = \sum_{i=0}^n C_i P_i(z) \quad \text{V.19}$$

Entonces la integral (V.17) queda como sigue :

$$\int_{-1}^{+1} \left[\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i C_j P_i(z) P_j(z) + b_{n+1} \sum_{i=0}^n C_i P_i(z) P_{n+1}(z) \right] dz \quad \text{V.20}$$

De acuerdo con la ecuación (V.16) y de que la ecuación (V.20) puede expresarse como sigue :

$$b_i C_j \int_{-1}^{+1} P_i(z) P_j(z) dz \quad ; \quad i \neq j \quad \text{V.21}$$

las ecuaciones (V.21) desaparecen y por tanto el término de error puede escribirse como :

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} \left[\prod_{i=0}^n (z-z_i) \right] q_n(z) dz &= \int_{-1}^{+1} \sum_{i=0}^n b_i C_i \left[P_i(z) \right]^2 dz \\ &= \sum_{i=0}^n b_i C_i \int_{-1}^{+1} \left[P_i(z) \right]^2 dz \end{aligned} \quad \text{V.22}$$

Para hacer que la ecuación (V.22) desaparezca se recurre a la consideración de que $b_i = 0$, para $i = 1, n$; quedando sin especificar el término $b_{n+1} P_{n+1}(Z)$, pero de (V.18) se tiene:

$$\prod_{i=0}^n (Z-z_i) = b_{n+1} P_{n+1}(Z) \quad \text{V.23}$$

Los ceros del polinomio $P_{n+1}(Z)$ son los puntos selectos con los cuales la multiplicatoria será cero, por tanto :

$$\int_{-1}^{+1} F(z) dz \approx \sum_{i=0}^n w_i F(z_i) \quad \text{V.24}$$

Carnahan-Luther-Wilkes [10] en el empleo de sus algoritmos para comprobar la aplicabilidad de los mismos encontraron que la cuadratura Gauss-Legendre ofrece mejores resultados que al utilizar la técnica con otros polinómios ortogonales tales como los de Chebyshev.

La transformación de la ecuación (V.24), a nuestro sistema de coordenadas experimentales, se logra empleando el cambio de variable (V.10), de donde se tiene :

$$\int_{t_0}^{t_e} f(t) dt = \frac{t_e - t_0}{2} \sum_{i=0}^n w_i f\left(\frac{z_i(t_e - t_0) + (t_e + t_0)}{2}\right) \quad \text{V.25}$$

donde: $f(t)$ = Función de transmisión.

t = Tiempo.

t_0 = Tiempo inicial del experimento.

t_e = Tiempo final o de equilibrio del experimento.

w_i = Factor de ponderación de los polinómios de Legendre.

z_i = Punto selecto de los polinómios de Legendre.

n = Grado de polinomio de Legendre.

La elección del grado del polinomio, así como el programa de cómputo empleado para calcular la capacidad de equilibrio puntual se presentan en el apéndice D.

Los resultados de la evaluación de la capacidad de adsorción y sus correspondientes condiciones experimentales para cada isoterma se presentan en las tablas V.1 y V.2.

Como puede observarse de estas tablas, la técnica es aceptablemente confiable, ya que para cada caso en que se repitieron los experimentos a las mismas condiciones de humedad y temperatura los valores de la capacidad de adsorción son muy próximos. Para los casos de la isoterma a 19C la desviación estandar esta en el rango de $0.04 < \sigma < 0.4$ unidades, mientras que para la isoterma a 25C su fluctuación fué $0.005 < \sigma < 0.26$ unidades.

En la siguiente sección se llevará a cabo un análisis sobre estos resultados experimentales.

**TABLA EXPERIMENTAL DE IDENTIFICACION PARAMETRICA
ISOTERMAS DE ADSORCION**

**TABLA V.1 Parámetros experimentales de las curvas de transmisión
a la temperatura de 19 C.**

| M.MOLAR. gramos | DURACION Min. | CAPACIDAD gH ₂ O/gMM | HUM.REL. % | CAPACIDAD molH ₂ O/gMM | TEM.SAT. C | P.OP. Atm. | P.PAR. KPa. |
|--------------------|------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|---------------|----------------|
| 3.3900 | 846.0 | 24.66 | 100.0 | 0.013689 | 19.00 | 1.67 | 2.1969 |
| 3.3767 | 742.0 | 23.86 | 100.0 | 0.013245 | 19.00 | 1.67 | 2.1969 |
| 3.3500 | 701.0 | 22.18 | 77.1 | 0.012312 | 14.90 | 1.67 | 1.6941 |
| 3.2975 | 649.0 | 22.58 | 77.9 | 0.012534 | 15.00 | 1.70 | 1.7050 |
| 3.3615 | 742.0 | 22.33 | 77.6 | 0.012395 | 15.00 | 1.67 | 1.7050 |
| 3.4131 | 790.0 | 22.10 | 78.0 | 0.012268 | 15.00 | 1.67 | 1.7050 |
| 3.2821 | 1025.0 | 21.30 | 56.1 | 0.011823 | 10.04 | 1.67 | 1.2278 |
| 3.2786 | 1085.0 | 24.41 | 55.9 | 0.011551 | 10.00 | 1.67 | 1.2278 |
| 3.4662 | 1087.5 | 21.72 | 55.8 | 0.012057 | 10.05 | 1.70 | 1.2278 |
| 3.3980 | 1129.0 | 21.50 | 56.0 | 0.011546 | 10.00 | 1.67 | 1.2278 |
| 3.2540 | 1498.0 | 20.95 | 35.8 | 0.011274 | 3.51 | 1.67 | 0.7852 |
| 3.2717 | 1481.0 | 21.28 | 35.6 | 0.011812 | 3.51 | 1.67 | 0.7852 |
| 3.3548 | 3328.8 | 20.46 | 18.3 | 0.011357 | -5.03 | 1.67 | 0.4017 |
| 3.3747 | 3486.0 | 20.54 | 18.2 | 0.011402 | -5.03 | 1.70 | 0.4017 |
| 3.3028 | 4995.0 | 15.02 | 9.9 | 0.008337 | -12.06 | 1.70 | 0.2176 |
| 3.2575 | 4765.0 | 15.90 | 9.9 | 0.008826 | -12.06 | 1.70 | 0.2176 |
| 3.4424 | 5852.0 | 9.96 | 4.7 | 0.005529 | -20.34 | 1.67 | 0.0748 |

**TABLA EXPERIMENTAL DE IDENTIFICACION PARAMETRICA
ISOTERMAS DE ADSORCION**

**TABLA V.2 Parámetros experimentales de las curvas de transmisión
a la temperatura de 25 c.**

| M.MOLAR. gramos | DURACION Min. | CAPACIDAD gH ₂ O/gMM | HUM.REL. % | CAPACIDAD molH ₂ O/gMM | TEM.SAT. C | P.OP. Atm. | P.PAR. KPa. |
|---------------------------|-------------------------|---|----------------------|---|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 3.2442 | 673.0 | 19.83 | 69.4 | 0.011007 | 19.01 | 1.82 | 2.1969 |
| 3.4834 | 789.0 | 19.82 | 69.4 | 0.011002 | 19.00 | 1.81 | 2.1969 |
| 3.2252 | 808.0 | 19.79 | 53.9 | 0.010985 | 15.00 | 1.81 | 1.7050 |
| 3.3442 | 868.0 | 19.86 | 54.0 | 0.011024 | 15.04 | 1.81 | 1.7050 |
| 3.4030 | 1141.0 | 19.84 | 38.8 | 0.011013 | 10.05 | 1.81 | 1.2278 |
| 3.2573 | 1131.0 | 19.32 | 39.0 | 0.010724 | 10.08 | 1.80 | 1.2278 |
| 3.2419 | 2264.0 | 18.43 | 24.8 | 0.010211 | 3.50 | 1.80 | 0.8424 |
| 3.2550 | 2820.0 | 16.20 | 16.3 | 0.008975 | -2.10 | 1.81 | 0.5130 |
| 3.2450 | 3040.0 | 15.05 | 12.5 | 0.008338 | -5.20 | 1.80 | 0.3948 |
| 3.3525 | 4749.0 | 9.36 | 4.8 | 0.005197 | -16.00 | 1.81 | 0.1509 |

VI. ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para hacer un análisis sobre la información experimental obtenida, por comodidad dichos datos se encuentran graficados en la figura VI.1, y las tendencias de los mismos en la figura VI.2.

De las figuras VI.1 y VI.2 se puede distinguir que el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción es fuerte. Tomando como referencia la isoterma a 19 C, para presiones parciales dentro del rango de 0.34 a 0.9 KPa y mayores a 1.7 KPa el efecto es pronunciado, debido a que la disminución en su capacidad de adsorción es de aproximadamente un 10%, con tan solo una diferencia de 6 C. Lo anterior es una característica de las zeolitas desecantes [22,36].

De la figura VI.2 se puede observar de la curva A, isoterma a 19 C, una captación de vapor de agua al final de la misma. Esta inflexión o "coleo" al final de la isoterma ha sido asociada por algunos investigadores [26,62] con el llenado de adsorbato en las fracturas superficiales del sólido y los macroporos del adsorbente. El argumento que utilizan es que debido a las fuerzas potenciales involucradas, el adsorbato adquiere un estado muy similar al de su correspondiente fase líquida, dentro de dichos espacios. Esta suposición es factible para el sistema en estudio, en cuanto a que el vapor de agua es un gas fácilmente condensable y a que la probabilidad de que éste suceso ocurra aumenta con la disminución en la temperatura del sistema.

Por otro lado ambas isotermas presentan una planicie, la isoterma a 19 C en el rango de 0.4-1.7 KPa, mientras que la de 25 C a partir de la presión de 1.1 KPa. Este comportamiento, en el que el sólido ha alcanzado aparentemente un valor estable de vapor adsorbido se le identifica con el que presentan los adsorbentes preponderantemente microporosos, isoterma tipo I. Sin embargo, en la región diluida o presiones parciales bajas,

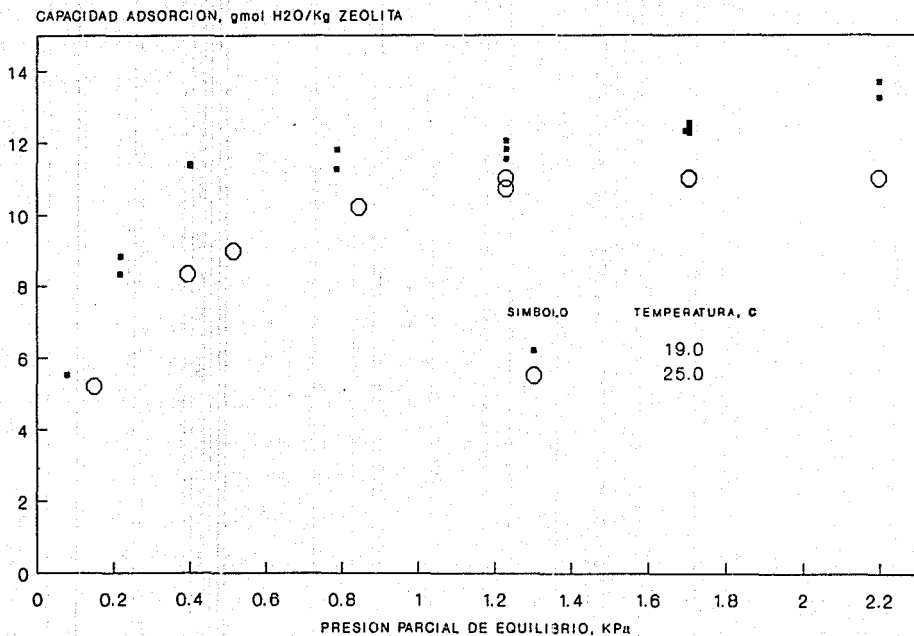


FIGURA VI.1 Isotermas de adsorción ex--
perimentales

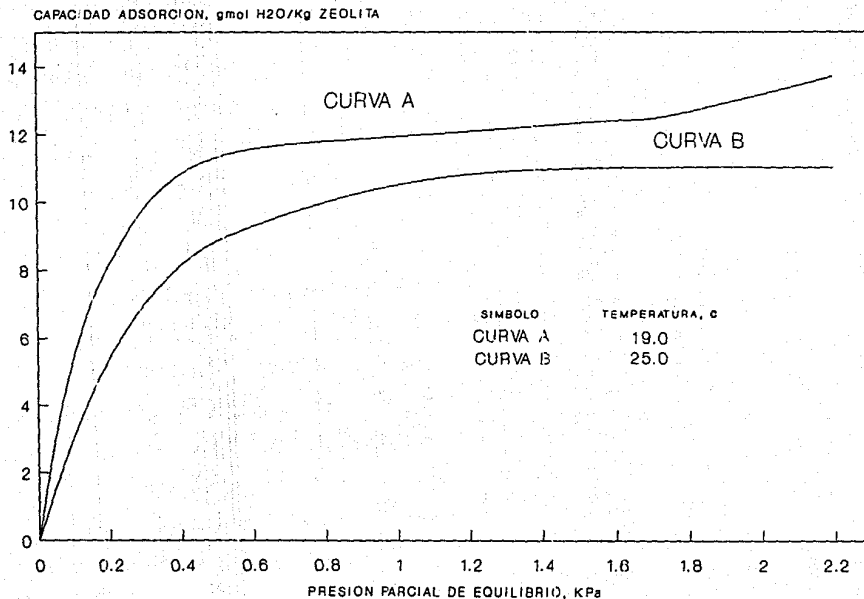


FIGURA VI.2 Comparación de las tendencias aproximadas de las isothermas de adsorción a 19 y 25 C.

ver figuras VI.1 y VI.2, el comportamiento del desecante DZ-1 da la impresión de un comportamiento funcional tipo II. Lo anterior es claro en cuanto a que la formación de la "rodilla" (que teóricamente representa la formación de la capa unimolecular dentro de las paredes de los poros del sólido), esta muy suavizada mientras que debería estar dada por un cambio abrupto en la región de presiones parciales bajas.

En base a las dos apreciaciones anteriores se puede inferir que la respuesta de la DZ-1 es con un comportamiento híbrido de las isotermas I y II. Según comenta Fair [20] es poco probable que un adsorbente industrial encaje plenamente dentro de una sola de estas representaciones estandar, lo cual concuerda con las observaciones anteriores.

Tratando de buscar una explicación del comportamiento anterior, se recurrió a utilizar los lineamientos teóricos del fenómeno físico en la isoterma Langmuir (tipo I) y la isoterma B.E.T. (tipo II).

VI.1 Respuesta de la información experimental con respecto a la isoterma Langmuir.

Para averiguar si el material DZ-1 es preponderantemente microporoso se recurre a graficar la información experimental en las coordenadas de la isoterma Langmuir en su forma lineal que es lo más práctico cuando se desea contrachecar ciertos aspectos del comportamiento adsorbativo de los sólidos. La transformación algebraica de la ecuación III.31 a su forma lineal se da en el siguiente capítulo. La graficación de (P/n) contra P , deberá dar una representación recta y lineal del acomodo de los datos.

Los datos de las isotermas a 25 y 19 C transformados al nuevo sistema de coordenadas se presentan en la tabla VI.1, y se

presentan en las graficados en las figuras VI.3 y VI.4, respectivamente, para tomar cuenta objetiva de los mismos.

TABLA VI.1 Datos experimentales transformados al sistema coordenado del tipo Langmuir.

| Isoterma a 25C | | Isoterma a 19C | |
|----------------|--------------|----------------|--------------|
| X | Y | X | Y |
| 0.219670D+01 | 0.199573D+03 | 0.219670D+01 | 0.160472D+03 |
| 0.219670D+01 | 0.199664D+03 | 0.219670D+01 | 0.165851D+03 |
| 0.170500D+01 | 0.155212D+03 | 0.169410D+01 | 0.137597D+03 |
| 0.170500D+01 | 0.154663D+03 | 0.170500D+01 | 0.136030D+03 |
| 0.122780D+01 | 0.111486D+03 | 0.170500D+01 | 0.137555D+03 |
| 0.122780D+01 | 0.114502D+03 | 0.170500D+01 | 0.138979D+03 |
| 0.842400D+00 | 0.824993D+02 | 0.122780D+01 | 0.103848D+03 |
| 0.513000D+00 | 0.571588D+02 | 0.122780D+01 | 0.106294D+03 |
| 0.394800D+00 | 0.473495D+02 | 0.122780D+01 | 0.101933D+03 |
| 0.150900D+00 | 0.290360D+02 | 0.122780D+01 | 0.106340D+03 |
| | | 0.785200D+00 | 0.696470D+02 |
| | | 0.785200D+00 | 0.664748D+02 |
| | | 0.401700D+00 | 0.353703D+02 |
| | | 0.401700D+00 | 0.352307D+02 |
| | | 0.217600D+00 | 0.261005D+02 |
| | | 0.217600D+00 | 0.246544D+02 |
| | | 0.748000D-01 | 0.135287D+02 |

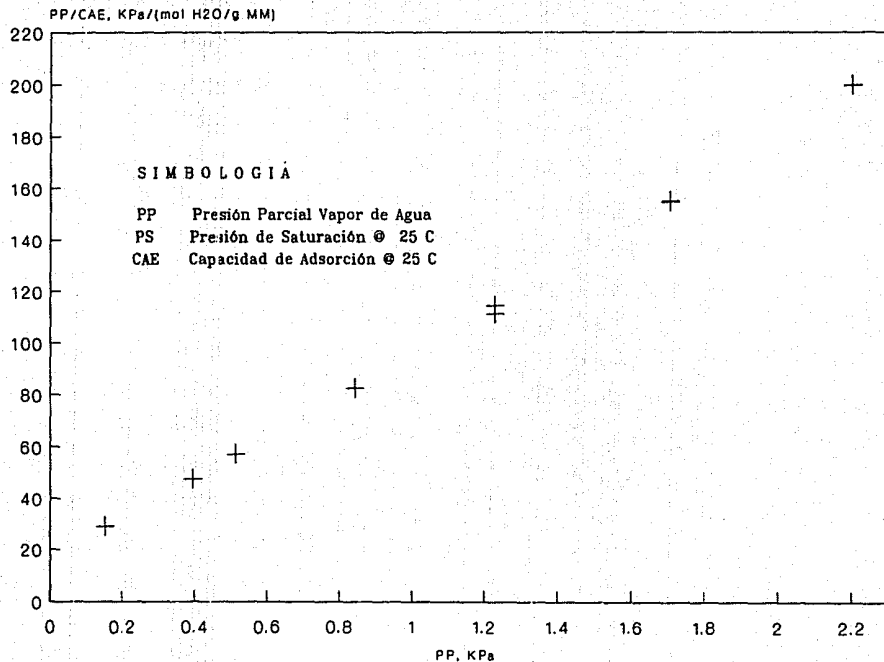


FIGURA VI.3 Representación lineal de -
la información experimental en coordena-
das Langmuir (25 C)

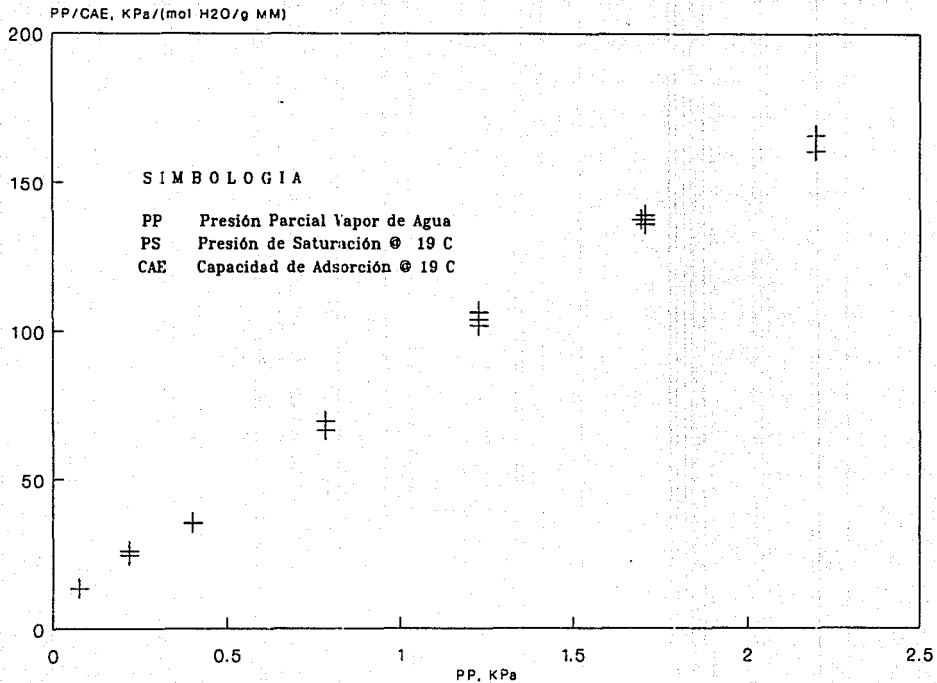


FIGURA VI.4 Representación lineal de -
la información experimental en coordena-
das Langmuir (19 C)

En las figuras VI.3 y VI.4 se nota que ambas isotermas presentan una tendencia bastante lineal; lo cual es un indicio de que el comportamiento del adsorbente DZ-1 corresponde al de un sólido marcadamente microporoso.

En la siguiente sección se hará una rebición similar pero empleando la isoterma B.E.T.

VI.2 Comportamiento de la información experimental respecto a las coordenadas de la isoterma B.E.T.

Como en el subcapítulo anterior, en la práctica para comparar la parte experimental contra los lineamientos teóricos de la isoterma B.E.T., se emplean las coordenadas lineales de la misma (la transformación de la ecuación III.26 se da en el siguiente capítulo). De acuerdo a la isoterma B.E.T., cuando el término $P/[n \cdot (P_0 - P)]$ es graficado contra (P/P_0) , la información experimental deberá adoptar la forma de una línea recta. En la tabla VI.2 se encuentran los datos experimentales transformados a las coordenadas B.E.T. Las figuras VI.5 y VI.6 son las gráficas de dichas coordenadas para la isoterma a 25 y 19C, respectivamente.

TABLA VI.2 Datos experimentales transformados al sistema
 coordenado del tipo B.E.T.

| Isoterma a 25C | | Isoterma a 19C | |
|----------------|--------------|----------------|--------------|
| X | Y | X | Y |
| 0.693578D+00 | 0.205639D+03 | 0.999909D+00 | 0.803184D+06 |
| 0.693578D+00 | 0.205733D+03 | 0.999909D+00 | 0.830108D+06 |
| 0.538330D+00 | 0.106149D+03 | 0.771132D+00 | 0.273663D+03 |
| 0.538330D+00 | 0.105774D+03 | 0.776094D+00 | 0.276540D+03 |
| 0.387661D+00 | 0.574850D+02 | 0.776094D+00 | 0.279641D+03 |
| 0.387661D+00 | 0.590397D+02 | 0.776094D+00 | 0.282536D+03 |
| 0.265976D+00 | 0.354866D+02 | 0.558878D+00 | 0.107160D+03 |
| 0.161973D+00 | 0.215352D+02 | 0.558878D+00 | 0.109683D+03 |
| 0.124653D+00 | 0.170789D+02 | 0.558878D+00 | 0.105080D+03 |
| 0.476446D-01 | 0.962636D+01 | 0.558878D+00 | 0.109731D+03 |
| | | 0.357413D+00 | 0.493355D+02 |
| | | 0.357413D+00 | 0.470885D+02 |
| | | 0.182849D+00 | 0.197027D+02 |
| | | 0.182849D+00 | 0.196249D+02 |
| | | 0.990487D-01 | 0.131867D+02 |
| | | 0.990487D-01 | 0.124561D+02 |
| | | 0.340480D-01 | 0.637513D+01 |

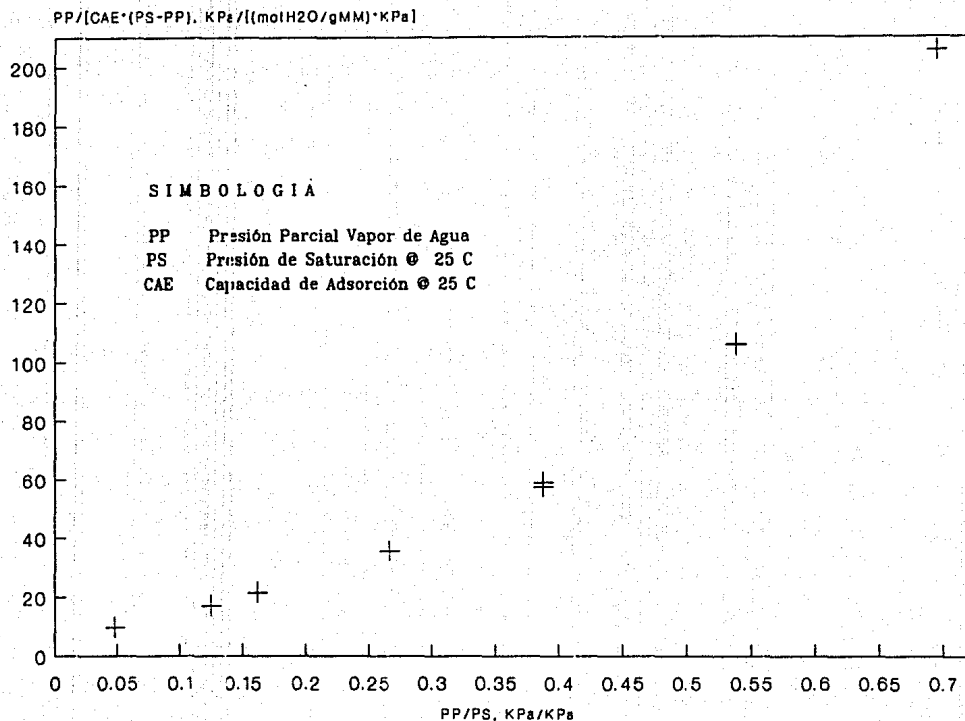


FIGURA VI.5 Representación lineal de -
 la información experimental en coordena-
 das B.E.T. (25 C)

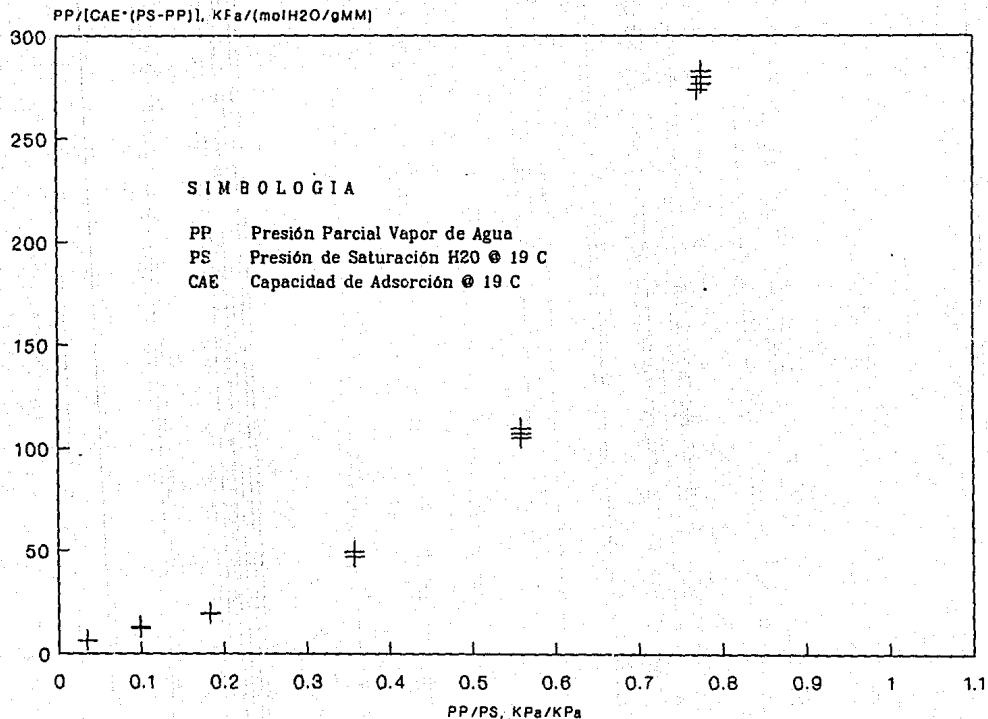


FIGURA VI.6 Representación lineal de -
 la información experimental en coordena-
 das B.E.T. (19 C)

De observar las figuras VI.5 y VI.6 se desprende que el comportamiento del sólido DZ-1 no se rige fundamentalmente por el llenado de poros con vapor de agua mediante el proceso multicapa. Sin embargo también es claro que en la región de presiones relativas bajas hay una tendencia lineal, que para la isoterma a 25 C, termina en las cercanías de un valor de presión relativa de 0.30, siendo de aproximadamente 0.23 para el caso de la isoterma a 19 C. Con lo anterior cabe la posibilidad de que el llenado de los microporos (debido al fuerte campo potencial que se traslapa entre las caras de dichos conductos), se da mediante el mecanismo multicapa limitado por el diámetro de los mismos, ya que se entiende que la apertura microporosa tiene como máximo una amplitud de 25 Å y teniendo en cuenta que el diámetro cinético de las moléculas de agua es de 2.65 Å. Es de aquí que la "rodilla" en la región de presiones relativas bajas este suavizada. Es también probable que por éste fenómeno la diferencia en la inflexión de la "rodilla" de la isoterma a 19 C sea más marcada que en la de 25 C, debido a que la adsorción de vapor de agua se favorece con la disminución de la temperatura ya que es un proceso altamente exotérmico.

Con el propósito de respaldar las suposiciones antes dichas, se muestra en la tabla VI.3 la información referente a las distribuciones del volumen y área de poro de los adsorbentes DZ-1 y el de marca comercial L.

TABLA VI.3 Propiedades superficiales de los adsorbentes zeolíticos DZ-1 y marca comercial L, tipo 4A.
 (Empleando N₂ en un equipo Digisorb 2600) [49]

| Adsorbente DZ-1 | | | Adsorbente marca L | | |
|---|-------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Diam.poro prom., Å | Vol.poro prom., Å | Area poro prom., m ² /gr | Diam.poro prom., Å | Vol.poro prom., Å | Area poro prom., m ² /gr |
| 1111.4 | 0.029580 | 1.065 | 1388.6 | 0.017906 | 0.516 |
| 654.7 | 0.014052 | 0.859 | 695.0 | 0.016090 | 0.926 |
| 488.5 | 0.009050 | 0.741 | 494.4 | 0.011359 | 0.919 |
| 396.4 | 0.007278 | 0.735 | 398.6 | 0.012995 | 1.304 |
| 312.2 | 0.012451 | 1.595 | 316.6 | 0.021559 | 2.724 |
| 261.9 | 0.005112 | 0.781 | 253.2 | 0.016501 | 2.607 |
| 217.4 | 0.011775 | 2.167 | 208.6 | 0.012647 | 2.426 |
| 163.3 | 0.009528 | 2.334 | 164.7 | 0.016096 | 3.910 |
| 107.4 | 0.012018 | 4.475 | 107.5 | 0.018249 | 6.789 |
| 57.2 | 0.007936 | 5.563 | 57.4 | 0.013413 | 9.341 |
| 23.2 | 0.003233 | 5.563 | 23.7 | 0.008290 | 13.985 |
| Area superficial m ² /gr zeolita | | Adsorbente DZ-1 | Adsorbente marca L | | |
| | | 17.3790 | 32.3542 | | |

De la anterior tabla se distingue que en la región microporosa (0-25 Å) el adsorbente marca L ofrece un área de exposición mayor en casi tres veces a la que muestra el desecante DZ-1, lo cual nos lleva a pensar que los argumentos del análisis dados con anterioridad son bastante factibles. Ello puede observarse con mejor apreciación si comparamos el comportamiento funcional de ambos adsorbentes, el cual se presenta en la figura VI.7, en ella se distingue la fuerte aportación en la capacidad de adsorción dentro de la región diluida teniendo como consecuencia una marcada inflexión de la "rodilla". Tomando en cuenta las curvas características de los cuatro desecantes mostrados en la mencionada figura se vienen a confirmar, que aún cuando la materia prima de ellos es la zeolita sodalítica sintética el grado de aglutamiento influye considerablemente en la capacidad de adsorción. Lo anterior es evidente con el adsorbente marca Z, puesto que su comportamiento se aproxima más al de la sílica gel que al de una isoterma tipo I (vease la figura II.1 de éste trabajo como referencia).

En el siguiente capítulo se presenta el tratamiento de los datos experimentales con los modelos clásicos Langmuir y B.E.T., así como también con el de la "Solución Hueca", para hacer de ellos herramientas de cálculo útiles, mediante el ajuste de sus parámetros con dicha información. Adicionalmente se comparará la confianza de sus respectivas predicciones.

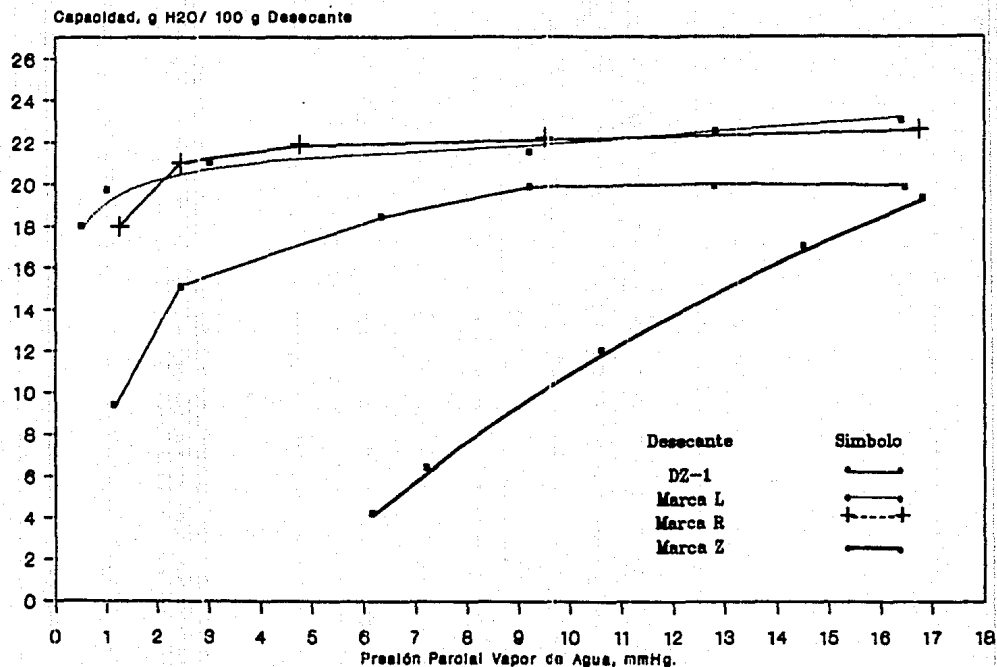


FIGURA VI.7 Comparación de la capacidad de equilibrio entre los desecantes DZ-1 y las marcas comerciales L,R,y Z (a 25°C)

Como se mencionó en alguna parte al principio de este trabajo, lo deseable en un modelo teórico es que incluya lo más posible dentro de sí, información esencial tanto del adsorbente como del adsorbato. Pero como ya se ha comentado, el estado actual de la teoría sigue siendo aún un campo fértil para la investigación, quedando los modelos de hoy en día, según opinión de algunos autores [20,26], como meras aproximaciones del fenómeno real.

Por tanto el objetivo de éste capítulo es utilizar las expresiones matemáticas surgidas de las teorías más empleadas, para transformarlas en una herramienta de cálculo útil para los propósitos ingenieriles del diseño u optimización del proceso que en un futuro inmediato emplee al desecante DZ-1.

Aún cuando el significado físico de los coeficientes teóricos que conforman las expresiones matemáticas de los modelos se llega a perder durante proceso del ajuste de los mismos a la información experimental, es fundamental que dichos coeficientes sean lo más aproximado a la realidad para lograr con ello que las predicciones de las ecuaciones obtenidas sean extensibles a otras regiones de temperatura y presión y aun más allá. Es decir, a sistemas multicomponentes que son lo más comunes de encontrar en las corrientes de proceso.

En la siguiente sección se presenta el comportamiento que muestran las ecuaciones clásicas de Langmuir y B.E.T., así como el modelo propuesto por Cochran-Kabel-Danner [12,13], del que se han dado referencias en el capítulo III y en el complemento teórico del apéndice A de éste trabajo.

VII.1 La isoterma Tipo I (Langmuir) : Algo un tanto olvidado.

Las isotermas tipo I, aunque vienen a ser menos comunes que las del tipo II o IV, frecuentemente se les encuentra. Las primeras noticias de ellas se encontraron cuando se utilizaba como adsorbente al carbón, y por un tiempo se pensó que estaban restringidas a este sólido. Con el paso del tiempo se encontró que este comportamiento también se presenta en otros adsorbentes tales como la sílica o la gel de óxido estañoso, cuando son preparados adecuadamente, así como en diversas zeolitas sintéticas [26].

En el caso más simple de adsorción en sólidos microporosos, nos lleva a una isoterma tipo I, y esta por acuerdo es aproximada por conveniencia a los lineamientos "clásicos" de la isoterma de Langmuir.

De acuerdo con algunos investigadores [26,62,74] el incremento en el campo potencial, debido al traslape de los campos generados por las paredes de los conducto microporosos de un sólido, será tan grande que tendrá como consecuencia, aún a presiones relativas bajas, un llenado de poros, empacados en tal grado como lo estarían en su estado condensado.

La interpretación clásica de la isoterma tipo I proviene de las suposiciones de que la capa adsorbida sobre las paredes del sólido tienen solamente el espesor de una molécula de adsorbato y que la planicie o "plateau" de la isoterma corresponde a que se ha completado esta monocapa. Con ello se ha asumido que aplica el mecanismo de evaporación-condensación del adsorbato. Este mecanismo fué razonado por Langmuir para aplicarlo a la adsorción sobre superficies expuestas de piezas de mica o a un filamento de tungsteno, el cual es libremente expuesto a la fase gas. El modelo de langmuir tacitamente supone, que el potencial de adsorción es el mismo a todo lo largo de la superficie.

Bajo los lineamientos del surgimiento del modelo Langmuir, por tanto, puede inferirse que su extensión a adsorbentes microporosos representa una extrapolación muy grande, desde el punto de vista teórico [26], especialmente cuando los canales pudieran tener diámetros de varios cientos o miles en relación al diámetro de la molécula adsorbida. Las irregularidades en los canales complicarán aún más el esquema energético produciendo una variación extensa de la sobreposición de los campos potenciales, de un lugar a otro a lo largo de los canales porosos.

La ecuación (III.31) es la forma más conocida del modelo de Langmuir, sin embargo, para ajustar dicha ecuación a los datos experimentales su expresión lineal es la herramienta más útil. Se puede llegar fácilmente a ésta última mediante la siguiente manipulación algebraica:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{B \cdot P}{1 + B \cdot P}$$

$$1 + B \cdot P = \frac{B \cdot P}{\frac{n}{n_m}}$$

$$\frac{1 + B \cdot P}{B} = (P/n) \cdot n_m$$

$$\frac{1 + B \cdot P}{B \cdot n_m} = P/n$$

o

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{B \cdot n_m} + \frac{P}{n_m}$$

VII.1

La graficación de (P/n) contra P deberá dar una línea recta con una pendiente $(1/n_m)$. Los resultados de la regresión de la ecuación VII.1 para las isotermas a 25 y 19 C se dan en la tabla VII.1 junto con las predicciones del modelo ajustado.

TABLA VII.1 Datos experimentales transformados a las coordenadas Langmuir y la predicción de los mismos con la ecuación VII.1 ajustada.

| Isoterma a 25 C | | | Isoterma a 19 C | | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| X | Y | Yc | X | Y | Yc |
| .2196D+01 | .1995D+03 | .1970D+03 | .2196D+01 | .1604D+03 | .1712D+03 |
| .2196D+01 | .1996D+03 | .1970D+03 | .2196D+01 | .1658D+03 | .1712D+03 |
| .1705D+01 | .1552D+03 | .1559D+03 | .1694D+01 | .1375D+03 | .1343D+03 |
| .1705D+01 | .1546D+03 | .1559D+03 | .1705D+01 | .1360D+03 | .1351D+03 |
| .1227D+01 | .1114D+03 | .1161D+03 | .1705D+01 | .1375D+03 | .1351D+03 |
| .1227D+01 | .1145D+03 | .1161D+03 | .1705D+01 | .1389D+03 | .1351D+03 |
| .8424D+00 | .8249D+02 | .8388D+02 | .1227D+01 | .1038D+03 | .1001D+03 |
| .5130D+00 | .5715D+02 | .5635D+02 | .1227D+01 | .1062D+03 | .1001D+03 |
| .3948D+00 | .4734D+02 | .4648D+02 | .1227D+01 | .1018D+03 | .1001D+02 |
| .1509D+00 | .2903D+02 | .2609D+02 | .1227D+01 | .1063D+03 | .1001D+03 |
| | | | .7852D+00 | .6964D+02 | .6774D+02 |
| | | | .7852D+00 | .6447D+02 | .6774D+02 |
| | | | .4017D+00 | .3537D+02 | .3962D+02 |
| | | | .4017D+00 | .3523D+02 | .3962D+02 |
| | | | .2176D+00 | .2610D+02 | .2612D+02 |
| | | | .2176D+00 | .2465D+02 | .2612D+02 |
| | | | .7480D-01 | .1352D+02 | .1565D+02 |

Las figuras VII.1 y VII.2 presentan los datos experimentales a 25 y 19 C, respectivamente, dados en las coordenadas de la expresión VII.1, al tiempo que incluyen los resultados de las predicciones obtenidas de la expresiones lineales del modelo que se dan a continuación. El programa de cómputo que se empleó para la regresión se incluye en el apéndice E.

Isoterma a 25 C

$$Y = 0.134840D+02 + 0.835769D+02 * X$$

Isoterma a 19 C

$$Y = 0.101665D+02 + 0.733242D+02 * X$$

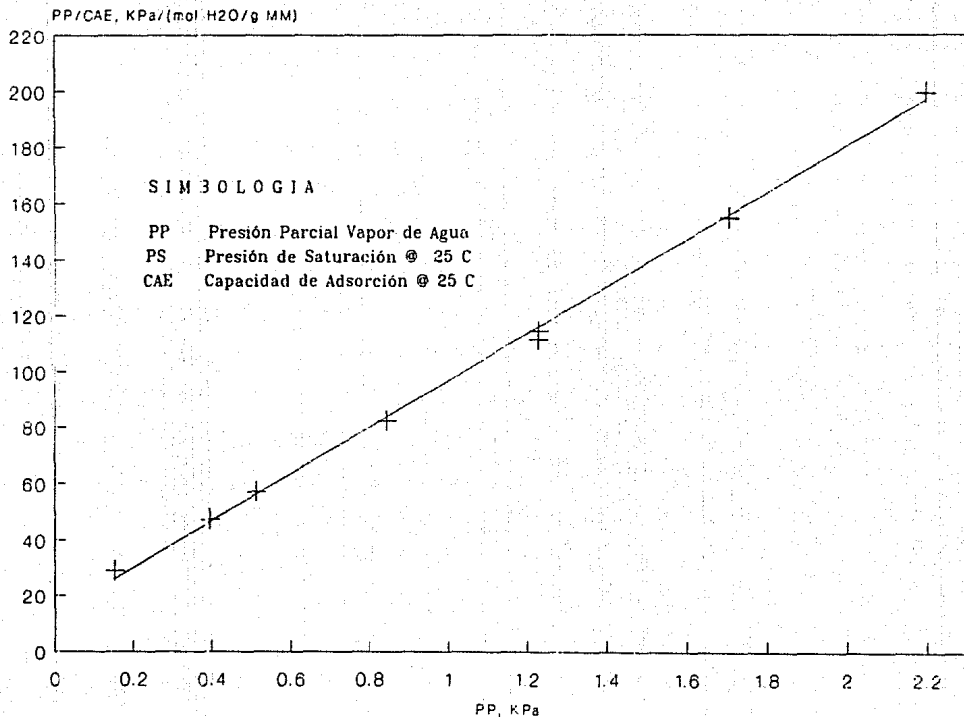


FIGURA VII.1 Representación lineal de -
información experimental y predicciones
del modelo Langmuir (25 C)

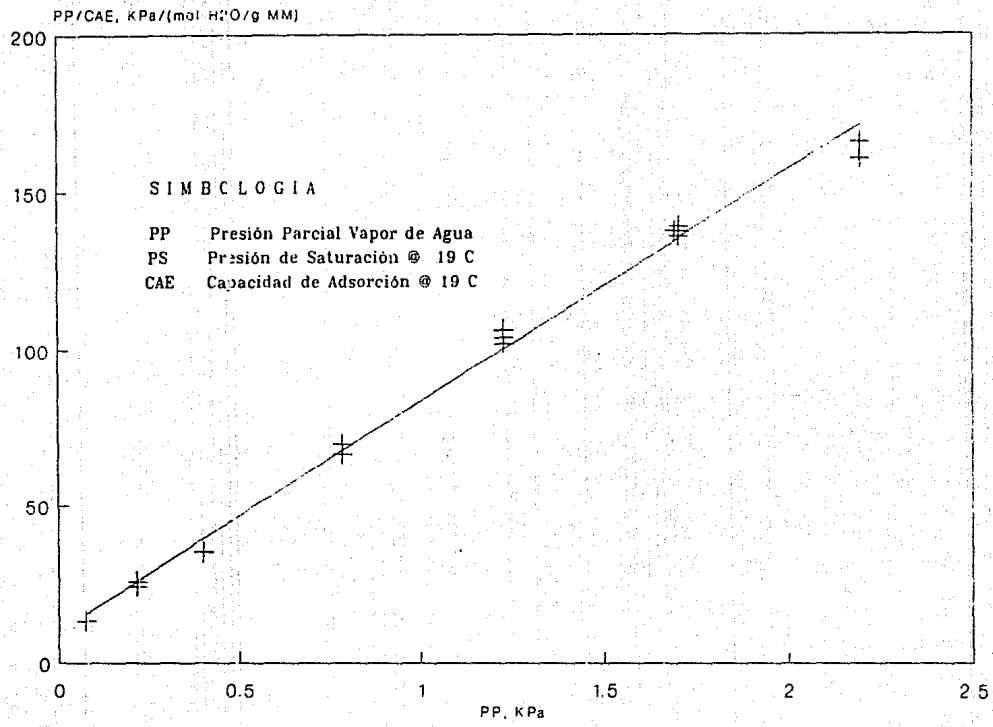


FIGURA VII.2 Representación lineal de -
información experimental y predicciones
del modelo Langmuir (19 C)

Como puede observarse las predicciones presentadas en este sistema de coordenadas es bastante aceptable, al final del capítulo se harán las comparaciones con los otros dos modelos.

A continuación se muestra el tratamiento análogo para el modelo B.E.T.

VII.2 La isoterma Tipo II (B.E.T.).

Como ya se explicó en el capítulo III de éste trabajo, Brunauer, Emmett y Teller, se encontraron de acuerdo con sus razonamientos, amén de lo que les arrojaba su trabajo experimental (llevado a cabo sobre superficies totalmente expuestas a la acción del adsorbato) que su modelo, ecuación (III.26), no era lo suficientemente sólido ya que sugiere la formación multicapa infinita cuando el adsorbato se encuentra en su punto de saturación. Debido a lo anterior propusieron una modificación, la ecuación (III.27). Sin embargo, en la práctica para comparar la parte experimental contra el modelo B.E.T. se acostumbra emplear la ecuación (III.26), en su forma lineal, a la cual se puede llegar algebraicamente de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} (n/n_m) &= C*(P/P_o) / \{ (1-P/P_o) * [1+(C-1)*P/P_o] \} \\ n*(1-P/P_o)/n_m &= C*(P/P_o) / [1+(C-1)*(P/P_o)] * (P_o/P_o) \\ P_o*n*(1-P/P_o)/n_m &= C*(P/P_o) / [1+(C-1)*(P/P_o)] * P_o \\ n*(P_o-P)/n_m &= C*P / [1+(C-1)*(P/P_o)] \\ [1+(C-1)*(P/P_o)] / (C*n_m) &= P / [n*(P_o-P)] \end{aligned}$$

o

$$\frac{P}{n*(P_o-P)} = \frac{1}{C*n_m} + \frac{(C-1)}{C*n_m} * \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

VII.2

De acuerdo con la ecuación B.E.T. estandar rearmada, cuando el término $P/[n*(P_o-P)]$ es graficado contra (P/P_o) , la información experimental deberá ser una línea recta con una pendiente $m = (C-1)/(C*n_m)$ y una intercepción, $b = 1/(C*n_m)$. La solución simultánea de las ecuaciones de la pendiente e intercepción nos producirá los valores de n_m y C .

$$n_m = 1/(m+b)$$

y
$$C = 1 + m/b$$

Los resultados de la regresión de la información experimental con la ecuación VII.2 para las dos isotermas se encuentran en la tabla VII.2, junto con los valores de las predicciones.

TABLA VII.2 Datos experimentales transformados a las coordenadas B.E.T. y la predicción de los mismos con la ecuación VII.2 ajustada.

| Isoterma a 25 C | | | Isoterma a 19 C | | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| X | Y | Yc | X | Y | Yc |
| .6935D+00 | .2056D+03 | .8581D+02 | .9999D+00 | .8031D+06 | .9145D+02 |
| .6935D+00 | .2057D+03 | .8581D+02 | .9999D+00 | .8301D+06 | .9145D+02 |
| .5383D+00 | .1061D+03 | .6728D+02 | .7711D+00 | .2736D+03 | .7139D+02 |
| .5383D+00 | .1057D+03 | .6728D+02 | .7760D+00 | .2765D+03 | .7183D+02 |
| .3876D+00 | .5748D+02 | .4929D+02 | .7760D+00 | .2796D+03 | .7183D+02 |
| .3876D+00 | .5903D+02 | .4929D+02 | .7760D+00 | .2825D+03 | .7183D+02 |
| .2659D+00 | .3548D+02 | .4276D+02 | .5588D+00 | .1071D+03 | .5278D+02 |
| .1619D+00 | .2152D+02 | .2235D+02 | .5588D+00 | .1096D+03 | .5278D+02 |
| .1246D+00 | .1707D+02 | .1789D+02 | .5588D+00 | .1050D+03 | .5278D+02 |
| .4764D-01 | .9626D+01 | .8705D+01 | .5588D+00 | .1097D+03 | .5278D+02 |
| | | | .3574D+00 | .4933D+02 | .3512D+02 |
| | | | .3574D+00 | .4708D+02 | .3512D+02 |
| | | | .1828D+00 | .1970D+02 | .1981D+02 |
| | | | .1828D+00 | .1962D+02 | .1981D+02 |
| | | | .9904D-01 | .1318D+02 | .1247D+02 |
| | | | .9904D-01 | .1245D+02 | .1247D+02 |
| | | | .3404D-01 | .6375D+01 | .6770D+01 |

Las figuras VII.3 y VII.4 presentan los datos experimentales a 25 y 19 C, respectivamente, dados en las coordenadas de la expresión VII.2, al tiempo que incluyen los resultados de las predicciones obtenidas de la expresiones lineales del modelo que se dan a continuación. El programa de cómputo que se empleó para la regresión se incluye en el apéndice E.

Isoterma a 25 C

$$Y = 0.301838D+01 + 0.119374D+03 \cdot X$$

Isoterma a 19 C

$$Y = 0.378574D+01 + 0.876768D+02 \cdot X$$

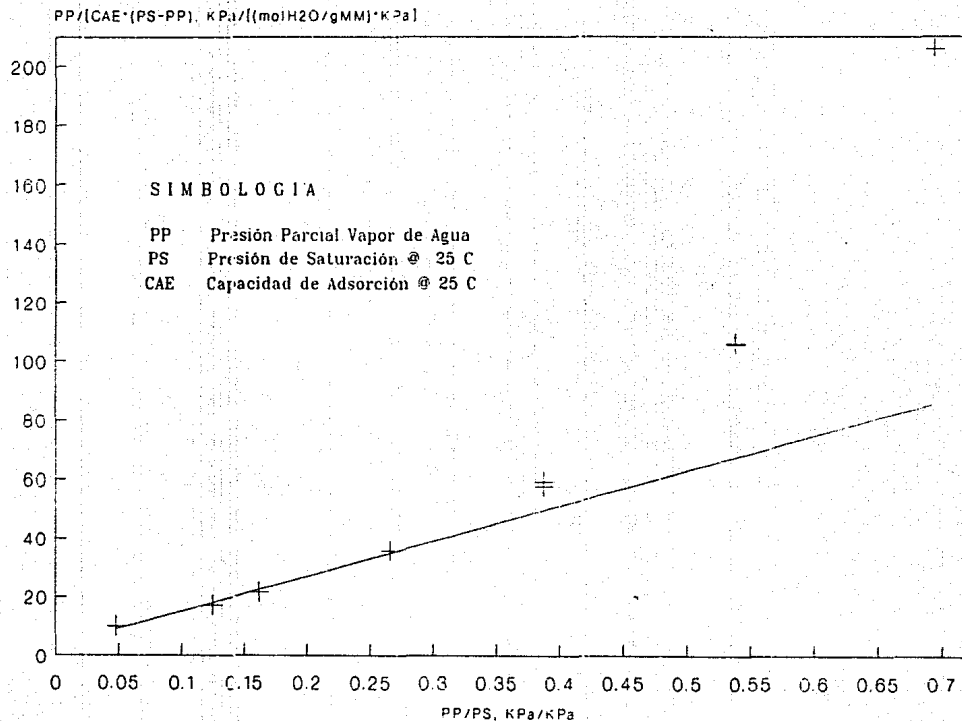


FIGURA VII.3 Representación lineal de información experimental y predicciones del modelo B.E.T. (25 C)

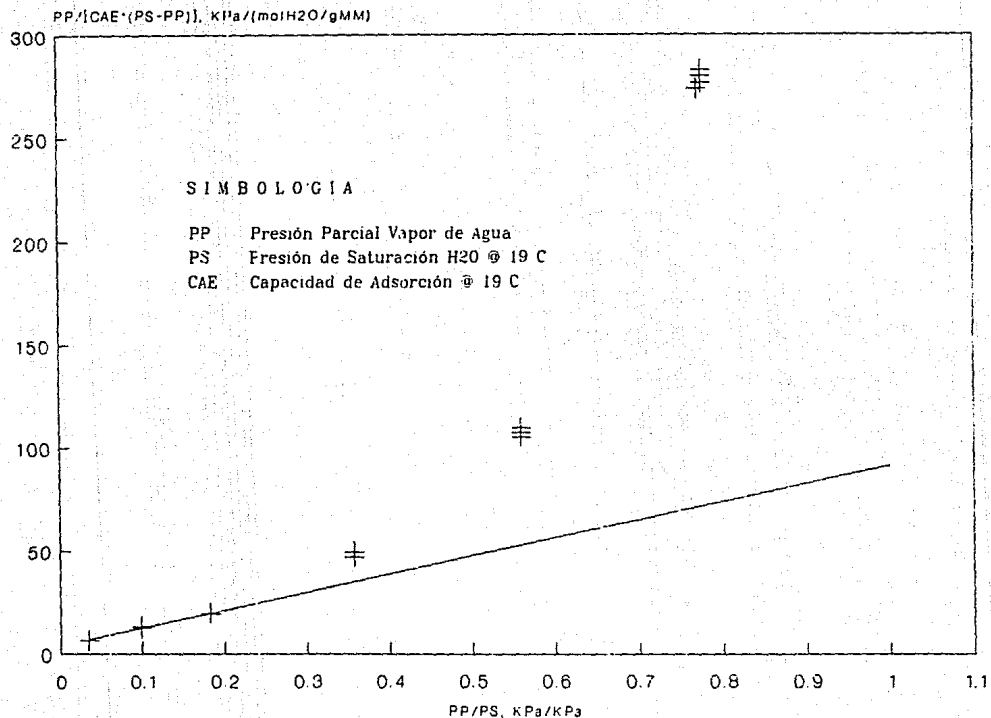


FIGURA VII.4 Representación lineal de información experimental y predicciones del modelo B.E.T. (19 C)

Como ya se habia advertido en las figuras de la isoterma B.E.T. en el capítulo anterior la región lineal se presenta al comienzo de la isoterma, por lo cual sobre dicha región fué donde se realizaron los cálculos, de ahí la discrepancia de los datos a partir de presiones relativas medias a altas.

Sus predicciones y comparaciones se dejan a discusión al final de éste capítulo.

En la siguiente sección se presenta el ajuste de los parámetros del modelo de la "Solución Hueca—Flory-Huggins".

VII.3 Tratamiento paramétrico del modelo de la "Solución Huaca-Flory-Huggins" y su respuesta.

En base al potencial predictor que de acuerdo a los reportes encontrados en la literatura ha demostrado poseer el modelo propuesto por Cochran-Kabel-Danner para reproducir a los sistemas multicomponentes a partir de la información experimental de las respectivas isotermas de componente puro, se planeó un algoritmo de cómputo para ajustar sus parámetros a la información experimental obtenida para el sistema vapor de agua-zeolita DZ-1.

El algoritmo de cálculo tiene como principio estadístico el del valor mínimo del cuadrado de las diferencias entre el valor experimental y su correspondiente valor calculado.

$$\phi = \sum_{i=1}^N [Y_i - \hat{Y}_i]^2 = \text{MINIMO} \quad \text{VII.3}$$

donde; ϕ = Valor estadístico mínimo del cuadrado de las diferencias entre el valor experimental y calculado.

Y_i = Predicción del valor del i-esimo dato.

\hat{Y}_i = Valor experimental del i-esimo dato.

N = Número de observaciones experimentales.

Debido a que el modelo SH-FH es una ecuación algebraica no lineal el criterio estadístico se debe adecuar con una técnica de suavizamiento. Tal vez el método de búsqueda del valor mínimo de la función no lineal del tipo (VII.3) que ha producido mejores resultados sea el propuesto por Marquardt [42], al que posteriormente Levenberg incluyó una modificación [43]. Al método de suavizamiento se le conoce actualmente como Marquart-Levenberg y se encuentra disponible en una versión optimizada en la paquetería estadística de la computadora VAX750 que se dispone. Empleando los archivos de la técnica

Marquardt-Levenverg se diseñó un algoritmo de cómputo para ajustar los parámetros del modelo de la "Solución Hueca" en su versión en la cual se incluyen los efectos de la temperatura, en base a la opinión de que es más recomendable utilizar las ecuaciones (III.51), (III.73), (III.81) y (III.82) cuando se dispone de la información experimental a diferentes temperaturas [13]. Una descripción del método Marquardt-Levenberg más extensa así como el programa de cómputo utilizado se presenta en el apéndice E de este trabajo.

La búsqueda paramétrica se inició bajo los conceptos de la significancia teórica de dichos parámetros. En la tabla VII.3 que se presenta a continuación y en base a los datos de la figura VII.5, se dan los estimados supuestos para comenzar los cálculos.

TABLA VII.3 Estimados de los parámetros $n_1^{s\infty}$ y b_1 del modelo VS-FH obtenidos de la figura VII.5, para las dos isotermas experimentales.

| Temperatura C | $n_1^{s\infty}$ Kmol H ₂ O/Kg zeolita | b_1 Kmol H ₂ O/KPa | Observaciones sobre b_1 |
|------------------|---|------------------------------------|------------------------------|
| 19.0 | 0.13689 E-01 | 0.73917 E-01 0.49250 E-01 | Ultimo punto Promedio |
| 25.0 | 0.11007 E-01 | 0.34440 E-01 0.25500 E-01 | Ultimo punto Promedio |

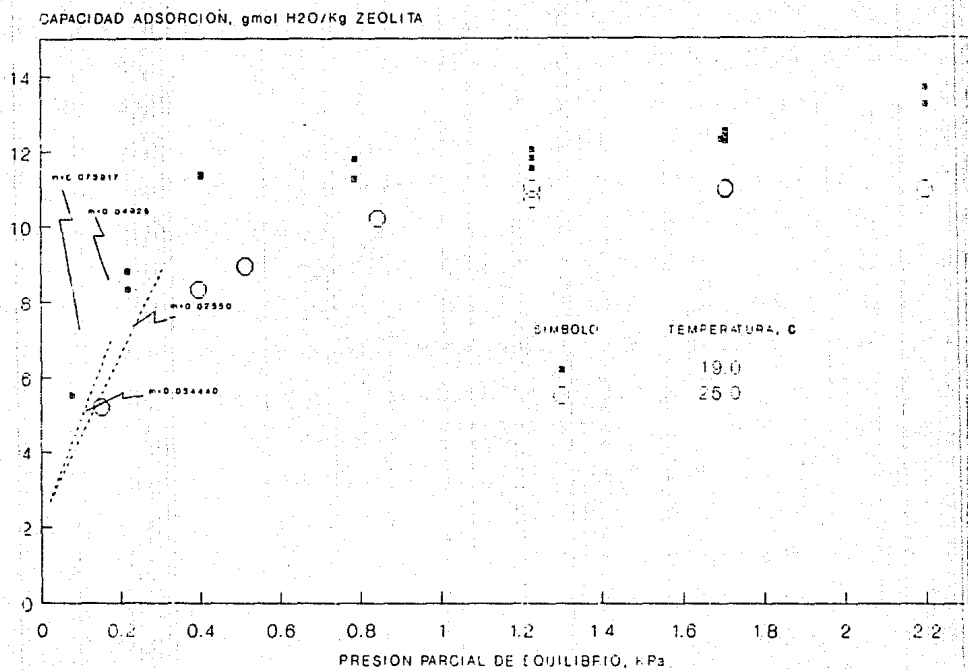


FIGURA VII.5 Isotermas de adsorción -
experimentales y estimados gráficos del
parámetro b1.

Después de sucesivos intentos (ver apéndice E) las mejores predicciones que se obtuvieron así como los parámetros empleados se presentan en las tablas VII.4 y VII.5 para la isoterma a 25 y 19 C, respectivamente.

Una mejor observación de las diferencias entre la información experimental con los resultados de las predicciones puede distinguirse en las figuras VII.6 y VII.7, para las isotermas respectivas.

TABLA VII.4 Resumen de resultados del ajuste de los parámetros del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando se incluye el efecto de la temperatura. Isotherma de adsorción a 25 C (5 parámetros).

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | EN1E ⁽¹⁾ | EN1C ⁽²⁾ |
|------|---------|--------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.132037D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.132037D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.121350D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.121350D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.108568D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.108568D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.953816D-02 |
| 8 | 292.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.802996D-02 |
| 9 | 292.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.732966D-02 |
| 10 | 292.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.523105D-02 |

NOTA : (1) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Experimental.
 (2) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Calculado.

PARAMETROS AJUSTADOS :

(Ver significado en Tabla E.1, Apéndice E)

| EST. | X |
|------|--------------|
| 1 | 0.300000D-01 |
| 2 | 0.100000D-03 |
| 3 | 0.700000D-02 |
| 4 | -.130000D+08 |
| 5 | 0.250000D+03 |

TABLA VII.5 Resumen de resultados del ajuste de los parámetros del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando se incluye el efecto de la temperatura. Isoterma de adsorción a 19 C (5 parámetros).

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | EN1E ⁽¹⁾ | EN1C ⁽²⁾ |
|------|---------|--------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.136785D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.136785D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.125536D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.125805D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.125805D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.125805D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.112627D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.112627D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.112627D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.112627D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.966205D-02 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.966205D-02 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.765687D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.765687D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.617898D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.617898D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.423366D-02 |

NOTA : (1) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Experimental.
 (2) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Calculado.

PARAMETROS AJUSTADOS :

(Ver significado en Tabla E.1, Apéndice E) @

| EST. | X |
|------|--------------|
| 1 | 0.300000D-01 |
| 2 | 0.100000D-03 |
| 3 | 0.700000D-02 |
| 4 | -.130000D+08 |
| 5 | 0.250000D+03 |

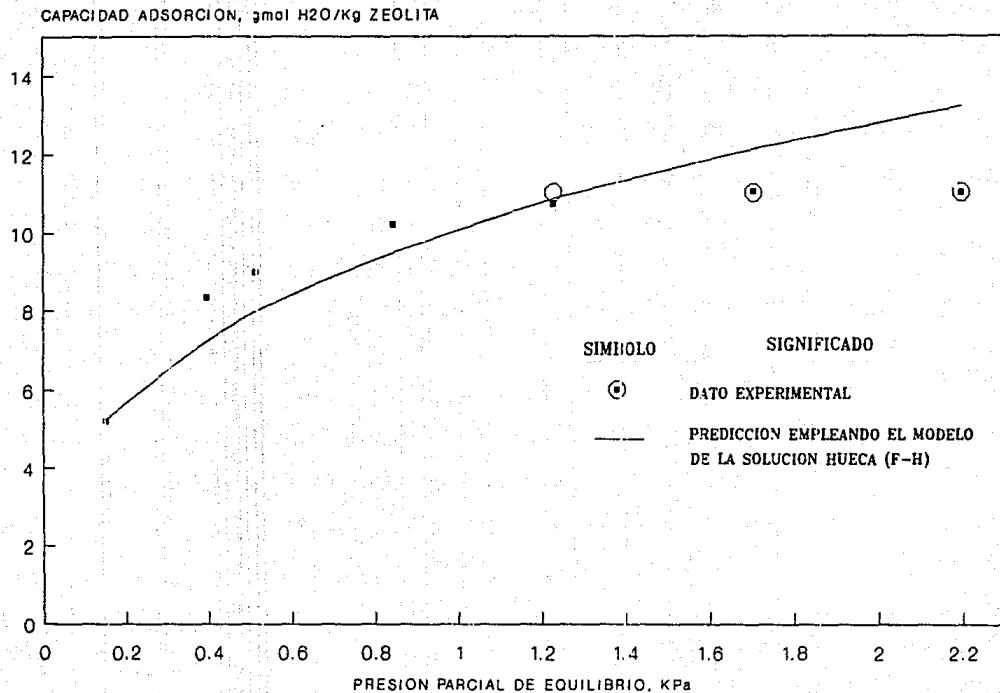


FIGURA VII.6 Comparación de datos experimentales vs predicción V_S-FH (5 parámetros, efecto de temperatura) a 25°C

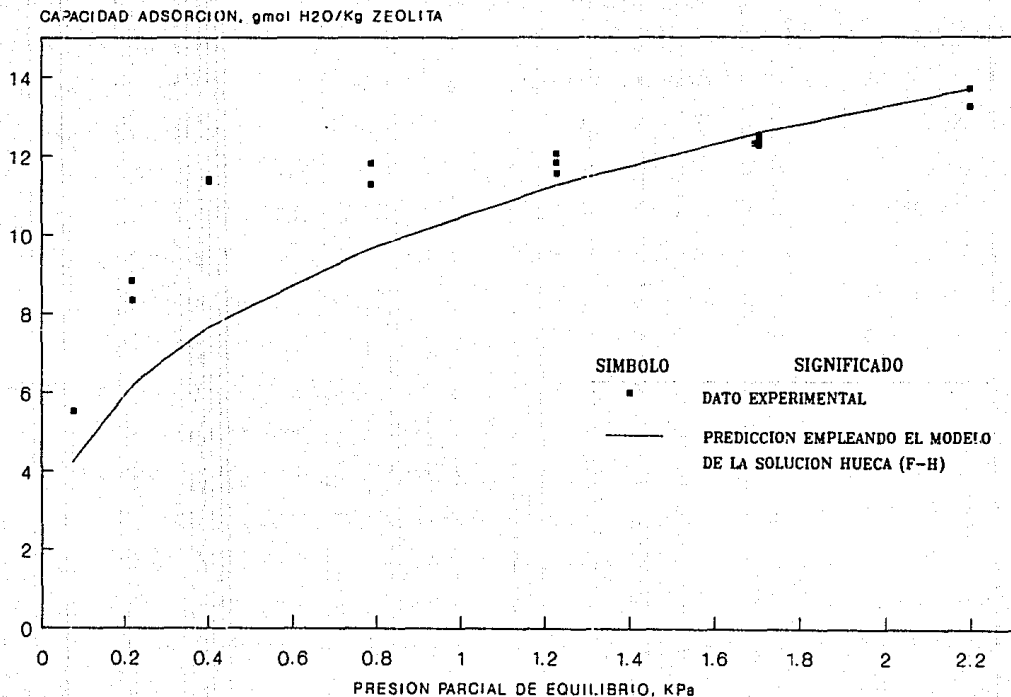


FIGURA VII.7 Comparación de datos experimentales vs predicción VS-FH (5 parámetros, efecto de temperatura) a 19 C

A primera vista resalta la concordancia de la reproducción en la región de presiones mayores a 1 KPa. Esta respuesta del modelo para dicha zona se debe a que en esta parte de la isoterma el comportamiento adsorbativo es muy uniforme. Sin embargo de la región intermedia y hacia la zona de presión de vapor baja, la desviación de la predicción del modelo a los datos experimentales es muy fuerte. Más aún para la isoterma a 19 C y específicamente en el espacio donde se distingue claramente la rodilla de dicha isoterma. Una primera suposición de la razón de esta discordancia es que existe muy poca información experimental dentro de la región donde aplica la analogía de la ley de Henry. Una pobre estimación del parámetro de la mencionada analogía puede acarrear una severa imprecisión en la predicción debido a que éste representa la parte funcional más importante de la respuesta adsorbativa. Para corroborar lo anterior se procedió a emplear el modelo SH-FH pero en su versión que no incluye el efecto térmico (el programa y las pruebas de búsqueda se encuentran remitidas en el apéndice E).

Después de una serie de intentos, empleando los mismos estimados iniciales de la tabla VII.3, la mejor respuesta del modelo a las temperaturas de 25 y 19 C se presentan en las tablas VII.6 y VII.7, respectivamente.

Las correspondientes formas de los datos de las tablas anteriores se muestran en las figuras VII.8 y VII.9. De éstas se puede afirmar que la reproducción de los datos experimentales es bastante aceptable a todo lo largo de las isotermas. Pero también se distingue con claridad que la mayor desviación se presenta a 19 C, justamente en la inflexión de la funcionalidad adsorbativa.

TABLA VII.6 Resumen de resultados del ajuste de los parámetros del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando no se incluye el efecto de la temperatura. Isotherma de adsorción a 25 C (3 parámetros).

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | EN1E ⁽¹⁾ | EN1C ⁽²⁾ |
|------|---------|--------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.113443D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.113443D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.109518D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.109518D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.103833D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.103833D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.964470D-02 |
| 8 | 292.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.853373D-02 |
| 9 | 292.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.788912D-02 |
| 10 | 292.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.533266D-02 |

NOTA : (1) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Experimental.
 (2) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Calculado.

PARAMETROS AJUSTADOS :

(Ver significado en Tabla E.1, Apéndice E)

| EST. | X |
|------|--------------|
| 1 | 0.140041D-01 |
| 2 | 0.750117D-01 |
| 3 | -.721495D+00 |

TABLA VII.7 Resumen de resultados del ajuste de los parámetros del modelo VS-FH a los datos experimentales cuando no se incluye el efecto de la temperatura. Isoterma de adsorción a 19 C (3 parámetros).

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | EN1E ⁽¹⁾ | EN1C ⁽²⁾ |
|------|---------|--------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.128770D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.128770D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.125401D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.125488D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.125488D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.125488D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.120775D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.120775D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.120775D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.120775D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.113447D-02 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.113447D-02 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.100247D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.100247D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.857640D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.857640D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.567575D-02 |

NOTA : (1) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Experimental.
 (2) Kmoles vapor de agua/Kg Zeolita, Calculado.

PARAMETROS AJUSTADOS :

(Ver significado en Tabla E.1, Apéndice E)

| EST. | X |
|------|--------------|
| 1 | 0.158382D-01 |
| 2 | 0.167070D+00 |
| 3 | -.824241D+00 |

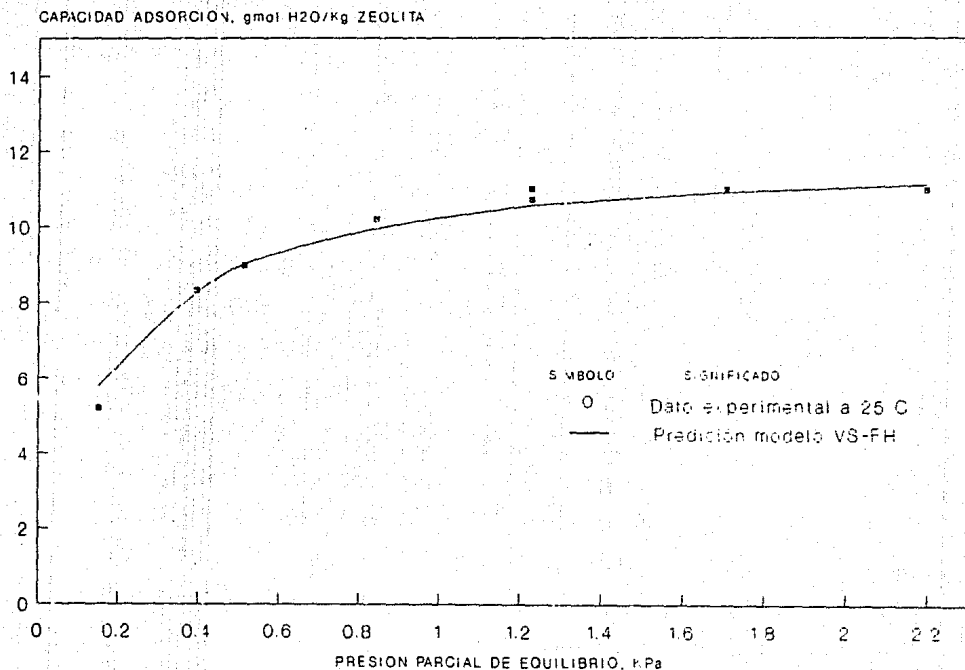


FIGURA VII.8 Comparación datos experimentales vs predicción VS-FH (3 parámetros, sin efecto por temperatura) 25 C.

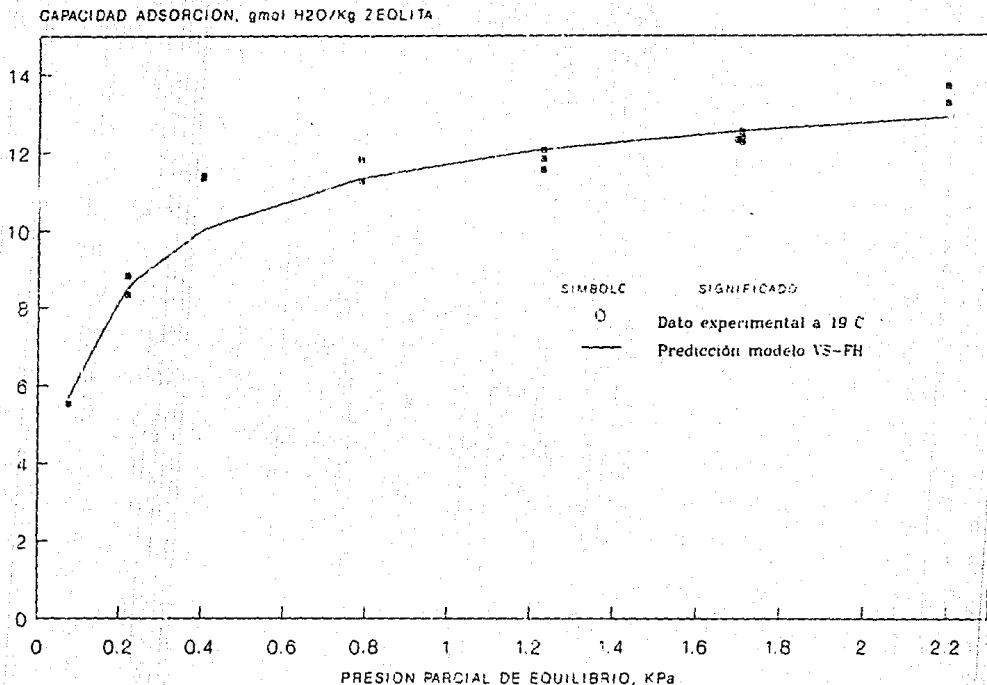


FIGURA VII.9 Comparación datos experimentales vs predicción VS-FH (3 parámetros, sin efecto por temperatura) 19°C

La explicación posible de la desviación del modelo SH-FH puede inferirse al observar comparativamente en las figuras VII.10 y VII.11 a las curvas obtenidas al incluir el efecto térmico y considerando cada isoterma por separado. Si bien resulta evidente que incluir el efecto de la temperatura en los parámetros de la ecuación III.73 ocasiona una modificación a la forma de la curva de respuesta de esa expresión matemática, también sale a relucir que todavía más significativa es su acción en la zona de presión de vapor baja. Esto nos permite darle más peso al argumento de que la escases de datos en la región de la formación unicapa (teórica) obliga al modelo a atenuar la inflexión en dicha sección, y por otro lado que mayor será la desviación al incluirle un efecto adicional a un parámetro que de por sí tiene una alta probabilidad de error.

Con lo anterior, se puede pronosticar que con una mayor población de datos experimentales, principalmente en la zona unicapa, el modelo SH-FH será una excelente herramienta de aplicación técnica

En la siguiente sección se presenta la comparación del modelo isotérmico de la "Solución Hueca", con los de Langmuir y B.E.T.

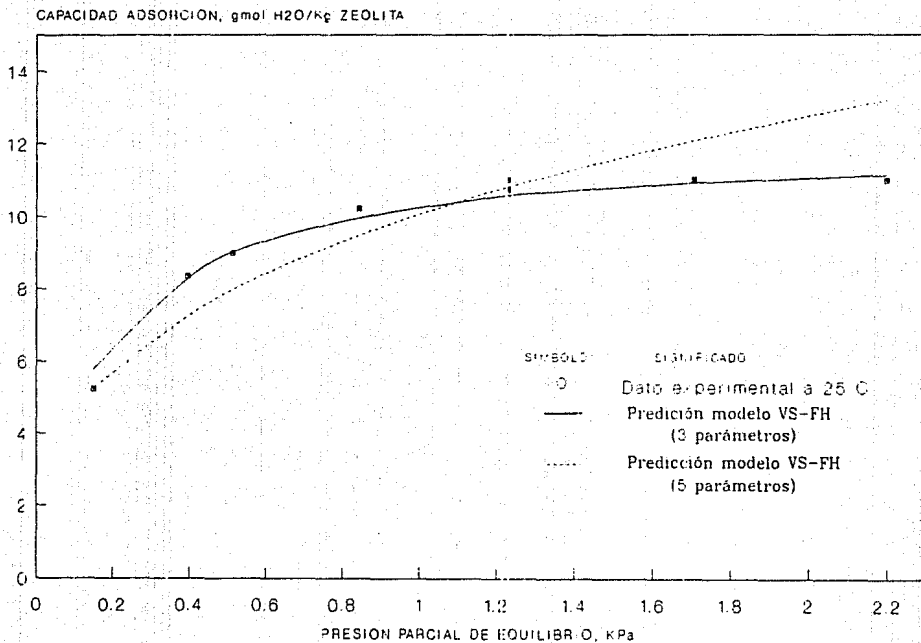


FIGURA VII.10 Comparación datos experimentales vs predicciones VS-FH 3 parámetros y VS-FH 5 parámetros a 25 C.

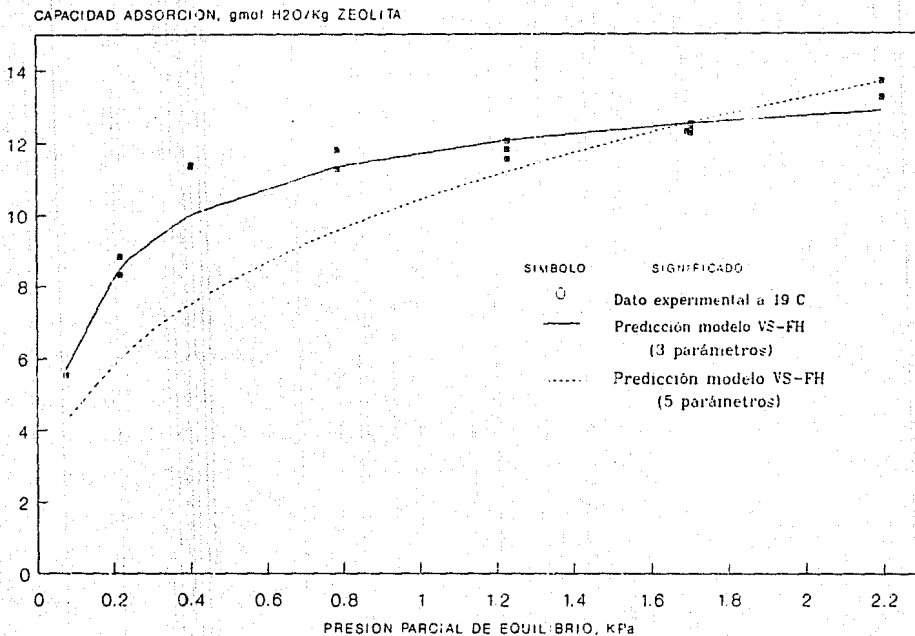


FIGURA VII.11 Comparación datos experimentales vs predicciones VS-FH 3 parámetros y VS-FH 5 parámetros a 19 C

VII.4 Comparación de la respuesta de los modelos Langmuir, B.E.T. y VS-FH.

En las figuras VII.12 y VII.13 se encuentran graficados los datos experimentales junto con las respuestas de los modelos VS-FH, Langmuir y B.E.T. a 25 y 19 C, respectivamente.

En contra de la opinión de algunos autores [33,74], el modelo de Langmuir da una aceptable representación de la funcionalidad de los datos experimentales. Sin embargo, como puede observarse en la figura VII.12, el modelo VS-FH da una mejor respuesta que el de Langmuir. Por otro lado el modelo B.E.T. es el que más se aparta de la respuesta de la isoterma experimental.

Para la temperatura de 19 C, figura VII.13, el modelo VS-FH sigue siendo el que da una mejor aproximación con la información experimental, aunque el modelo de Langmuir, para este caso, se aproxima grandemente al anterior. También es claro que para la región de presiones a 0.3 KPa el modelo VS-FH se apega mejor al comportamiento experimental que el de Langmuir. Cabe hacer notar que ni el modelo de Langmuir ni el VS-FH, para el caso de la figura VII.13 ajustan el punto de inflexión que se presenta en la proximidad de 0.4 KPa. En referencia a lo anterior, Cochran-Kabel-Danner [13], comentan que ellos se enfrentaron a algunas isotermas que mostraban puntos un tanto difíciles durante el ajuste paramétrico de su modelo, cuando realizaban dicha operación con la técnica Marquard-Levenberg, pero que mejoró mucho la misma cuando emplearon el método de alizamiento de "búsqueda directa". En esta figura, VII.13, el modelo B.E.T. de nueva cuenta mal predice el comportamiento de la función de adsorción real. También al comparar la respuesta del modelo en las figuras VII.12 y VII.13 se puede observar que entre más distorsionada sea la isoterma experimental peor será el comportamiento del modelo.

Ya que el modelo Langmuir reproduce el comportamiento de la isoterma real de una manera más aproximada cuando esta presenta la formación de la rodilla con una inflexión abrupta, era de esperarse que para la isoterma a 19 C, figura VII.13, la respuesta fuera mejor, lo cual se hace evidente.

De lo anterior, se puede decir que la isoterma Langmuir para un sistema simple adsorbato-zeolita sigue con cierta confianza el comportamiento de la isoterma real. Por otro lado, el modelo VS-FH es el que mejor responde al comportamiento de las isotermas aún cuando que el parámetro, b_1 , se supone tiene gran influencia sobre el mismo y que no se encuentra bien definido por la escases de datos en la región de bajas presiones parciales. Finalmente el modelo B.E.T. es el que menos confiablemente hace la predicción de los datos experimentales, aún cuando al inicio de las isotermas se apege bastante bien.

En el proximo capitulo se exponen las conclusiones derivadas del anterior análisis así como de la parte experimental.

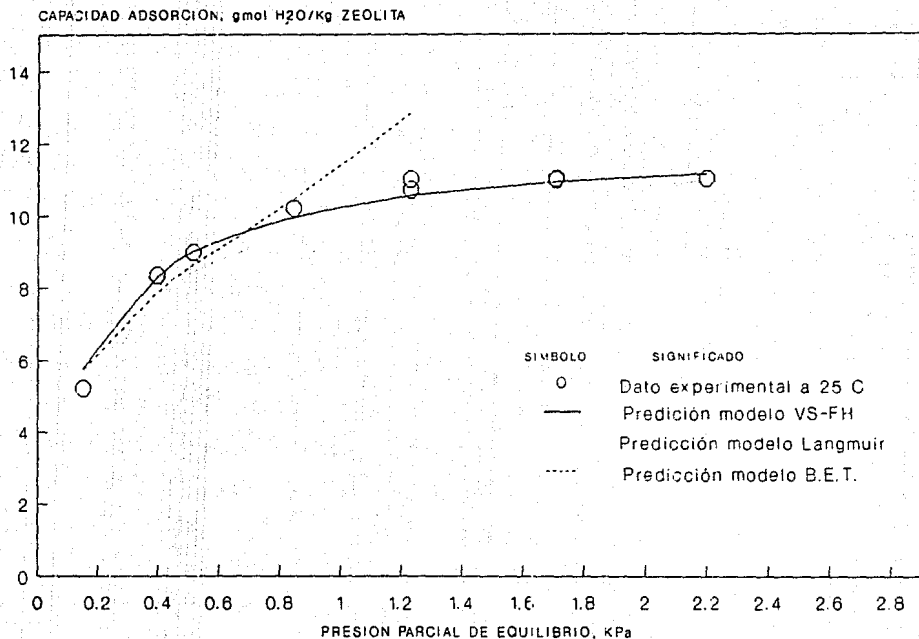


FIGURA VII.12 Comparación datos experimentales vs predicción MVS-FH, el modelo Langmuir y el modelo de BET (25 C)

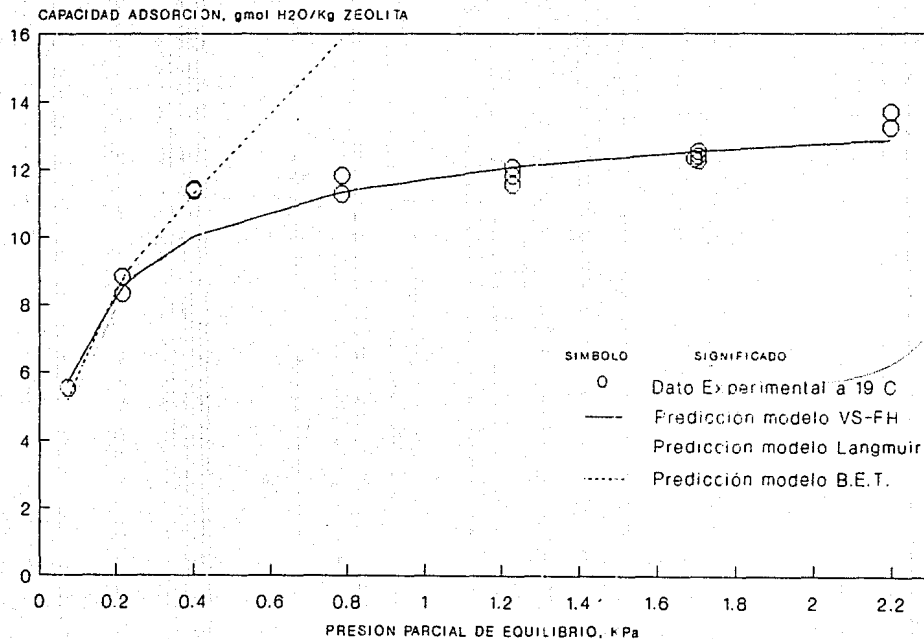


FIGURA VII.13 Comparación datos experimentales vs predicción VS-FH, el modelo Langmuir y el modelo B.E.T. (19 C)

VIII. CONCLUSIONES

A) Análisis de resultados.

- * La técnica dinámica utilizada para determinar los puntos de capacidad de adsorción para la isoterma a 25 y 19 C es aceptablemente confiable. Las desviaciones estandar para cada caso son:

Isoterma a 19 C : $0.04 < \sigma < 0.4$ unidades

Isoterma a 25 C : $0.005 < \sigma < 0.26$ unidades

- * El efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción en el desecante DZ-1 es fuerte y análogo al que muestran estos tipos de materiales zeolíticos. Un aumento de 6 C origina que la capacidad de adsorción de la isoterma a 25 C disminuya en aproximadamente un 10 %, con respecto a los valores de la isoterma a 19 C , dentro de los rangos de presión parcial de vapor de agua de 0.34-0.9 KPa y mayores a 1.7 KPa.

- * El adsorbente DZ-1 es un ejemplo clásico de como afecta la composición y grado de aglutinamiento sobre la función isotérmica de adsorción. La DZ-1 no puede incluirse dentro de una sola de las representatividades estandar, ya que al inicio de la misma muestra un crecimiento tipo II, validado por la prueba B.E.T., para posteriormente alcanzar un comportamiento I caracterizado por la formación de la meseta o "plateau" en las siguientes regiones :

Isoterma a 25 C : ≥ 1.1 KPa

Isoterma a 19 C : $0.4 - 1.7$ KPa

- * La prueba Langmuir sugiere que el material DZ-1 es básicamente microporoso, respaldando lo anterior con los resultados que se muestran en las figuras VI.3 y VI.4.

- * De la prueba B.E.T. surge la posibilidad de que el llenado de los microporos se verifique a través del mecanismo multicapa, limitado por la amplitud de los poros. Las figuras VI.5 y VI.6 pueden tomarse como un indicio de lo anterior.
 - * La forma de la isoterma, los datos de la tabla VI.3 y las comparaciones en la figura VI.7, sugieren que el adsorbente DZ-1 puede mejorar en el futuro, esto es, que con una reformulación en composición y/o agentes aglutinantes. Su respuesta de adsorción se puede considerar aceptable aún cuando es reciente su aparición industrial con respecto a las otras tres marcas.
- B) Respecto al ajuste paramétrico de los modelos Langmuir, B.E.T, y Solución Hueca.
- * El modelo Langmuir predice confiablemente la tendencia de las isotermas experimentales, principalmente cuando la inflexión de la rodilla es marcada. Sin embargo entre más distorsionada se vuelve la funcionalidad experimental, hay una disminución en su confiabilidad.
 - * El modelo B.E.T. responde con cierta confianza al inicio de las isotermas. Sin embargo como en el caso de la ecuación Langmuir y dentro de la región de 0-0.3 KPa, cuando se suaviza la rodilla, sus predicciones no son buenas.
 - * El modelo de la Solución Hueca es el que mejor predice el comportamiento funcional de las isotermas. Sin embargo tanto este modelo como el de Langmuir no pueden reproducir la inflexión que muestra la isoterma a 19 C. Pero al parecer éste inconveniente puede disminuirse empleando la técnica de suavizamiento llamado "búsqueda directa", según la opinión de Cochran-Kabel-Danner [13].
 - * Para fines ingenieriles tanto el modelo Langmuir como el de la Solución Hueca, se puede argumentar que son confiables.

B I B L I O G R A F I A

- 1) Abdallah, K., Grenier, Ph., Sun, L.M. and Meunier
"Nonisothermal Adsorption of Water by Synthetic NaX Zeolite
Pellets."
Chem. Eng. Sci., Vol.43, No.10, 2633-2643 (1988).
- 2) Adamson, A.W.
"Physical Chemistry of Surfaces."
John Wiley & Sons, 1976
- 3) Al-Ameeri, R.S.
"Adsorption Equilibria of Gas Mixtures on Molecular Sieves
by Perturbation Chromatography."
Ph. D. Dissertation Thesis, Pennsylvania State University,
1979.
- 4) Al-Ameeri, R.S., Nicoletti, M.P. and Danner, R.P.
"Determination of Gas Mixture Adsorption Equilibria by the
Tracer-Pulse Technique."
Chem. Eng. Sci., Vol.35, No., 2129-2133 (19).
- 5) Atkins, P.W.
"Fisicoquímica."
Fondo Educativo Interamericano, 1985.
- 6) Bohart, G.S. and Adams E.Q.
"Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to
Chlorine."
Microfilm ficha No. 150257/89596, IMP.
- 7) Breck, D.W.
"Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry, and Use."
John Wiley & Sons, 1974

- 8) Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E.
"Adsorption of Gases in Multimolecular Layers."
J. Am. Chem. Soc., Vol.60, 309- (1938)
- 9) Carlson, N.W. and Dranoff, J.S.
"On the Adsorption of Ethane by 4A Zeolite Pellets."
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.24, 1300-1302 (1985)
- 10) Carnahan, B., Luther, H.A., and Wilkes, J.O.
"Applied Numerical Methods."
John Wiley & Sons, 1969
- 11) Cen, P.L. and Yang, R.T.
"Analytic Solution for Adsorber Break Trough Curves with
Bidisperse Sorbents (Zeolites)."
AIChE J., Vol.32, No.10, 1635-1641 (1986).
- 12) Cochran, T.W., Kabel, R.L., and Danner, R.P.
"Vacancy Solution Theory of Adsorption Using Flory-Huggins
Activity Coefficient Equations." **
AIChE J., Vol.31, No.2, 268-276 (1985).
- ** Errata
AIChE J., Vol.31, No.12, 2082 (1985).
- 13) Cochran, T.W., Kabel, R.L., and Danner, R.P.
"The Vacancy Solution Model of Adsorption : Improvements
and Recommendations."
AIChE J., Vol.31, No.12, 2075-2081 (1985)
- 14) Constantinides, A.
"Applied Numerical Methods With Personal Computers."
McGraw Hill International Editions, 1987.

- 15) Danner, R.P. and Wenzel, L.A.
"Adsorption of Carbon Monoxide-Nitrogen, Carbon Monoxide-Oxygen, and Oxygen-Nitrogen Mixtures on Synthetic Zeolites."
AIChE J., Vol.15, No.4, 515-520 (1969).
- 16) Davis, M.M. and Le van, M.D.
"Equilibrium Theory for Complete Adiabatic Adsorption Cycles."
AIChE J., Vol.33, No.3, 470-479 (1987).
- 17) Denbigh, K.G.
"The Principles of Chemical Equilibrium."
Cambridge University Press, 1981.
- 18) Dorfman, L.R. and Danner, R.P.
"Equilibrium Adsorption of Nitrogen-Oxygen-Carbon Monoxide Mixtures on Molecular Sieve Type 10X."
AIChE Symp. Series, Vol.152, No.71, 30-39 (1975).
- 19) Dubinin, M.M.
"The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces."
Russ. J. Phys. Chem. (English Translation), 235-241 (1960).
- 20) Fair, J.R.
"Processes for Separation."
Course Notes, I.T.C., Celaya Gto., México, 1988.
- 21) Fernbacher, J.M. and Wenzel, L.A.
"Adsorption Equilibria at High Pressures in the Helium-Nitrogen-Activated Carbon System."
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.11, No.4, 457-465 (1972).

- 22) Gas Conditioning and Processing.
"Adsorption Processing and Sweetening."
Campbell Petroleum Series, Vol.2, Chap.10, 1982.
- 23) Grag, D.R. and Ruthven, D.M.
"Theoretical Prediction of Breakthrough Curves for Molecular Sieve Adsorption Columns : I.- Asymptotic Solutions."
Chem. Eng. Sci., Vol.28, 791-798 (1974)
- 24) Grag, D.R. and Ruthven, D.M.
"Dynamic Behavior of an Adiabatic Adsorption Column : II.- Numerical Simulation and Analysis of Experimental Data."
Chem. Eng. Sci., Vol.39, No. 7-8, 1201-1212 (1984)
- 25) Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.
"Adsorption, Surface Area and Porosity."
Academic Press, 1967.
- 26) Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.
"Adsorption, Surface Area and Porosity."
Academic Press, 1982.
- 27) Gonzalez, A.J. and Holland, C.D.
"Adsorption of Multicomponent Mixtures by Solid Adsorbents."
AIChE J., Vol.16, No.5, 719-725 (1970).
- 28) Haydel, J.J. and Kobayashi, R.
"Adsorption Equilibria in the Methane-Propane-Silica Gel System at High Pressures."
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.6, No.4, 546-554 (1967).
- 29) Hobza, P. and Zahradnik, R.
"Intermolecular Interactions Between Medium-Sized Systems. Nonempirical and Empirical Calculations of Interaction Energies : Successes and Failures."
Chem. Rev., Vol.88, No.6, 871-897 (1988).

- 30) Holland, Ch.D. and Liapis, A.I.
"Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems."
McGraw Hill Book Co., 1983.
- 31) Ionescu, N.I.
"Concerning a Model for the Freundlich and the
Dubinin-Radushkevich Adsorption Isotherms."
Surf. Sci., Vol.61, 294-296 (1976).
- 32) Jurado-Baizabal, J.L.
"Columnas Capilares de Alta Resolución."
Curso de Cromatografía de Gases, IMP, 1980.
- 33) Kaul, B.K.
"Correlation and Prediction of Adsorption Isotherms Data for
Pure and Mixed Gases."
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.23, No.4, 712-716
(1984).
- 34) Kapoor, A. and Yang, R.T.
"Roll-Up in Fixed-Bed, Multicomponent Adsorption Under
Pore-Diffusion Limitation."
AIChE J., Vol.33, No.7, 1215-1217 (1987).
- 35) Koble, R.A. and Corrigan, T.E.
"Adsorption Isotherms for Pure Hydrocarbons."
Ind. Eng. Chem., Vol.44, No.2, 383-387 (1952).
- 36) L, Adsorbente Comercial Marca
"Molecular Sieves and Alumina"
Technical Report.
- 37) Langmuir, I.
"The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica
and Platinum."
Microfilm ficha No. 263651/136579, IMP.

- 38) Lucassen-Reynders, E.H.
"A Surface Equation of State for Mixed Surfactant Monolayers."
J. Colloid Int. Sci., Vol.41, No.1, 156-167 (1972)
- 39) Lucassen-Reynders, E.H.
"Interactions in Mixed Monolayers : I.- Assesment of Interaction Between Surfactants."
J. Colloid Int. Sci., Vol.42, No.3, 5554-562 (1973).
- 40) Luckchis, G.M.
"Adsorption Systems : I.- Design by the Mass-Transfer-Zone Concept." Chem. Eng., June 11, 83-87 (1973)
II.- Equipment Design." Chem. Eng., July 9, 83-87 (1973)
III.- Adsorbent Regeneration." Chem. Eng., August 6, 83-90 (1973).
- 41) Luikov, A.V.
"Heat and Mass Tranfer in Capillary-Porous Bodies"
Pergamon Press, 1966.
- 42) Marquardt, D.W.
"Solution of Nolinear Chemical Engineering Models."
Chem. Eng. Prog., Vol.55, No.6, 65-70 (1959)
- 43) Marquardt, D.W.
"An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters."
J. Soc. Indust. Appl. Math., Vol.11, No.2, 431-441 (1963)
- 44) McCabe, W.L. and Smith J.C
"Unit Operations of Chemical Engineering"
McGraw-Hill Book Co.,3th Edition, 1976.

- 45) Moon, H. and Chi, T.
"Adsorption of Gas Mixtures on Adsorbents with Heterogeneous Surfaces."
Chem. Eng. Sci., Vol.48, No.11, 2967-2980 (1988)
- 46) Newman, R., Voloch, M., Blenkowski, P., and Ladisch, M.R.
"Water Sorption Properties of Polysaccharide Adsorbent."
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.25, No.3, 422-425 (1986)
- 47) O'Brien, J.A. and Myers, A.L.
"Rapid Calculations of Multicomponent Adsorption Equilibria from Pure Isotherm Data."
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.24, No.4, 1189-1191 (1985).
- 48) O'Brien, J.A. and Myers, A.L.
"A Comprehensive Technique for Equilibrium Calculations in Adsorbed Mixtures : The Generalized FastIAS Method."
Ind. Eng. Chem. Res., Vol.27, No.11, 2085-2092 (1988).
- 49) Oel-Guzman, M., Bernal-García, J.M., Paz del Angel, V., Lara-C, V.H., y Chavez-E, M.
"Estudios de Caracterización de la Zeolita Desecante IMP-DZ1 y Malla Molecular Union Carbide."
Informe Técnico, IMP, 1988-1990.
- 50) Okazaki, M., Tanon, H. and Toei, R.
"Prediction of Binary Adsorption Equilibria of Solvent and Water Vapor on Activated Carbon."
J. Chem. Eng. Japan, Vol.11, No.3, 209-215 (1986).
- 51) Panametrics
"System I : User's Manual"
Panametrics Technical Report.

- 52) Panametrics
"M Series : Aluminium Oxide Moisture Sensor for Gases and Liquids."
Panametrics Technical Report.
- 54) Perry, R.H. and Chilton, C.H.
"Chemical Engineers' Handbook : Section 3."
McGraw Hill Book Co., 1973.
- 55) R, Adsorbente Comercial Marca
"Molecular Sieves."
Technical Report.
- 56) Raghavan, N.S., Hassan, M.M., and Ruthven, D.M.
"Pressure Swing Adsorption on 4A and 5A Zeolite."
Elsevir Pub., B.V., Ansterdam, 597-604 (1985)
- 57) Rao, S.S.
"Optimization : Theory and Applications."
Wiley Eastern Limited, 1984.
- 58) Ritter, J.A. and Yang, R.T.
"Equilibrium Adsorption of Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures."
Ind. Eng. Chem. Res., Vol.26, No.8, 1679-1686 (1987)
- 59) Ross, S. and Olivier, J.P.
"On Physical Adsorption."
New York Inter. Sci. Pub., 1964.
- 60) Rounsley, R.R.
"Multimolecular Adsorption Equilibrium."
AIChE J., Vol.7, No.12, 308-311 (1961).

- 61) Ruthven, D.M., Chi, Ch.W., Parent, Y.O., Pryor, J.N., and Trent, R.E.
"Adsorption : Theory and Practice."
Paper Presented at the AIChE Today, New York, N.Y., 1989.
- 62) Ruthven, D.M.
"Principles of Adsorption and Adsorption Processes."
John Wiley & Sons, 1984.
- 63) Ruthven, D.M., Louhlin, K.F., and Holborow, K.A.
"Multicomponent Sorption Equilibrium in Molecular Sieve Zeolites."
Chem. Eng. Sci., Vol.28, 701-709 (1973)
- 64) Ruthven, D.M.
"Sorption of Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, Methane, and Binary Mixtures."
AIChE J., Vol.22, No.4, 753-759 (1976).
- 65) Ruthven, D.M. and Kumar, R.
"An Experimental Study of of Single-Component and Binary Adsorption Equilibria by a Chromatographic Method."
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.19, No.1, 27-32 (1980)
- 66) Sircar, S. and Anselmo, K.
"Effects of Column Nonisothermality or Nonadiabaticity on the Adsorption Breakthrough Curves."
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.22, No.1, 10-15 (1983)
- 67) Sung, E., Han, D.Ch., and Rhee, H.
"Optimal Design of Mutiestage Adsorption-Bed Systems."
AIChE J., Vol.25, No.1, 87-100 (1979).

- 68) Suwanayuen, S. and Danner, R.P.
"A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory."
AIChE J., Vol.26, No.1, 68-76 (1980).
- 69) Suwanayuen, S. and Danner, R.P.
"Vacancy Solution Theory of Adsorption from Gas Mixtures."
AIChE J., Vol.26, No.1, 76-83 (1980).
- 70) Talu, O. and Myers, A.L.
"Rigorous Thermodynamic Treatment of Gas Adsorption."
AIChE J., Vol.34, No.11, 1887-1893 (1988).
- 71) Talu, O. and Kabel, R.L.
"Isosteric Heat of Adsorption and the Vacancy Solution Model."
AIChE J., Vol.33, No.3, 510-514 (1987).
- 72) Trent, R.E.
"Adsorption : Theory and Practice."
Paper Presented at the AIChE Today Cont. Ed. Series, Los Angeles, Cal., 1982.
- 73) Van der Vlist, F. and Van der Meijden, J.
"Determination of Adsorption Isotherm of the Components of Binary Gas Mixtures by Chromatography."
J. Chromat., Vol.79, 1-13 (1973)
- 74) Yang, R.T.
"Gas Separation by Adsorption Processes."
Butterworths Series in Chem. Eng., 1987.
- 75) Z, Adsorbente Comercial Marca
"Adsorbents."
Technical Report.

COMPLEMENTO TEORICO DE LOS MODELOS EXISTENTES

En este apéndice haremos mención de algunas teorías que se han propuesto tratando de dar explicación a la forma de las isotermas de adsorción al equilibrio. De alguna manera estas teorías o son muy específicas para un determinado adsorbente o bien para el caso que nos atañe, sus predicciones son inferiores a las que ofrece el modelo de la solución hueca cuando se trata con zeolitas.

**** TEORIA POTENCIAL.**

En 1914 Polanyi [25] propone esta teoría conceptualizando que existe un espacio sobre la superficie abierta del sólido donde es probable que pueda ocurrir la adsorción y al cual llamó " espacio de adsorción ". Este espacio está caracterizado por una serie de superficies potenciales en la vecindad de la superficie del adsorbente. La representación de esta idea se esquematiza en la figura A.1

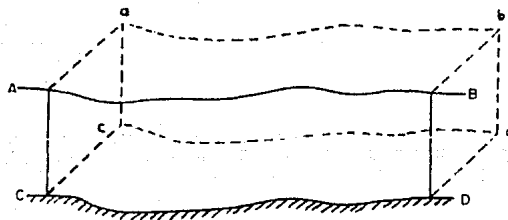


FIGURA A.1 Representación del contorno superficial y del campo potencial sobre dicha superficie.

En la figura anterior la sección ABCD es el espacio entre la superficie del sólido, cdCD, y su correspondiente superficie

equipotencial, \bar{w} . El espacio comprendido entre dichas superficies es el volumen, \bar{W} , que puede ser llenado por moléculas de adsorbente. A una temperatura fija y estando a la presión de equilibrio, P , el potencial de adsorción, ζ , en la superficie del sólido esta dado por la ecuación siguiente :

$$\zeta = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad \text{A.1}$$

donde ; P_0 = Presión de vapor del adsorbato en la saturación.

Una hipótesis aceptada es que el vapor se deposita sobre el sólido en una forma similar a su estado líquido, por tanto :

$$W = n/\rho \quad \text{A.2}$$

donde; n = Gramos de adsorbato adsorbido correspondiente a P .
 ρ = Densidad del adsorbato en su estado líquido hipotético.

El volumen de adsorbato sorbido es una función del potencial de adsorción del sólido y este a su vez está representado por la isoterma de adsorción de donde se tiene :

$$W = f(\zeta) \quad \text{A.3}$$

Polanyi no hizo intentos por derivar alguna expresión para $f(\zeta)$ a partir de su teoría. Sin embargo, Dubinin y sus colaboradores contemplaron las ideas de Polanyi para tratar el caso de los sistemas microporosos. Ellos siguieron los lineamientos de que las fuerzas de dispersión y polares dan lugar a el potencial de adsorción, pero que dicho potencial era independiente de la temperatura y que más bien dependía de la naturaleza tanto del sólido como del adsorbato. Además de que como estas fuerzas son un producto de la polarizabilidad, α , de las moléculas adsorbidas, el llenado de un mismo volumen, \bar{W} , en el espacio de

adsorción por dos vapores distintos (vapor 1 y vapor 2), en experimentos independientes, podría relacionarse sus correspondientes potenciales de adsorción en una razón, siendo independiente el valor de W. La relación que ellos propusieron es la siguiente :

$$\frac{\zeta_1}{\zeta_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \beta \quad \text{A.4}$$

Dubinín llamo a β " coeficiente de afinidad ". Si alguno de los vapores se tomara como estándar, digamos al vapor 2, entonces A.4 se puede expresar como :

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \beta \quad \text{A.5}$$

Substituyendo A.5 en la funcionalidad, $f(\zeta_0)$, correspondiente se tendrá :

$$W = f(\zeta/\beta) \quad \text{A.6}$$

Dubinín y colaboradores argumentaron que el volumen de adsorción podría ser expresado como una función Gaussiana del potencial de adsorción correspondiente, de la siguiente forma :

$$W = W_0 \exp(-k \cdot \zeta^2) \quad \text{A.7}$$

donde; W_0 = Volumen límite del espacio de adsorción que representa el volumen de los microporos.

k = Coeficiente que refleja la función de la distribución del volumen de los poros de acuerdo a sus tamaños.

Substituyendo las ecuaciones A.1, A.2 y A.7 en A.6 se obtiene la siguiente expresión :

$$\frac{n}{\rho} = W_0 \exp \left[- \frac{k}{\beta^2} \left(2.303 RT \log_{10} \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad \text{A.8a}$$

o alternativamente :

$$\log_{10} n = \log_{10} (W_0 \rho) - 2.303 \left[\frac{k}{\beta} \right] (RT)^z \left[\log_{10} \frac{P_0}{P} \right] \quad \text{A.8b}$$

En una revisión efectuada por Nikolae y Dubinin de la aplicabilidad de la ecuación A.8, sustentaron que esta funcionaba hasta la temperatura crítica, T_c , con la condición que esté especificado precisamente el volumen molar de dicho adsorbato cerca de T_c . Esta consideración se basa en que la densidad de la fase líquida (no adsorbida) decae rápidamente al aproximarse a la temperatura crítica. Pero que a temperaturas inferiores a la de ebullición, T_b , de la sustancia a presión atmosférica existe un decaimiento lento en la densidad, con respecto a la temperatura siguiendo una ley lineal. Nikolae y Dubinin mostraron que la dependencia de la densidad del líquido con la temperatura en la fase adsorbida puede expresarse en el inter de T_b a T_c por una relación lineal, considerando que para la fase líquida la densidad, ρ_m , que corresponde al cuádruple del volumen propio de las moléculas tiene una relación con la constante, b , de la ecuación de van der Waals, como sigue :

$$\rho_m = \frac{M}{1000 \cdot b} \quad \text{A.9}$$

donde; M = Peso molecular de la sustancia.

Siguiendo el anterior lineamiento, ellos corrigieron la densidad del estado adsorbido, ρ^* , considerando que el campo de fuerzas en la adsorción hace que las moléculas del fluido en la fase adsorbida adquiriera un estado altamente comprimido. La corrección a la densidad de la fase adsorbida es :

$$\rho_m^* = \rho_b - m(T - T_b) \quad \text{A.10}$$

donde; $m = \frac{\rho_b - \rho_m}{T_c - T_b}$; ρ_b = Densidad del vapor a T_b . ; $T_b \leq T \leq T_c$

Entonces para un volumen, V^* , de un mili-mol de líquido en estado adsorbido para una temperatura dentro de los límites antes mencionados se tiene :

$$\rho^* = \frac{M}{1000 \cdot V^*}$$

$$V^* = \frac{M}{1000 \cdot \rho^*}$$

A.11

Las ecuaciones de las isoterms pueden derivarse de las expresiones A.8, quedando las siguientes distinciones respecto a los intervalos de temperatura.

- Para vapores : $T \leq T_c$

$$n = (W_o \cdot \rho^*) \exp \left\{ - \frac{k}{\rho^2} \left[2.303 \cdot RT \cdot \log_{10} \left[\frac{P_o}{P} \right] \right]^2 \right\}$$

A.12

- Para gases : $T \geq T_c$

$$n = \frac{W_o}{b} \exp \left[- \frac{k}{\rho^2} (2.303 \cdot RT)^2 \log \left[\tau^2 \frac{P_o}{P} \right] \right]$$

A.13

donde; $\tau = T / T_c$

Estas ecuaciones son aplicables en el siguiente rango :

$$0.06 \leq \frac{W}{W_o} \leq 0.94$$

A.14

que para sustancias en estado vapor corresponde a un intervalo ordinario de presiones relativas como se indica a continuación :

$$1 \times 10^{-5} \leq \text{Presión relativa} \leq 0.1$$

A.15

Dubinín [19] comenta que él y Timofeyev asociaron el coeficiente de afinidad con los volúmenes molares, v , de las sustancias adsorbibles considerando que la polarizabilidad de una molécula

de dicha substancia es aproximadamente proporcional al volumen de la molécula o al volumen molar de la misma en forma líquida. La ecuación resultante con dicho cambio expresa la dependencia de la adsorción en términos de propiedades físicas de las substancias. Por otro lado comenta que se han hecho algunos intentos para incluir propiedades fácilmente mesurables y que dentro de estos está el trabajo de Vaskovsky que mostró que una excelente aproximación es expresar los coeficientes de afinidad con la relación de las paracoras de las substancias, de la siguiente forma :

$$\beta = \frac{P}{P_0} \quad \text{A.16}$$

donde; P = Paracora de la substancia a la que se va evaluar la isoterma de adsorción.

P_0 = Paracora de la substancia de referencia.

La anterior expresión es aplicable cuando la tensión superficial de las substancias es aproximada a la unidad.

Esta teoría fué extendida por Bering, Serpinsky y Surinova [58] para tratar sistemas binarios relacionando sus curvas características de la siguiente forma :

$$(n_1+n_2) = \frac{W_0}{V_m} \exp \left[-k \cdot \epsilon^2 \right] \quad \text{A.17}$$

donde; $V_m = x_1 \cdot v_1 + x_2 \cdot v_2$

$$1 / \sqrt{k} = x_1 / \sqrt{k_1} + x_2 / \sqrt{k_2}$$

$$\epsilon = -RT \ln \left[\frac{P_1 + P_2}{P_{s12}} \right]$$

P_{s12} = Presión de vapor de equilibrio en la fase fluida considerada a la misma composición de la mezcla binaria en la fase adsorbida.

La teoría potencial ha sufrido de modificaciones tanto para incluir a los sistemas multicomponente así como a los efectos no ideales. Tal vez el modelo más importante de este grupo sea el propuesto por Grant y Manes [70], que resumieron la curva característica del i -ésimo componente en la mezcla de la siguiente forma :

$$F_i(Cnt, V_m) = \left[\frac{\zeta}{V_{nbp}} \right]_i = \left\{ \frac{RT}{V_{nbp}} \ln \left[x \frac{f_o}{f} \right] \right\}_i \quad A.18$$

La ecuación A.18 esta sujeta a la siguiente condición :

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad A.19$$

donde; x_i = Fracción mol del i -ésimo componente en la fase adsorbida.

Debido a que los modelos surgidos de esta teoría, llevan consigo implícita la consideración de que las fuerzas que dan origen al proceso adsorbativo son independientes de la temperatura, esto motiva que sean excelentes medios de correlación y predicción de las isotermas de adsorción para sistemas donde dominan preponderantemente las fuerzas van der Waals. El carbón activado es un sólido en que esta teoría aplica.

*** APROXIMACION POR TERMODINAMICA ESTADISTICA.

La termodinámica clásica está basada en leyes empíricas que tratan con las nociones de temperatura, energía interna y entropía como funciones de estado. Ninguna de estas leyes en su desarrollo o consecuencia hace referencia de que la materia esté constituida de átomos. Sin embargo, conjuntando la teoría de la mecánica estadística con la teoría cuántica hacen posible obtener teoremas importantes no conocidos en la termodinámica clásica, incluyendo métodos de cálculo aplicables a gases perfectos, cristales y cinética de las reacciones [19].

Existe una idea muy familiar en que se acostumbra pensar en que los estados cuánticos solo asocian moléculas simples, para los cuales se pueden obtener soluciones aproximadas con la ecuación de Schrödinger. Pero estas soluciones solo tienen significancia si las moléculas son independientes, lo cual no aplica en el caso de líquidos o sólidos ya que estos son más concernientes a estados cuánticos de sistemas macroscópicos.

Por otro lado habrá que remarcar que la termodinámica y mecánica estadística también se enfrentan a condiciones idealizadas ya que una substancia puede pasar a través de diversos estados cuánticos, pero el cambio es relativamente estable en relación a la duración de las mediciones del sistema. Por lo cual se considera que hay ciertos estados cuánticos que son inaccesibles en base a nuestro conocimiento empírico del sistema. En la mecánica estadística se tienen valores promedio solo de aquellos estados cuánticos a los cuales se cree existe acceso y además se considera que son igualmente accesibles (que tienen el mismo " peso "). El promedio de estos últimos corresponden a los de un estado de equilibrio en el sistema macroscópico. El postulado básico de los razonamientos anteriores es :

"... cada uno de los estados cuánticos accesibles y distinguibles de un sistema de energía fija es igualmente probable. "

Este número de estados cuánticos puede mostrarse que son funciones de la energía, volumen y composición del sistema.

Ruthven [59] derivó su modelo de la teoría estadística, considerando que el proceso adsorbativo es localizado. En otras palabras que la zeolita está constituida de M cajas o celdas idénticas que tienen una igual capacidad de adsorber m moléculas de adsorbato, considerando que las interacciones y transporte de moléculas entre cajas vecinas es despreciable.

La sumatoria sobre los estados cuánticos accesibles en cada cavidad se conoce como función de partición, Q, del sistema a temperatura y volumen constante. La asociación de todas las cavidades se realiza mediante la " Gran Función de Partición ".

$$F = \left[\sum_{s=0}^m q(s) \cdot \lambda \right]^M = Q^M \quad \text{A.20}$$

donde; $q(s)$ = Función de partición para cada cavidad que contiene s moléculas de adsorbato del mismo tipo.

$$\lambda = \exp \left(\frac{\mu}{KT} \right)$$

μ = Potencial químico.
 K = Constante de Boltzman.

Realizando algunas manipulaciones para determinar al número promedio de moléculas, n, por subsistema, M. Ruthven llegó a la siguiente expresión :

$$C = \frac{n}{M} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \lambda} \right)_T = \frac{\sum_{s=0}^m s \cdot Z(s) \cdot a^s}{\sum_{s=0}^m Z(s) \cdot a^s} \quad \text{A.21}$$

donde; $Z(s)$ = Integral configuracional para un sistema de s moléculas de adsorbato ocluidas dentro de una celda de la zeolita.

a = Actividad.

La ecuación A.21 es una expresión generalizada para determinar las isothermas de adsorción en zeolitas. Su limitante es la dificultad de hacer evaluaciones exactas de las integrales configuracionales, especialmente cuando s es grande. En un proceso de continuas simplificaciones sobre A.21 para llevarla a una aplicación práctica se ha llegado a la siguiente ecuación :

$$C = \frac{KP + CKP \left(R_1 + \dots + \frac{CKP^m}{(m-1)!} R_m \right)}{1 + KP + \frac{1}{2!} (kp) R_1 + \dots + \frac{CKP^m}{m!} R_m} \quad A.22$$

donde; R_n = Constante característica del adsorbato dependiente de la temperatura, que pertenece al dominio de los números reales.

K = Constante de la analogía con la ley de Henry.

Ruthven [58] acepta que este modelo puede no aplicar cuando se acerca hacia la zona de alta concentración o para adsorbatos altamente polares tales como el amoníaco o el agua, a pesar de que ha demostrado una gran capacidad de predicción para un adsorbato fuertemente cuadrupolar como lo es el CO_2 en diversas zeolitas.

En 1973 Ruthven, Loughlin y Holborow [59] proponen una extensión del modelo estadístico simplificado (A.22) a sistemas multicomponentes mediante una expresión similar a A.20 :

$$F_{AB} = \left[\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^m q_{(i,j)} \cdot \lambda_A^i \cdot \lambda_B^j \right]^n = Q_{AB}^M \quad A.23$$

donde; $q_{(i,j)}$ = Función de partición para una cavidad que contiene i -moléculas de A y j -moléculas de B.

La ecuación A.23 tiene la restricción de que $i+j = s$. El resultado final de la manipulación de conceptos y definiciones produce la siguiente ecuación :

$$C_A = \frac{K_A P_A + \sum_i \sum_j \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{(i-1)! j!} \left[R_A \cdot R_B \right]^{1/(i+j)}}{1 + K_A P_A + K_B P_B + \sum_i \sum_j \frac{(K_A P_A)^i (K_B P_B)^j}{i! j!} \left[R_A \cdot R_B \right]}$$

El modelo representado por la ecuación A.24 ha sido continuamente estudiado por Ruthven [60,61]. De estos estudios a encontrado que si en lugar de emplear las estimaciones de los volúmenes molares a partir del co-volumen de Van der Waals se emplean volúmenes moleculares efectivos, la aplicación de este modelo se puede extender hasta el 80% de la región de saturación.

De un análisis extensivo de los modelos existentes realizado por Yang [70], éste comenta que el modelo de Ruthven es el mejor para tratar grandes moléculas no polares, de tamaños similares y siendo el valor de s pequeño. En adición aclara que no puede emplearse para sistemas que involucren moléculas pequeñas o aquellos donde varíe el tamaño de las mismas. A pesar de todo lo anterior, el modelo SST tiene la gran ventaja de que el cálculo de la capacidad de adsorción al equilibrio es directo.

Bajo los conceptos de esta teoría se puede realizar la deducción de la isoterma de Langmuir [17,58] y la isoterma BET [56,58] entre otras.

** MISCELANEA TEORICA.

* Modelo de la solución de adsorción ideal (IASM)

El modelo propuesto por Myers y Prausnitz en 1965 [58,70] ha sido objeto de un extenso uso y modificaciones. Ellos extendieron el concepto de la ecuación III.38 para llegar a la siguiente expresión para sistemas multicomponente considerando que los coeficientes de actividad para los adsorbatos en mezcla están definidos de la misma forma que en las soluciones líquidas.

- Para un líquido :

$$g^m(T, P, \bar{\chi}) = RT \sum_i \chi_i \ln(\gamma_i \chi_i)$$

- Analogía de la fase adsorbida :

$$g(T, \pi, \bar{x}) = RT \sum x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad A.26$$

Relacionando los potenciales químicos de la fase gas (considerando que ésta se comporta como un gas ideal) y de la fase adsorbida se puede llegar a la siguiente expresión :

$$PY_i = P_i^*(\pi) \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad A.27$$

Myers y Prausnitz consideraron que la fase adsorbida se puede comportar idealmente, por tanto $\gamma_i \cong 1$, dando lugar a su extensamente conocida ecuación :

$$PY_i = P_i^*(\pi) \cdot x_i \quad A.28$$

- donde; P = Presión total del sistema
 Y_i = Fracción mol del i-ésimo componente de la mezcla gaseosa.
 x_i = Fracción mol del i-ésimo componente de la mezcla adsorbida.
 $P_i(\pi)$ = Presión a la cual la adsorción de cada componente i-puro produce la misma presión superficial,
 $\pi_i = \pi z = \pi_i$.

Nuevamente el enlace de las propiedades fácilmente medibles y las de la fase adsorbida es la presión superficial (ver capítulo III).

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{\pi} \frac{P_i^* n_i^*(P)}{P} dP \quad ; \quad i = 1, N \quad A.29$$

donde; n_i^* = Isoterma de adsorción experimental del componente i-puro.

Como una condición de idealidad en la fase adsorbida el modelo IAS está sujeto a que :

$$\frac{1}{n_i} = \sum \left[\frac{x_i}{n_i(CP_i)} \right] \quad \text{A.30}$$

Por comodidad algunos autores [43,45,46,54] han empleado como isoterma local para el componente puro la ecuación de Langmuir para representar la información experimental en n_i .

Segun los reportes de Kaul [33], Ritter y Yang [54] y Yang [70], el modelo IAS es un excelente medio de correlación y predicción de isotermas de adsorción de mezclas gaseosas a partir de su correspondiente información por componente puro, siempre y cuando en el sistema predominen las interacciones gas-sólido del tipo van der Waals. Sin embargo para el caso de zeolitas su capacidad de predicción es inferior al modelo de la solución hueca [12,13,33,58,64,65,70].

En 1988 Moon y Tien [43] trataron ésta teoría desde el punto de vista de heterogeneidad energética superficial. Ellos trabajaron en el siguiente lineamiento.

"... no parece haber alguna limitante para desarrollar un criterio correcto para los sitios de localización (de adsorbato). "

En base a un procedimiento de prueba y error ellos encontraron útil las siguientes proposiciones.

- Sitio de localización regular. (RSM; Regular Site-Matching)

$$A_i(\xi_j) = A_j(\xi_j) + S_{ij} \quad \text{A.31}$$

!S_{ij}! ≤ 1; i ≠ j

- Sitio de localización complementario. (CSM; Complementary Site-Matching)

$$A_i(\xi_i) = 1 - A_j(\xi_j) + S_{ij}$$

A.32

$$|S_{ij}| \leq 1; \quad i \neq j$$

- donde; ξ_k = Energía de adsorción del k-esimo adsorbato
 A_k = Función de distribución acumulativa de ξ_k .
 S_{ij} = Constante de condición de sitio localizado regular.
 S_{ij} = Constante de condición de sitio localizado complementario.

De su procedimiento Moon y Tien llegaron a las siguientes conclusiones :

- La condición RSM implica que si todos los sitios de adsorción se arreglan en orden ascendente respecto a sus energías de adsorción con respecto al i-esimo adsorbato, ξ_i , entonces estos sitios caen dentro del orden ascendente de la j-esima energía de adsorción del adsorbente. En otra palabras, que un acomodo del tipo RSM significa que todos los sitios que favorecen la adsorción del i-esimo adsorbato también favorecen la del j-esimo adsorbato.
- La condición CSM implica que un arreglo ascendente de acuerdo a ξ_i es un arreglo en orden descendente de ξ_j . Y esta condición es opuesta a la significancia de RSM.

Moon-Tien auguran un mejor futuro predictor para el modelo IAS siempre y cuando se incluyan los dos términos que describen el efecto competitivo entre los adsorbatos y con lo cual se mejorará la descripción del equilibrio de adsorción.

* OTRA TEORIAS.

Existe una lista muy larga de modelos que da la apariencia que más se ha hecho en el campo teórico que en la parte experimental.

Algunos modelos como el propuesto por Fernbacher y Wenzel [21] tratan de incluir las condiciones no ideales considerando que el sistema es una perfecta analogía del equilibrio gas-líquido, pero que aún se encuentra en estado de desarrollo. Otros como el propuesto por Gonzalez y Holland [27] visualizan el equilibrio adsorbativo como un equilibrio químico y enlazan la ocupación de los sitios de adsorción probables con la información medible a través de sus expresiones que sugieren una " cinética de ocupación ". Otros más como el de Van der Vlist y Van der Meijden [69] proponen el empleo de polinomios de ajuste para trata de representar la función adsorbativa experimental, pero esta limitada su aplicación a zonas de composición muy restringidas.

Como no fué nuestra intención hacer un análisis comparativo de cada uno de estos modelos hemos tomado del análisis hecho por otros la elección del modelo de la solución hueca, VS-FH, como la herramienta de ajuste y predicción de nuestra información experimental. La comparación de los representantes más importantes de cada tendencia conceptual se pueden revisar en las referencias [3,12,33,58,64,70].

A P E N D I C E B

AGENTES Y PREDICCIÓN DE HIDRATACION DE AIRE AMBIENTE

En este apéndice se incluyen algunas tablas y ecuaciones útiles para conocer o predecir la humedad en el aire ambiente.

La humedad del aire puede estimarse empleando la siguiente fórmula cuando se emplea como promotor al ácido sulfúrico [40] :

$$\log_{10}(\% \text{ HR}) = \left[a - \frac{b}{T} \right] - \log_{10}(P_s) \quad \text{B.1}$$

donde; % HR = Porcentaje de humedad relativa.

P_s = Presión de vapor saturado de la solución líquida a una temperatura dada.

a, b = Constantes ajustadas dadas en la tabla B.1

T = Temperatura del sistema, válida en el rango de $20^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$.

TABLA B.1 Valores de las constantes a y b en relación a la concentración, C, de ácido sulfúrico en la fórmula B.1. Rango de aplicación con la temperatura de 20°C a 70°C .

| C, % | a | b | C, % | a | b |
|------|-------|------|------|-------|------|
| 10 | 8.925 | 2259 | 60 | 8.841 | 2458 |
| 20 | 8.922 | 2268 | 70 | 8.832 | 2500 |
| 30 | 8.864 | 2271 | 80 | 9.293 | 3040 |
| 40 | 8.844 | 2299 | 90 | 9.255 | 3390 |
| 50 | 8.832 | 2357 | 95 | 9.790 | 3880 |

En la tabla B.2 se muestra una lista de la relación entre la presión de vapor de agua en aire y la concentración de ácido sulfúrico en el rango de temperatura de 0°C a 35°C .

TABLA B.2 Dependencia de la presión de vapor de agua (mm Hg) con la concentración de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. [40]

| CONTENIDO DE H ₂ SO ₄ , % VOLUMEN. | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA, C | 84.48 | 79.19 | 64.47 | 57.65 | 52.19 | 49.75 | 37.69 | 99.10 | 24.25 |
| 5 | 0.105 | 0.980 | 0.861 | 1.204 | 2.197 | 9.168 | 4.120 | 4.428 | 5.478 |
| 6 | 0.106 | 0.409 | 0.922 | 1.900 | 2.206 | 9.998 | 4.416 | 4.787 | 5.897 |
| 7 | 0.108 | 0.490 | 0.985 | 1.510 | 2.464 | 9.649 | 4.728 | 5.164 | 6.900 |
| 8 | 0.110 | 0.452 | 1.059 | 1.628 | 2.641 | 9.902 | 5.050 | 5.562 | 6.745 |
| 9 | 0.112 | 0.426 | 1.125 | 1.759 | 2.820 | 4.176 | 5.408 | 5.980 | 7.216 |
| 10 | 0.115 | 0.501 | 1.200 | 1.885 | 9.020 | 4.466 | 5.777 | 6.240 | 7.712 |
| 11 | 0.118 | 0.527 | 1.280 | 2.025 | 9.240 | 4.779 | 6.166 | 6.889 | 8.297 |
| 12 | 0.121 | 0.556 | 1.364 | 2.179 | 9.469 | 5.008 | 6.578 | 7.971 | 8.790 |
| 13 | 0.124 | 0.586 | 1.454 | 2.391 | 9.690 | 5.449 | 7.019 | 7.555 | 9.394 |
| 14 | 0.127 | 0.617 | 1.548 | 2.408 | 9.950 | 5.808 | 7.479 | 8.425 | 9.991 |
| 15 | 0.131 | 0.651 | 1.648 | 2.674 | 4.215 | 6.194 | 7.958 | 8.995 | 10.641 |
| 16 | 0.135 | 0.697 | 1.759 | 2.861 | 4.495 | 6.609 | 8.471 | 9.592 | 11.920 |
| 17 | 0.139 | 0.725 | 1.865 | 9.059 | 4.799 | 7.046 | 9.014 | 10.222 | 12.054 |
| 18 | 0.144 | 0.765 | 1.989 | 9.207 | 5.107 | 7.495 | 9.586 | 10.885 | 12.820 |
| 19 | 0.149 | 0.808 | 2.108 | 9.492 | 5.410 | 7.980 | 10.191 | 11.589 | 19.628 |
| 20 | 0.154 | 0.859 | 2.241 | 9.728 | 5.792 | 8.494 | 10.891 | 12.917 | 14.482 |
| 21 | 0.159 | 0.901 | 2.980 | 9.977 | 6.166 | 9.099 | 11.506 | 19.090 | 15.989 |
| 22 | 0.165 | 0.952 | 2.528 | 4.249 | 6.561 | 9.615 | 12.220 | 19.904 | 16.960 |
| 23 | 0.171 | 1.006 | 2.684 | 4.529 | 6.976 | 10.226 | 12.974 | 14.760 | 17.900 |
| 24 | 0.177 | 1.064 | 2.849 | 4.820 | 7.422 | 10.872 | 19.771 | 15.661 | 18.997 |
| 25 | 0.184 | 1.125 | 9.024 | 5.195 | 7.892 | 11.557 | 14.619 | 16.610 | 19.516 |
| 26 | 0.191 | 1.190 | 9.209 | 5.469 | 8.388 | 12.282 | 15.509 | 17.608 | 20.697 |
| 27 | 0.199 | 1.258 | 9.405 | 5.822 | 8.914 | 19.050 | 16.449 | 18.659 | 21.941 |
| 28 | 0.207 | 1.991 | 9.611 | 6.197 | 9.471 | 19.862 | 17.496 | 19.765 | 29.200 |
| 29 | 0.216 | 1.408 | 9.890 | 6.594 | 10.060 | 14.729 | 18.485 | 20.929 | 24.650 |
| 30 | 0.225 | 1.490 | 4.791 | 7.011 | 10.684 | 15.099 | 19.594 | 22.154 | 26.117 |
| 31 | 0.235 | 1.577 | 4.905 | 7.459 | 11.945 | 16.600 | 20.765 | 29.449 | 27.640 |
| 32 | 0.245 | 1.670 | 4.564 | 7.999 | 12.045 | 17.622 | 22.009 | 24.800 | 29.900 |
| 33 | 0.256 | 1.767 | 4.898 | 8.492 | 12.785 | 18.704 | 29.911 | 26.228 | 91.025 |
| 34 | 0.268 | 1.871 | 5.127 | 8.962 | 19.569 | 19.850 | 24.692 | 27.792 | 92.647 |
| 35 | 0.280 | 1.881 | 5.492 | 9.524 | 14.400 | 21.069 | 25.452 | 29.914 | 94.770 |

Para producir una cierta humedad ambiente se emplean soluciones de ciertas sales. La tabla B.3 es una muestra de las mismas [40].

TABLA B.3 Humedad del aire ambiente promovida por soluciones acuosas de diversas sales a diferentes temperaturas.

| Fase Sólida | t. C | % | Fase Sólida | t. C | % |
|--|-------|------|--|-------|------|
| BaCl ₂ ·2H ₂ O | 24.5 | 88.0 | NH ₄ H ₂ PO ₄ | 25.0 | 93.0 |
| CaSO ₄ ·5H ₂ O | 20.0 | 98.0 | NH ₄ H ₂ PO ₄ | 30.0 | 92.9 |
| KBr | 20.0 | 84.0 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 20.0 | 81.0 |
| K ₂ CrO ₄ | 20.0 | 88.0 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 25.0 | 81.1 |
| K ₂ HPO ₄ | 20.0 | 92.0 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 30.0 | 81.8 |
| KHSO ₄ | 20.0 | 86.0 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 108.2 | 75.0 |
| NH ₄ Cl | 20.0 | 79.2 | NaBrO ₃ | 20.0 | 92.0 |
| NH ₄ Cl | 25.0 | 79.3 | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 18.5 | 92.0 |
| NH ₄ Cl | 30.0 | 79.5 | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 24.5 | 87.0 |
| Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O | 20.0 | 95.0 | NaF | 100.0 | 96.6 |
| Na ₂ S ₂ O ₈ ·5H ₂ O | 20.0 | 78.0 | Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O | 20.0 | 95.0 |
| Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | 20.0 | 93.0 | TlCl ₄ | 100.1 | 99.7 |
| Pb(CnO ₃) ₂ | 20.0 | 98.0 | TlNO ₃ | 100.3 | 98.7 |
| Pb(CnO ₃) ₂ | 103.5 | 88.4 | Tl ₂ SO ₄ | 104.7 | 84.8 |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ | 20.0 | 93.1 | ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 5.0 | 94.7 |
| | | | ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 20.0 | 90.0 |

A P E N D I C E C

MUESTRA DESCRIPTIVA DEL CALCULO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCION

En este apéndice se presenta la muestra numérica del procedimiento de cálculo para transformar la información de los diferentes registros experimentales a la curva de transmisión, para posteriormente integrar dicha función.

Como se dijo en el capítulo V, la función de transmisión está formada por un número finito de puntos de agua adsorbida. El principio de los cálculos se expresa como sigue :

| | | | | |
|---|----|--|---|---|
| Masa de agua que entra al adsorbedor $(W_e)_{H_2O}$ | -- | Masa de agua que deja el adsorbedor $(W_s)_{H_2O}$ | = | Masa de agua adsorbida $(W_A)_{H_2O}$ |
|---|----|--|---|---|

C.1

En la parte descriptiva del experimento se comentó que en pruebas preliminares se había encontrado una excelente concordancia entre la humedad que se registró a la salida del sistema de saturación y la humedad existente dentro del adsorbedor. Por tanto el cálculo de la masa de vapor de agua que entra al adsorbedor, $(W_e)_{H_2O}$, se efectuará a partir de la información del saturador.

La cantidad de agua que sale del adsorbedor, $(W_s)_{H_2O}$, se calculará a partir de la información registrada a la salida del adsorbedor.

La mecánica de cálculo que se implementó en el programa de cómputo, que se incluye al final de este apéndice, se realizó sobre la información de una corrida experimental tomada arbitrariamente.

De gases ideales :

$$\rho_{MEZ} = \frac{P_{SAT} \cdot P_{MEZ}}{R \cdot T_{SAT}} = \frac{(2.157 \text{ atm}) \left(28.81 \frac{\text{gr}}{\text{gmol}} \right)}{\left(82.05 \frac{\text{atm} \cdot \text{cc}}{\text{gmol} \cdot \text{K}} \right) (271.05 \text{ K})}$$

$$= 0.002794 \frac{\text{gr Mezcla}}{\text{cc}}$$

$$P_{MEZ} = \sum Y_i \cdot P_{Mi} =$$

$$= (0.003049)18.0 + (1 - 0.003049)28.84 = 28.81$$

$$(W_E)_{MEZ} = (F_E)_{MEZ} \cdot \rho_{MEZ} \left(95.029 \frac{\text{cc}}{\text{min}} \right) \left(0.002794 \frac{\text{gr}}{\text{cc}} \right) =$$

$$= 0.265511 \frac{\text{gr Mezcla}}{\text{min}}$$

$$(W_E)_{H_2O} = (\bar{Y}_E)_{H_2O} \cdot (W_E)_{MEZ} = 0.004880 \cdot (0.265511) =$$

$$= 0.001296 \frac{\text{gr H}_2\text{O}}{\text{min}}$$

$$(\bar{Y}_E)_{H_2O} = (Y_E)_{H_2O} \cdot \frac{P_{MEZ}}{P_{M_{H_2O}}} = 0.003049 \cdot \frac{28.81}{18.0} =$$

$$= 0.004880$$

- Determinación de la masa que sale del adsorbedor.

Transformación de cada uno de los registros de temperatura a la salida del adsorbedor.

$$T_s = -56.1 \text{ C} \quad \rightarrow \quad P_s^{\text{vap}} = 0.013794 \text{ mm Hg}$$

Determinación de la composición :

$$(Y_s)_{H_2O} = \frac{P_s^{\text{vap}}}{P_s} = \frac{0.13794 \text{ mm Hg}}{600 \text{ mm Hg}} = 0.00023$$

De la bitácora del experimento se tiene la siguiente información:

Temperatura en el adsorbedor : 25 C = 298.15 K

Temperatura de saturación : - 2.10 C = 271.05 K

Temperatura de rocío inicial : - 56.1 C

(Al tiempo cero)

Temperatura rocío al equilibrio : - 2.10 C

(Al tiempo final de 2820 min)

Rapidez de flujo promedio : 50 ml / 15 s

Presión en el saturador : 0.92 Kg/cm² man.

Presión a la salida del adsorbedor : 600 mm Hg.

NOTA :

La presión atmosférica en la ciudad de México es de 585 mm Hg (0.795 Kg/cm²).

Durante la experimentación existió una variación máxima de 3.2 C en la temperatura ambiente del área circundante del dispositivo experimental. Se tomó un promedio geométrico de los registros de acuerdo a la distribución mostrada en la tabla C.1.

TABLA C.1 Variación de la temperatura ambiental durante el experimento.

| Temperatura, °C | Duración, min | % Duración |
|-----------------|---------------|--------------|
| 22.0 | 117 | 4.1 |
| 22.1 | 39 | 1.4 |
| 22.2 | 86 | 3.1 |
| 22.3 | 7 | 0.2 |
| 22.4 | 76 | 2.7 |
| 22.5 | 108 | 3.8 |
| 22.6 | 227 | 8.0 |
| 22.7 | 94 | 3.3 |
| 22.8 | 284 | 10.1 |
| 22.9 | 201 | 7.1 |
| 23.0 | 519 | 18.4 |
| 23.2 | 86 | 3.0 |
| 23.3 | 137 | 4.9 |
| 23.4 | 46 | 1.6 |
| 23.5 | 60 | 2.1 |
| 23.6 | 44 | 1.6 |
| 23.7 | 17 | 0.6 |
| 23.8 | 61 | 2.2 |
| 24.0 | 198 | 7.0 |
| 24.1 | 16 | 0.6 |
| 24.2 | 21 | 0.7 |
| 24.3 | 30 | 1.1 |
| 24.4 | 17 | 0.6 |
| 24.5 | 53 | 1.9 |
| 24.8 | 124 | 4.5 |
| 25.0 | 92 | 3.3 |
| 25.1 | 35 | 1.2 |
| 25.2 | 59 | 2.1 |
| Totales | 2820 | 100.0 |

El valor ponderado de la temperatura ambiente es de 23.5 C.

- Determinación de la masa que entra al adsorbedor.

Primero se transformará el registro de la temperatura de rocío en el sistema de saturación usando las tablas del manual del ingeniero químico y/o las tablas reportadas por Panametrics.

$$T_{SAT} = - 2.10 \text{ C} \quad \rightarrow \quad P_E^{vap} = 3.848 \text{ mm Hg}$$

Dadas las condiciones dentro del sistema de saturación y del sistema gaseoso que se maneja, es aceptable considerar que aplica la ley de Dalton por tanto la composición del gas a la entrada será :

$$(Y_E)_{H_2O} = \frac{P_E^{vap}}{P_{SAT}} = \frac{3.848 \text{ mm Hg}}{\left[0.92 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2} + 0.795 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2} \right] \left[\frac{585 \text{ mm Hg}}{0.795 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}} \right]}$$

$$= 0.003049$$

El gasto corregido dentro del saturador es de acuerdo a las ecuaciones IV.1 y V.I el siguiente :

$$T_{AMB} = 23.5 \text{ c} \quad \rightarrow \quad P_{AMB}^{vap} = 21.714 \text{ mm Hg}$$

$$P_{BURB} = P_{ATM} - P_{AMB} = (585 - 21.714) = 563.286 \text{ mm Hg}$$

$$F = 200 \frac{\text{cc}}{\text{min}} \cdot \frac{563.286 \text{ mm Hg}}{585 \text{ mm Hg}} \cdot \frac{298.15 \text{ K}}{296.65 \text{ K}} = 193.580 \frac{\text{cc}}{\text{min}}$$

$$(F_E)_{MEZ} = 193.550 \frac{\text{cc}}{\text{min}} \cdot \frac{563.286 \left[\frac{298.15}{271.05} \right]}{\left[0.92 + 0.795 \right] \left[\frac{585}{0.795} \right]} = 95.029 \frac{\text{cc}}{\text{min}}$$

De gases ideales :

$$\rho_{MEZ} = \frac{P_s \cdot P_{MEZ}}{R \cdot T_{Ads}} = \frac{\left(\frac{600}{565} \text{ atm} \right) \left(28.839751 \frac{\text{gr}}{\text{gmol}} \text{ Mezcla} \right)}{\left(82.05 \frac{\text{atm} \cdot \text{cc}}{\text{gmol} \cdot \text{K}} \right) \left(298.15 \text{ K} \right)}$$

$$\rho_{MEZ} = (0.000023)18.0 + (1-0.000023) \cdot 28.84 = 28.839751$$

El gasto másico del efluente del adsorbedor es :

$$\begin{aligned} (W_s)_{MEZ} &= F \cdot \rho_{MEZ} = \left(193.550 \frac{\text{cc}}{\text{min}} \right) \left(0.001209 \frac{\text{gr}}{\text{cc}} \right) = \\ &= 0.234002 \frac{\text{gr}}{\text{min}} \text{ Mezcla} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (W_s)_{H_2O} &= (\bar{Y}_s)_{H_2O} \cdot (W_s)_{MEZ} = 0.000037 \cdot (0.234002) = \\ &= 0.00009 \frac{\text{gr H}_2\text{O}}{\text{min}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\bar{Y}_s)_{H_2O} &= (\bar{Y}_s)_{H_2O} \cdot \frac{P_{MEZ}}{P_{MH_2O}} = 0.000023 \cdot \frac{28.839751}{18.0} = \\ &= 0.000037 \end{aligned}$$

Por tanto el primer valor de agua en el experimento es :

$$(W_A)_{H_2O} = 0.001296 - 0.000009 = 0.001287 \frac{\text{gr H}_2\text{O}}{\text{min}}$$

En forma análoga se procederá a calcular todos los puntos restantes que conforman la función de transmisión. Posteriormente se realiza el procedimiento de integración de la funcionalidad empleando el método de la cuadratura Gauss-Legendre como se describió en el capítulo V.

TABLE A-1

VAPOR PRESSURE OF WATER

PRESSURE OF AQUEOUS VAPOR
VAPOR PRESSURE OF ICEPressure of aqueous vapor over ice in mm of Hg for temperatures from
-80 to 0°C.

| Temp. °C | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| -80 | 0.00070 | 0.00084 | 0.00103 | 0.00127 | 0.00157 |
| -80 | 0.00140 | 0.00179 | 0.00230 | 0.00294 | 0.00370 |
| -70 | 0.0118 | 0.0143 | 0.0175 | 0.0217 | 0.0270 |
| -60 | 0.0808 | 0.0914 | 0.0114 | 0.0149 | 0.0191 |
| -50 | 0.02255 | 0.240 | 0.178 | 0.138 | 0.108 |
| -40 | 0.0656 | 0.0768 | 0.0919 | 0.1081 | 0.1278 |
| -30 | 0.2859 | 0.2318 | 0.1873 | 0.1507 | 0.1209 |

| Temp. °C | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| -29 | 0.317 | 0.311 | 0.304 | 0.298 | 0.292 |
| -28 | 0.331 | 0.344 | 0.337 | 0.330 | 0.324 |
| -27 | 0.389 | 0.381 | 0.374 | 0.366 | 0.359 |
| -26 | 0.450 | 0.422 | 0.414 | 0.405 | 0.397 |
| -25 | 0.478 | 0.467 | 0.457 | 0.448 | 0.439 |
| -24 | 0.528 | 0.515 | 0.505 | 0.495 | 0.486 |
| -23 | 0.580 | 0.569 | 0.558 | 0.547 | 0.536 |
| -22 | 0.640 | 0.627 | 0.615 | 0.603 | 0.592 |
| -21 | 0.705 | 0.691 | 0.678 | 0.665 | 0.652 |
| -20 | 0.778 | 0.761 | 0.747 | 0.732 | 0.719 |
| -19 | 0.854 | 0.835 | 0.820 | 0.806 | 0.791 |
| -18 | 0.939 | 0.921 | 0.904 | 0.887 | 0.870 |
| -17 | 1.031 | 1.012 | 0.993 | 0.975 | 0.956 |
| -16 | 1.132 | 1.111 | 1.091 | 1.070 | 1.051 |
| -15 | 1.241 | 1.219 | 1.196 | 1.175 | 1.153 |
| -14 | 1.361 | 1.336 | 1.312 | 1.288 | 1.264 |
| -13 | 1.490 | 1.464 | 1.437 | 1.411 | 1.386 |
| -12 | 1.632 | 1.602 | 1.574 | 1.546 | 1.518 |
| -11 | 1.785 | 1.753 | 1.722 | 1.691 | 1.661 |
| -10 | 1.950 | 1.916 | 1.883 | 1.849 | 1.817 |
| -9 | 2.131 | 2.093 | 2.057 | 2.021 | 1.985 |
| -8 | 2.326 | 2.286 | 2.246 | 2.207 | 2.168 |
| -7 | 2.537 | 2.493 | 2.450 | 2.408 | 2.367 |
| -6 | 2.765 | 2.718 | 2.672 | 2.628 | 2.581 |
| -5 | 3.013 | 2.962 | 2.912 | 2.862 | 2.813 |
| -4 | 3.286 | 3.225 | 3.171 | 3.117 | 3.065 |
| -3 | 3.585 | 3.509 | 3.451 | 3.393 | 3.336 |
| -2 | 3.860 | 3.816 | 3.753 | 3.691 | 3.630 |
| -1 | 4.217 | 4.147 | 4.079 | 4.012 | 3.946 |
| 0 | 4.579 | 4.504 | 4.431 | 4.359 | 4.287 |

USE TEMPERATURES LISTED AS:

- Dew Points
- Frost Points
- Ambient or actual gas temperatures

USE VALUES LISTED FOR:

- P (Partial pressure H₂O)
- P_s (Saturated vapor pressures)

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C

Pressure of aqueous vapor over water in mm of Hg for temperatures from
-13.8 to 100°C. Values for fractional degrees between 0 and 89 were
obtained by interpolation.

| Temp °C | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 4.379 | 4.547 | 4.715 | 4.883 | 5.051 |
| 1 | 4.826 | 4.975 | 5.124 | 5.273 | 5.422 |
| 2 | 5.294 | 5.370 | 5.447 | 5.525 | 5.603 |
| 3 | 5.685 | 5.766 | 5.848 | 5.931 | 6.015 |
| 4 | 6.101 | 6.187 | 6.274 | 6.363 | 6.453 |
| 5 | 6.543 | 6.635 | 6.728 | 6.822 | 6.917 |
| 6 | 7.013 | 7.111 | 7.209 | 7.309 | 7.411 |
| 7 | 7.513 | 7.617 | 7.722 | 7.828 | 7.936 |
| 8 | 8.045 | 8.155 | 8.267 | 8.380 | 8.494 |
| 9 | 8.609 | 8.727 | 8.845 | 8.963 | 9.086 |
| 10 | 9.209 | 9.332 | 9.458 | 9.585 | 9.714 |
| 11 | 9.844 | 9.978 | 10.109 | 10.244 | 10.380 |
| 12 | 10.518 | 10.658 | 10.799 | 10.941 | 11.085 |
| 13 | 11.231 | 11.379 | 11.528 | 11.680 | 11.833 |
| 14 | 11.987 | 12.144 | 12.302 | 12.462 | 12.624 |
| 15 | 12.766 | 12.953 | 13.121 | 13.290 | 13.461 |
| 16 | 13.674 | 13.899 | 14.087 | 14.266 | 14.447 |
| 17 | 14.632 | 14.915 | 15.203 | 15.492 | 15.784 |
| 18 | 15.677 | 16.073 | 16.471 | 16.871 | 17.272 |
| 19 | 16.877 | 17.385 | 17.894 | 18.405 | 18.919 |

TABLE A-1 contd.

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C (Continued)

| Temp °C | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 20 | 17.535 | 17.753 | 17.974 | 18.197 | 18.422 |
| 21 | 18.650 | 18.880 | 19.113 | 19.349 | 19.587 |
| 22 | 19.827 | 20.070 | 20.318 | 20.565 | 20.813 |
| 23 | 21.068 | 21.324 | 21.583 | 21.843 | 22.109 |
| 24 | 22.377 | 22.648 | 22.922 | 23.198 | 23.476 |
| 25 | 23.756 | 24.039 | 24.326 | 24.617 | 24.912 |
| 26 | 25.209 | 25.509 | 25.812 | 26.117 | 26.426 |
| 27 | 26.739 | 27.053 | 27.374 | 27.696 | 28.021 |
| 28 | 28.349 | 28.680 | 29.015 | 29.354 | 29.697 |
| 29 | 30.043 | 30.392 | 30.745 | 31.102 | 31.461 |
| 30 | 31.824 | 32.191 | 32.561 | 32.934 | 33.312 |
| 31 | 33.693 | 34.082 | 34.471 | 34.864 | 35.261 |
| 32 | 35.653 | 36.068 | 36.477 | 36.891 | 37.308 |
| 33 | 37.729 | 38.155 | 38.584 | 39.018 | 39.457 |
| 34 | 39.898 | 40.344 | 40.796 | 41.251 | 41.710 |
| 35 | 42.175 | 42.644 | 43.117 | 43.595 | 44.078 |
| 36 | 44.563 | 45.054 | 45.549 | 46.050 | 46.556 |
| 37 | 47.067 | 47.582 | 48.102 | 48.627 | 49.157 |
| 38 | 49.692 | 50.231 | 50.774 | 51.323 | 51.879 |
| 39 | 52.442 | 53.009 | 53.580 | 54.156 | 54.737 |
| 40 | 55.324 | 55.91 | 56.51 | 57.11 | 57.72 |
| 41 | 58.34 | 58.96 | 59.58 | 60.22 | 60.86 |
| 42 | 61.50 | 62.14 | 62.80 | 63.48 | 64.18 |
| 43 | 64.80 | 65.48 | 66.16 | 66.86 | 67.56 |
| 44 | 68.26 | 68.97 | 69.69 | 70.41 | 71.14 |
| 45 | 71.88 | 72.62 | 73.36 | 74.12 | 74.88 |
| 46 | 75.65 | 76.43 | 77.21 | 78.00 | 78.80 |
| 47 | 79.60 | 80.41 | 81.23 | 82.07 | 82.87 |
| 48 | 83.71 | 84.56 | 85.42 | 86.28 | 87.14 |
| 49 | 88.02 | 88.90 | 89.79 | 90.69 | 91.59 |
| 50 | 92.51 | 93.5 | 94.4 | 95.3 | 96.3 |
| 51 | 97.20 | 98.2 | 99.1 | 100.1 | 101.1 |
| 52 | 102.09 | 103.1 | 104.1 | 105.1 | 106.2 |
| 53 | 107.20 | 108.2 | 109.3 | 110.4 | 111.4 |
| 54 | 112.51 | 113.6 | 114.7 | 115.8 | 116.9 |
| 55 | 118.04 | 119.1 | 120.3 | 121.5 | 122.6 |
| 56 | 123.83 | 125.0 | 126.2 | 127.4 | 128.6 |
| 57 | 129.82 | 131.0 | 132.3 | 133.5 | 134.7 |
| 58 | 136.08 | 137.3 | 138.5 | 139.9 | 141.2 |
| 59 | 142.60 | 143.9 | 145.2 | 146.6 | 148.0 |

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C (Continued)

| Temp °C | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 60 | 149.38 | 150.7 | 152.1 | 153.5 | 155.0 |
| 61 | 156.41 | 157.8 | 159.3 | 160.8 | 162.3 |
| 62 | 163.77 | 165.2 | 166.8 | 168.3 | 169.8 |
| 63 | 171.38 | 172.9 | 174.5 | 176.1 | 177.7 |
| 64 | 179.31 | 180.9 | 182.5 | 184.2 | 185.8 |
| 65 | 187.54 | 189.2 | 190.0 | 192.6 | 194.3 |
| 66 | 196.09 | 197.8 | 199.5 | 201.3 | 203.1 |
| 67 | 204.96 | 206.8 | 208.6 | 210.5 | 212.3 |
| 68 | 214.17 | 216.0 | 218.0 | 219.9 | 221.8 |
| 69 | 223.73 | 225.7 | 227.7 | 229.7 | 231.7 |
| 70 | 233.7 | 235.7 | 237.7 | 239.7 | 241.8 |
| 71 | 243.9 | 246.0 | 248.1 | 250.3 | 252.4 |
| 72 | 254.6 | 256.8 | 259.0 | 261.2 | 263.4 |
| 73 | 265.7 | 268.0 | 270.2 | 272.6 | 274.8 |
| 74 | 277.2 | 279.4 | 281.8 | 284.2 | 286.6 |
| 75 | 289.1 | 291.5 | 294.0 | 296.4 | 298.8 |
| 76 | 301.4 | 303.8 | 306.4 | 308.0 | 311.4 |
| 77 | 314.1 | 316.6 | 319.2 | 322.0 | 324.6 |
| 78 | 327.3 | 330.0 | 332.8 | 335.6 | 338.2 |
| 79 | 341.0 | 343.8 | 346.6 | 349.4 | 352.2 |
| 80 | 355.0 | 357.9 | 361.0 | 364.0 | 366.6 |
| 81 | 369.4 | 372.4 | 375.4 | 378.4 | 381.8 |
| 82 | 384.9 | 388.0 | 391.2 | 394.4 | 397.4 |
| 83 | 400.6 | 403.8 | 407.0 | 410.2 | 413.6 |
| 84 | 416.8 | 420.2 | 423.6 | 426.8 | 430.2 |
| 85 | 433.6 | 437.0 | 440.4 | 444.0 | 447.5 |
| 86 | 450.9 | 454.4 | 458.0 | 461.6 | 465.2 |
| 87 | 468.7 | 472.4 | 476.0 | 479.8 | 483.4 |
| 88 | 487.1 | 491.0 | 494.7 | 498.5 | 502.2 |
| 89 | 506.1 | 510.0 | 513.9 | 517.8 | 521.8 |
| 90 | 525.70 | 529.77 | 533.80 | 537.86 | 541.95 |
| 91 | 546.05 | 550.18 | 554.35 | 558.53 | 562.75 |
| 92 | 566.99 | 571.26 | 575.55 | 579.87 | 584.22 |
| 93 | 588.60 | 593.00 | 597.43 | 601.89 | 606.39 |
| 94 | 610.90 | 615.44 | 620.01 | 624.61 | 629.24 |
| 95 | 633.90 | 638.59 | 643.30 | 648.05 | 652.82 |
| 96 | 657.77 | 662.55 | 667.31 | 672.07 | 677.12 |
| 97 | 682.07 | 687.04 | 692.05 | 697.10 | 702.17 |
| 98 | 707.27 | 712.40 | 717.56 | 722.75 | 727.98 |
| 99 | 733.24 | 738.53 | 743.85 | 749.20 | 754.58 |
| 100 | 760.00 | 765.45 | 770.93 | 776.44 | 782.00 |
| 101 | 787.57 | 793.18 | 798.82 | 804.50 | 810.21 |

**LISTADO DE INTRODUCCION DE DATOS AL PROGRAMA DE CALCULO
DE LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE VAPOR DE AGUA**

C

C.....CALCULO DE ADSORCION AL EQUILIBRIO A PARTIR DE INFORMACION
C.....EXPERIMENTAL DE LOS REGISTROS "PUNTO DE ROCIO vs. TIEMPO"
C.....OBTENIDOS EN UNA PLANTA A NIVEL LABORATORIO.

! IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
DIMENSION ARG(15), F(15), W(15), Z(15), DP(1000), PH(1000)
DIMENSION PV(1000), TIM(1000), TABLA(1000,1000), TETA(400)
DIMENSION T1(3), T2(3), T3(3), T4(3), T5(3)
OPEN (UNIT = 3 , FILE = 'NUEVO.DAT' , STATUS = 'OLD')
OPEN (UNIT = 4 , FILE = 'NUEVO.RES' , STATUS = 'NEW')

C

C.....INFORMACION DEL BANCO PERMANENTE DE DATOS :
C.....LECTURA DE TEMPERATURA DE ROCIO Vs. PRESION DE SATURACION

! READ(3, 200) (DP(I), I = 1, 100) ! oC
READ(3, 202) (PH(I), I = 1, 100) ! mm Hg
DO 5 KI = 1, 100
5 DP(KI) = DP(KI) + 273.0

C

C.....FORMACION DE LA TABULACION DE INTERPOLACION (METODO DE LAS
C.....DIFERENCIAS DIVIDIDAS). GRADO DEL POLINOMIO ; G = 6

! CALL DTABLE (TABLA, DP, PH, 100, 6, TRUBL)

C

C.....LECTURA DE LAS RAICES Y VALORES DE PONDERACION DEL POLI-
C.....NOMIO ORTOGONAL DE LEGENDRE DE 14o. GRADO.

! READ(3, 204) (Z(J), J = 1, 15)
READ(3, 204) (W(J), J = 1, 15)

C

C.....LECTURA DE LOS REGISTROS EXPERIMENTALES :

!

C.....a).- NUMERO DE REGISTROS DE :

! READ(3, 208) NPR ! PUNTOS DE ROCIO
READ(3, 210) NDF ! DATOS DE FLUJO

C

C.....b).- CONDICIONES PROMEDIO DEL MEDIO AMBIENTE :

! READ(3, 212) TAMB ! oC
TAMB = TAMB + 273.15 ! oK
PAMB = 0.795 ! Kg/Cm² ABS.
PPAMB = 585.0 ! mm Hg.

C

C.....c).- CONDICIONES PROMEDIO EN EL SATURADOR :

! READ(3, 212) TSAT ! oC
TSAT = TSAT + 273.15 ! oK
READ(3, 212) PSAT ! Kg/Cm² man
PSAT = (PSAT + PAMB) * PPAMB/PAMB ! mm Hg abs.

C

C.....d).- TEMPERATURA PROMEDIO MAXIMA DE ADSORCION :

! READ(3, 212) TADS, PSAL ! oC, mm Hg
TADS = TADS + 273.15 ! oK

```

C
C
C
C.....e).- DATOS DE PUNTO DE ROCIO DURANTE ADSORCION :
!
  READ( 3, 220 ) ( PV(I), I = 1, NPR ) ! oC
  DDPMAX= PV(NPR)
  DO 7 I= 1, NPR
  PV(I) = PV(I) + 273.15 ! oK
  XARG = 0.D+00
  XARG = PV(I)
  PV(I) = 0.D+00 ! PV(I)[=] mm Hg
7
C
C.....f).- DATOS DE FLUJO A LA SALIDA DEL ADSORBEDOR :
!
  READ( 3, 222 ) ( TETA(J), J = 1, NDF )
  SUMA1 = 0.D+00
  DO 9 K = 1, NDF
9
  SUMA1 = SUMA1 + 50./ TETA(K)
  SUMA1 = SUMA1/FLOAT(NDF) ! mLt/seg
  GVOL = SUMA1 * 60. ! mLt/Min
  DPMAX = FNEWT( DP, PH, TABLA, 100, 6, 4, TSAT, TRUBL )
  DPMMAX = FNEWT( DP, PH, TABLA, 100, 6, 4, TADS, TRUBL )
C
  DPMAX[=] mmHg : DPMMAX[=] mmHg
  PORCHR= DPMAX/DPMMAX*100.0 ! PORCHR= Porciento de Humedad Relativa.
  PREL = DPMAX/PSAT*100.0 ! PREL= Presion Relativa
C
  PMAIR = 28.84
  PMH2O = 18.0
  RG = 82.05 ! atm-mLt/grmol-oK
C
C.....g).- DETERMINACION DE LA MASA QUE ENTRA AL ADSORBEDOR :
C
  DPSAT = FNEWT( DP, PH, TABLA, 100, 6, 4, TSAT, TRUBL )
  YNH2O = DPSAT/PSAT ! Faccion mol
  DPAMB = FNEWT( DP, PH, TABLA, 100, 6, 4, TAMB, TRUBL )
  PBUR = PPAMB - DPAMB
  FCORR = GVOL*(PBUR/PPAMB)*(TADS/TAMB) ! mLt/Min
  FADSE = FCORR*(PBUR/PADS)*(TADS/TSAT) ! mLt/Min
  PMMEZ = YNH2O*PMH2O + (1.0-YNH2O)*PMAIR
  RHOMEZ = ((PSAT/PAMB)+PMMEZ)/(RG*TSAT) ! gr/cc
  WMEZE = FADSE*RHOMEZ
  YWH2O = YNH2O * PMH2O / PMMEZ ! Fraccion peso
  WH2OE = YWH2O * WMEZE ! gr/Min
C
  PSAT[=]mm Hg abs.
C
  PSA1 = PSAT / 760.0 ! atm
C
  PAMB[=]Kg/Cm^2 ABS.
  PAM1 = PAMB / 1.033 ! atm
C
  GVOL = GVOL * ( PAM1 / PSA1 ) * ( TSAT / TAMB )
C
  GVOL [=] mLt/Min

```


C
C
C

```
CALL DTABLE ( TABLA, TIM, PV, NPR, IDD, TRUBL )
SUMA2 = 0.D+00
DO 17 K = 1, 15
ARG(K) = 0.D+00
XARG = ( Z(K) * ( BB - AA ) + BB + AA ) / 2.
ARG(K) = XARG
F(K) = FNEWT( TIM, PV, TABLA, NPR, IDD, IGP, XARG, TRUBL )
17 SUMA2 = SUMA2 + W(K) * F(K)
VALOR = ( BB - AA ) * SUMA2 / 2.
READ( 3, 228 ) WMM
CAPA = VALOR / WMM * 100.
WRITE( 4, 300 )
WRITE( 4, 302 ) TADS
WRITE( 4, 304 )
WRITE( 4, 306 ) PSA1
WRITE( 4, 308 ) TSAT
WRITE( 4, 310 )
WRITE( 4, 312 ) PAMI
WRITE( 4, 314 ) TAMB
WRITE( 4, 316 )
DO 19 K = 1, 15
19 WRITE( 4, 318 ) K, ARG(K), K, F(K)
WRITE( 4, 324 ) CAPA
WRITE( 4, 326 ) PORCHR
WRITE( 4, 328 ) PREL
WRITE( 4, 330 ) DDPMAX
WRITE( 4, 332 ) BB
GO TO 999
C....FORMATOS DE LECTURA
!
200 FORMAT( /// ( 15X, 5D10.2 ) )
202 FORMAT( 15X, 5D10.6 )
204 FORMAT( / ( 16X, 3D14.11 ) )
208 FORMAT( //, 15X, I5 )
210 FORMAT( 15X, I5 )
212 FORMAT( 22X, F7.2 )
220 FORMAT( 15X, 5D10.2 )
222 FORMAT( 15X, 5F7.2 )
224 FORMAT( 15X, ( F5.0, 2F3.0 ), ( F5.0, 2F3.0 ), ( F5.0, 2F3.0 ),
A ( F5.0, 2F3.0 ), ( F5.0, 2F3.0 ) )
226 FORMAT( 15X, I3 )
228 FORMAT( 15X, D10.4 )
C....FORMATOS DE ESCRITURA
!
300 FORMAT( ///, 5X,
A 48H***** ,
B 10H***** , /, 5X,
C 48H* RESULTADOS OBTENIDOS EN EL TRATAMIENTO DE DATO ,
D 10H DE LOS * , /, 5X,
E 48H* REGISTROS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS DE RGMP ,
F 10HMIENTO. * , /, 5X,
G 48H***** ,
H 10H***** )
302 FORMAT( /8X, TEMPERATURA DE ADSORCION (oK) = ', F7.2 ,
A /, 8X, '-----',
B '-----' )
304 FORMAT( /8X, 'CONDICIONES PROMEDIO EN EL SATURADOR : ',
A /, 8X, '-----' )
306 FORMAT( /, 15X, 'PRESION (atm) = ', F7.2 )
```

```

C
C
C
308  FORMAT( 15X,'TEMPERATURA (oK) = ', F7.2 )
310  FORMAT( //, 8X,'CONDICIONES PROMEDIO EN EL MEDIO AMBIENTE : ',
A      /, 8X,'-----' )
312  FORMAT( /, 15X,'PRESION (atm) = ', F7.2 )
314  FORMAT( 15X,'TEMPERATURA (oK) = ', F7.2 )
316  FORMAT( //, 8X,'PUNTOS SELECTOS DE TIEMPO (Min) ',
A'Vs. AGUA ADSORBIDA (gr/Min)',/8X,
B'-----',
C'-----')
318  FORMAT( 15X,'TIEMPO('I2,'3H)= ', D12.3, 4X,
A      'WH20('I2,'3H)= ', D12.6 )
324  FORMAT( //15X,
A'CAPACIDAD DINAMICA (gr H2O/gr MM) = ',F8.4,/,
B 15X,'-----',
C'-----' )
326  .FORMAT( /15X,
A'HUMEDAD RELATIVA (%) = ',F5.1, /15X,
B'-----')
328  FORMAT( /15X,
A'PRESION RELATIVA DE PSEUDOEQUILIBRIO = ',F8.4,/15X
B'-----',
C'-----')
330  FORMAT( /15X,
A'PUNTO DE ROCIO MAXIMO ALCANZADO (oC) = ',F5.1,/15X
B'-----',
C'-----')
332  FORMAT( /15X,
A'TIEMPO DE DURACION DEL EXPERIMENTO (MIN) = ',F8.3./15X
B'-----',
C'-----')

C
999  END
C

```



```
C
C
C
C.....SUBROUTINA DTABLA :   CALCULA LAS DIFERENCIAS DIVIDIDAS DE
C.....' Y(1)...Y(N) ' PARA TODOS LOS ORDENES DE M O MENORES Y
C.....LOS ALMACENA. PARA ARGUMENTOS INCONSISTENTES, TRUBL = 1.0
C.....EN LA SALIDA. POR OTRO LADO, SI TRUBL = 0.0 A LA SALIDA
C.....LOS DATOS SON CONSISTENTES.
```

```
!
      SUBROUTINE DTABLA ( TABLA, X, Y, N, M, TRUBL )
      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
      DIMENSION X(1000), Y(1000), TABLA(1000,1000)
C.....CALCULO DE LAS DIFERENCIAS DIVIDIDAS DE PRIMER ORDEN
C.....SE CHECA SI HAY INCONSISTENCIA
      IF ( M.LT.N ) GO TO 2
      TRUBL = 1.0
      RETURN
2
      NMI = N - 1
      DO 3 I = 1, NMI
3
      TABLA(I,1) = ( Y(I + 1) - Y(I) ) / ( X(I + 1) - X(I) )
      IF ( M.LE.1 ) GO TO 6
C.....CALCULO DE LAS DIFERENCIAS DIVIDIDAS DE ORDEN MAYOR
!
      DO 5 J = 2, M
      DO 5 I = J, NMI
      ISUB = 1 + 1 - J
      TABLA(I,J) = ( TABLA(I,J - 1) - TABLA(I - 1,J - 1) )
      TABLA(I,J) = TABLA(I,J) / ( X(I + 1) - X(ISUB) )
5
C
6
      TRUBL = 0.0
      RETURN
C
      END
```

C
C
C
C

C.....LA FUNCION " FNEWT " ASUME QUE X(1)...X(N) ESTAN EN ORDEN
C.....ASCENDENTE Y PRIMERO ANALIZA EL VALOR DE X PARA DETERMINAR
C.....QUE ELEMENTO ESTA MAS CERCA (.GE.) DEL ARGUMENTO " XARG "
C.....POR INTERPOLAR.

!

FUNCTION FNEWT (X, Y, TABLA, N, M, IDEG, XARG, TRUBL)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
DIMENSION X(1000) , Y(1000) , TABLA (1000 , 1000)

C.....CHECA SI EL ARGUMENTO ES INCONSISTENTE

!

IF (IDEG.LE.M) GO TO 2
TRUBL = 1.0
FNEWT = 0.0
RETURN

C.....BUSCA EL VECTOR X PARA EL ELEMENTO .GE. XARG

!

2 DO 4 I = 1 , N
IF (I.EQ.N.OR.XARG.LE.X(I)) GO TO 5
4 CONTINUE
5 MAX = I + IDEG / 2

C.....SE ASEGURA DE QUE TODAS LAS DIFERENCIAS ESTEN EN LA TABLA

!

IF (MAX.LE.IDEG) MAX = IDEG + 1
IF (MAX.GT.N) MAX = N

C.....CALCULA EL VALOR INTERPOLADO

!

YEST = TABLA(MAX - 1, IDEG)
IF (IDEG.LE.1) GO TO 13
IDEGM1 = IDEG - 1
DO 12 I = 1 , IDEGM1

ISUB1 = MAX - I
ISUB2 = IDEG - I
12 YEST = YEST * (XARG - X(ISUB1)) + TABLA(ISUB1 - 1, ISUB2)
13 ISUB1 = MAX - IDEG
TRUBL = 0.0
FNEWT = YEST * (XARG - X(ISUB1)) + Y(ISUB1)
RETURN

C

END

**LISTADO DEL PROGRAMA DE COMPUTO PARA EL CALCULO DE LA
CAPACIDAD DE ADSORCION DE VAPOR DE AGUA**

No. P.TOS. ROCIO = 310

No. DATS. FLUJO = 95

TEMP. AMB. PROM. (oC) = 23.34

TEMP. SAT. PROM. (oC) = 15.08

PRES. SAT. PROM. (Atm) = 0.91

TEMP. ADS. PROM. (oC) = 19.00

| | | | | | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PV(1 -5)= | -38.40 | -39.20 | -40.00 | -40.50 | -40.50 |
| PV(6 -10)= | -39.20 | -39.20 | -39.60 | -40.00 | -40.00 |
| PV(11 -15)= | -40.00 | -40.00 | -40.50 | -40.00 | -40.00 |
| PV(16 -20)= | -40.00 | -40.00 | -39.60 | -38.80 | -39.20 |
| PV(21 -25)= | -39.20 | -38.80 | -38.40 | -37.60 | -38.00 |
| PV(26 -30)= | -38.00 | -37.60 | -37.10 | -36.80 | -36.40 |
| PV(31 -35)= | -36.40 | -35.90 | -36.40 | -34.30 | -33.90 |
| PV(36 -40)= | -33.50 | -33.20 | -32.80 | -31.90 | -31.60 |
| PV(41 -45)= | -31.10 | -30.70 | -30.30 | -29.90 | -29.60 |
| PV(46 -50)= | -29.30 | -29.00 | -28.70 | -28.40 | -28.10 |
| PV(51 -55)= | -27.50 | -27.20 | -26.30 | -26.00 | -25.70 |
| PV(56 -60)= | -25.40 | -25.10 | -24.80 | -24.50 | -24.20 |
| PV(61 -65)= | -23.90 | -23.60 | -23.30 | -22.70 | -22.40 |
| PV(66 -70)= | -22.10 | -21.20 | -20.90 | -20.60 | -20.00 |
| PV(71 -75)= | -19.80 | -19.60 | -19.40 | -19.30 | -19.20 |
| PV(76 -80)= | -19.10 | -18.90 | -18.80 | -18.70 | -18.50 |
| PV(81 -85)= | -18.40 | -18.30 | -18.10 | -18.00 | -17.90 |
| PV(86 -90)= | -17.70 | -17.60 | -17.30 | -17.22 | -17.10 |
| PV(91 -95)= | -16.90 | -16.80 | -16.70 | -16.50 | -16.40 |
| PV(96 -100)= | -16.30 | -16.00 | -15.90 | -15.70 | -15.60 |
| PV(101 -105)= | -15.50 | -15.30 | -15.20 | -15.10 | -15.00 |
| PV(106 -110)= | -14.90 | -14.70 | -14.60 | -14.30 | -14.20 |
| PV(111 -115)= | -14.00 | -13.90 | -13.80 | -13.60 | -13.50 |
| PV(116 -120)= | -13.40 | -13.20 | -13.10 | -13.00 | -12.80 |
| PV(121 -125)= | -12.70 | -12.60 | -12.40 | -12.20 | -11.90 |
| PV(126 -130)= | -11.80 | -11.60 | -11.50 | -11.40 | -11.20 |
| PV(131 -135)= | -11.10 | -11.00 | -10.80 | -10.70 | -10.60 |
| PV(136 -140)= | -10.40 | -10.30 | -10.20 | -10.10 | -9.90 |
| PV(141 -145)= | -9.70 | -9.60 | -9.40 | -9.30 | -9.20 |
| PV(146 -150)= | -9.10 | -8.90 | -8.80 | -8.70 | -8.60 |
| PV(151 -155)= | -8.50 | -8.40 | -8.30 | -8.20 | -8.10 |
| PV(156 -160)= | -8.00 | -7.90 | -7.70 | -7.60 | -7.50 |
| PV(161 -165)= | -7.40 | -7.30 | -7.00 | -6.90 | -6.70 |
| PV(166 -170)= | -6.60 | -6.40 | -6.20 | -6.10 | -6.00 |
| PV(171 -175)= | -5.90 | -5.60 | -5.50 | -5.40 | -5.30 |
| PV(176 -180)= | -5.10 | -5.00 | -4.80 | -4.70 | -4.60 |
| PV(181 -185)= | -4.50 | -4.40 | -4.30 | -4.20 | -4.10 |
| PV(186 -190)= | -4.00 | -3.90 | -3.70 | -3.60 | -3.50 |
| PV(191 -195)= | -3.40 | -3.30 | -3.20 | -3.10 | -3.00 |
| PV(196 -200)= | -2.80 | -2.70 | -2.60 | -2.50 | -2.40 |
| PV(201 -205)= | -2.30 | -2.20 | -2.10 | -2.00 | -1.90 |
| PV(206 -210)= | -1.80 | -1.70 | -1.60 | -1.50 | -1.00 |
| PV(211 -215)= | -0.80 | -0.70 | -0.60 | -0.50 | -0.40 |
| PV(216 -220)= | -0.30 | -0.20 | -0.10 | -0.00 | 0.00 |
| PV(221 -225)= | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |
| PV(226 -230)= | 0.60 | 0.70 | 1.00 | 1.40 | 1.50 |
| PV(231 -235)= | 1.60 | 1.70 | 1.80 | 1.90 | 2.00 |
| PV(236 -240)= | 2.10 | 2.30 | 2.40 | 2.50 | 2.60 |
| PV(241 -245)= | 2.80 | 3.00 | 3.30 | 3.90 | 4.20 |
| PV(246 -250)= | 4.30 | 4.80 | 5.20 | 5.60 | 5.90 |
| PV(251 -255)= | 6.30 | 6.50 | 6.70 | 7.00 | 7.30 |
| PV(256 -260)= | 8.00 | 8.10 | 8.40 | 9.00 | 9.20 |
| PV(261 -265)= | 9.40 | 10.00 | 10.40 | 10.60 | 10.80 |
| PV(266 -270)= | 11.00 | 11.40 | 11.40 | 11.50 | 11.60 |
| PV(271 -275)= | 11.70 | 11.80 | 12.00 | 12.10 | 12.20 |

| | | | | | |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| PV(276 -280)= | 12.40 | 12.50 | 12.70 | 12.70 | 12.80 |
| PV(281 -285)= | 12.90 | 12.90 | 13.00 | 13.10 | 13.20 |
| PV(286 -290)= | 13.30 | 13.40 | 13.40 | 13.50 | 13.60 |
| PV(291 -295)= | 13.60 | 13.70 | 13.70 | 13.80 | 13.80 |
| PV(296 -300)= | 13.90 | 13.90 | 14.10 | 14.10 | 14.20 |
| PV(301 -305)= | 14.20 | 14.20 | 14.30 | 14.40 | 14.60 |
| PV(306 -310)= | 14.70 | 14.80 | 14.80 | 14.90 | 15.00 |
| TETA(1 -5)= | 15.19 | 15.02 | 15.32 | 15.16 | 15.30 |
| TETA(6 -10)= | 15.23 | 15.56 | 15.30 | 15.34 | 15.28 |
| TETA(11 -15)= | 15.47 | 15.44 | 15.41 | 15.43 | 15.42 |
| TETA(16 -20)= | 15.24 | 15.59 | 15.43 | 15.51 | 15.47 |
| TETA(21 -25)= | 15.72 | 15.56 | 15.56 | 15.54 | 15.50 |
| TETA(26 -30)= | 15.35 | 15.34 | 15.34 | 15.34 | 15.32 |
| TETA(31 -35)= | 15.26 | 15.54 | 15.50 | 15.45 | 15.44 |
| TETA(36 -40)= | 15.52 | 15.57 | 15.60 | 15.57 | 15.58 |
| TETA(41 -45)= | 15.44 | 15.53 | 15.35 | 15.51 | 15.27 |
| TETA(46 -50)= | 15.19 | 15.11 | 15.11 | 14.87 | 15.12 |
| TETA(51 -55)= | 15.19 | 15.60 | 15.29 | 15.89 | 15.03 |
| TETA(56 -60)= | 15.29 | 15.27 | 15.13 | 14.91 | 15.16 |
| TETA(61 -65)= | 15.30 | 14.88 | 15.56 | 15.50 | 15.66 |
| TETA(66 -70)= | 15.12 | 15.01 | 14.98 | 15.09 | 15.38 |
| TETA(71 -75)= | 15.28 | 15.37 | 15.65 | 15.55 | 15.78 |
| TETA(76 -80)= | 16.00 | 15.07 | 15.23 | 15.34 | 15.51 |
| TETA(81 -85)= | 15.62 | 15.67 | 15.42 | 15.85 | 14.88 |
| TETA(86 -90)= | 14.84 | 15.21 | 15.14 | 15.08 | 15.50 |
| TETA(91 -95)= | 15.24 | 15.22 | 15.29 | 15.87 | 15.12 |
| TI(1 -5)= | 4.43.00. | 4.49.00. | 5.06.00. | 5.20.00. | 5.30.00. |
| TI(6 -10)= | 5.42.00. | 5.55.00. | 6.08.00. | 6.20.00. | 6.33.00. |
| TI(11 -15)= | 6.42.00. | 6.55.00. | 7.05.00. | 7.15.00. | 7.25.00. |
| TI(16 -20)= | 7.35.00. | 7.45.00. | 7.55.00. | 8.08.00. | 8.18.00. |
| TI(21 -25)= | 8.25.00. | 8.29.00. | 8.37.00. | 8.40.00. | 8.50.00. |
| TI(26 -30)= | 8.58.00. | 9.02.00. | 9.15.00. | 9.26.00. | 9.30.00. |
| TI(31 -35)= | 9.35.00. | 9.42.00. | 9.50.00. | 10.03.00. | 10.10.00. |
| TI(36 -40)= | 10.11.55. | 10.14.05. | 10.17.00. | 10.20.00. | 10.22.00. |
| TI(41 -45)= | 10.24.00. | 10.26.00. | 10.27.22. | 10.29.09. | 10.30.41. |
| TI(46 -50)= | 10.31.42. | 10.35.18. | 10.36.15. | 10.37.34. | 10.38.38. |
| TI(51 -55)= | 10.42.00. | 10.44.00. | 10.47.00. | 10.49.00. | 10.50.00. |
| TI(56 -60)= | 10.51.30. | 10.52.57. | 10.54.29. | 10.55.31. | 10.56.46. |
| TI(61 -65)= | 10.58.13. | 10.59.27. | 11.00.43. | 11.03.19. | 11.04.26. |
| TI(66 -70)= | 11.05.40. | 11.09.38. | 11.10.51. | 11.12.02. | 11.14.15. |
| TI(71 -75)= | 11.15.24. | 11.16.48. | 11.18.36. | 11.19.47. | 11.20.57. |
| TI(76 -80)= | 11.21.59. | 11.23.10. | 11.24.12. | 11.25.06. | 11.26.13. |
| TI(81 -85)= | 11.27.10. | 11.28.21. | 11.29.20. | 11.30.21. | 11.31.15. |
| TI(86 -90)= | 11.32.26. | 11.33.28. | 11.35.17. | 11.36.23. | 11.37.21. |
| TI(91 -95)= | 11.38.24. | 11.39.21. | 11.40.15. | 11.41.26. | 11.42.24. |
| TI(96 -100)= | 11.43.11. | 11.45.14. | 11.46.17. | 11.47.14. | 11.48.08. |
| TI(101 -105)= | 11.49.11. | 11.50.09. | 11.51.07. | 11.52.06. | 11.53.03. |
| TI(106 -110)= | 11.54.04. | 11.54.55. | 11.55.49. | 11.57.42. | 11.58.39. |
| TI(111 -115)= | 11.59.39. | 12.00.36. | 12.01.30. | 12.02.28. | 12.03.20. |
| TI(116 -120)= | 12.04.16. | 12.05.22. | 12.06.07. | 12.07.06. | 12.07.56. |
| TI(121 -125)= | 12.08.56. | 12.09.43. | 12.10.46. | 12.12.28. | 12.14.22. |
| TI(126 -130)= | 12.15.16. | 12.16.02. | 12.17.08. | 12.18.02. | 12.18.51. |
| TI(131 -135)= | 12.19.50. | 12.20.45. | 12.21.30. | 12.22.27. | 12.23.17. |
| TI(136 -140)= | 12.24.15. | 12.25.05. | 12.25.55. | 12.26.49. | 12.27.43. |
| TI(141 -145)= | 12.30.16. | 12.31.14. | 12.32.57. | 12.33.43. | 12.35.28. |
| TI(146 -150)= | 12.36.17. | 12.38.06. | 12.38.57. | 12.39.40. | 12.41.29. |
| TI(151 -155)= | 12.41.58. | 12.43.07. | 12.43.57. | 12.44.48. | 12.46.24. |
| TI(156 -160)= | 12.47.18. | 12.48.07. | 12.49.44. | 12.50.33. | 12.52.12. |
| TI(161 -165)= | 12.52.58. | 12.53.52. | 12.56.18. | 12.57.49. | 12.59.24. |
| TI(166 -170)= | 13.00.19. | 13.02.35. | 13.04.15. | 13.05.05. | 13.05.50. |
| TI(171 -175)= | 13.07.27. | 13.09.43. | 13.10.29. | 13.11.10. | 13.12.49. |
| TI(176 -180)= | 13.14.16. | 13.15.09. | 13.16.36. | 13.18.09. | 13.19.00. |
| TI(181 -185)= | 13.19.46. | 13.20.27. | 13.21.09. | 13.22.39. | 13.23.33. |

| | | | | | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TI(186 -190)= | 13.24.19. | 13.25.03. | 13.26.28. | 13.27.59. | 13.28.45. |
| TI(191 -195)= | 13.27.27. | 13.30.16. | 13.30.58. | 13.32.29. | 13.33.13. |
| TI(196 -200)= | 13.34.38. | 13.35.19. | 13.36.13. | 13.37.37. | 13.38.23. |
| TI(201 -205)= | 13.39.03. | 13.39.54. | 13.40.37. | 13.41.59. | 13.42.49. |
| TI(206 -210)= | 13.43.30. | 13.44.16. | 13.44.58. | 13.45.48. | 13.47.06. |
| TI(211 -215)= | 13.47.54. | 13.48.34. | 13.49.19. | 13.50.14. | 13.51.44. |
| TI(216 -220)= | 13.52.14. | 13.52.55. | 13.53.42. | 13.54.22. | 13.55.05. |
| TI(221 -225)= | 13.56.37. | 13.57.50. | 13.59.30. | 14.00.48. | 14.02.11. |
| TI(226 -230)= | 14.03.43. | 14.05.19. | 14.08.31. | 14.10.23. | 14.13.19. |
| TI(231 -235)= | 14.14.43. | 14.16.12. | 14.17.22. | 14.18.43. | 14.20.09. |
| TI(236 -240)= | 14.22.18. | 14.24.49. | 14.26.21. | 14.29.38. | 14.28.53. |
| TI(241 -245)= | 14.35.52. | 14.37.15. | 14.41.00. | 14.47.00. | 14.50.00. |
| TI(246 -250)= | 14.53.00. | 15.00.00. | 15.06.00. | 15.12.00. | 15.17.00. |
| TI(251 -255)= | 15.23.00. | 15.25.00. | 15.29.00. | 15.36.00. | 15.40.00. |
| TI(256 -260)= | 15.52.00. | 15.55.00. | 16.00.00. | 16.11.00. | 16.17.00. |
| TI(261 -265)= | 16.21.00. | 16.34.00. | 16.48.00. | 16.55.00. | 17.02.00. |
| TI(266 -270)= | 17.12.00. | 17.30.00. | 17.34.00. | 17.38.00. | 17.44.00. |
| TI(271 -275)= | 17.49.00. | 17.53.00. | 18.09.00. | 18.18.00. | 18.21.00. |
| TI(276 -280)= | 18.35.00. | 18.44.00. | 18.52.00. | 19.00.00. | 19.04.00. |
| TI(281 -285)= | 19.13.00. | 19.19.00. | 19.23.00. | 19.35.00. | 19.47.00. |
| TI(286 -290)= | 19.58.00. | 20.05.00. | 20.10.00. | 20.22.00. | 20.30.00. |
| TI(291 -295)= | 20.36.00. | 20.45.00. | 20.50.00. | 21.00.00. | 21.11.00. |
| TI(296 -300)= | 21.22.00. | 21.34.00. | 21.44.00. | 21.53.00. | 22.04.00. |
| TI(301 -305)= | 22.18.00. | 22.20.00. | 22.33.00. | 22.44.00. | 23.18.00. |
| TI(306 -310)= | 23.27.00. | 23.43.00. | 23.49.00. | 24.17.00. | 24.33.00. |
| DIVNES. DIV. = | 6 | | | | |
| GRADO POLI = | 3 | | | | |
| PESO MALLA MOL= | 3.4131 | | | | |

**LISTADO DE SALIDA DE RESULTADOS DEL PROGRAMA DE CALCULO
DE LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE VAPOR DE AGUA**

 * RESULTADOS OBTENIDOS EN EL TRATAMIENTO DE DATOS DE LOS *
 * REGISTROS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS DE ROMPIMIENTO. *

TEMPERATURA DE ADSORCION (oC) = 19.00

CONDICIONES PROMEDIO EN EL SATURADOR :

PRESION (atm) = 1.67
 TEMPERATURA (oC) = 15.08

CONDICIONES PROMEDIO EN EL MEDIO AMBIENTE :

PRESION (atm) = 0.79
 TEMPERATURA (oC) = 23.34

PUNTOS SELECTOS DE TIEMPO (Min) Vs. AGUA ADSORBIDA (gr/Min)

| | | | |
|-------------|-----------|-----------|--------------|
| TIEMPO(1)= | 0.595D+03 | WH20(1)= | 0.649001D-03 |
| TIEMPO(2)= | 0.715D+03 | WH20(2)= | 0.324767D-03 |
| TIEMPO(3)= | 0.475D+03 | WH20(3)= | 0.973178D-03 |
| TIEMPO(4)= | 0.830D+03 | WH20(4)= | 0.188297D-03 |
| TIEMPO(5)= | 0.360D+03 | WH20(5)= | 0.113534D-02 |
| TIEMPO(6)= | 0.935D+03 | WH20(6)= | 0.116834D-03 |
| TIEMPO(7)= | 0.255D+03 | WH20(7)= | 0.115880D-02 |
| TIEMPO(8)= | 0.103D+04 | WH20(8)= | 0.712413D-04 |
| TIEMPO(9)= | 0.164D+03 | WH20(9)= | 0.116105D-02 |
| TIEMPO(10)= | 0.110D+04 | WH20(10)= | 0.428972D-04 |
| TIEMPO(11)= | 0.903D+02 | WH20(11)= | 0.116084D-02 |
| TIEMPO(12)= | 0.115D+04 | WH20(12)= | 0.200868D-04 |
| TIEMPO(13)= | 0.373D+02 | WH20(13)= | 0.116154D-02 |
| TIEMPO(14)= | 0.118D+04 | WH20(14)= | 0.946043D-05 |
| TIEMPO(15)= | 0.714D+01 | WH20(15)= | 0.116034D-02 |

CAPACIDAD DINAMICA (gr H2O/gr MM) = 22.0986

HUMEDAD RELATIVA (%) = 78.0

PRESION RELATIVA DE PSEUDOEQUILIBRIO = 1.0223

PUNTO DE ROCIO MAXIMO ALCANZADO (oC) = 15.0

TIEMPO DE DURACION DEL EXPERIMENTO (MIN) = 790.000

A P E N D I C E D

INTEGRACION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION

En el capítulo V se trató lo referente a la teoría de la integración de la función de distribución y en el apéndice C se presentó la muestra numérica de dicho cálculo. En este capítulo se hará mención de la elección del grado del polinomio de Legendre.

El número de puntos selectos elegidos para evaluar la integral se determinó realizando una serie de dichos cálculos, variando el grado del polinomio. En teoría entre más se aproxime a infinito el grado del polinomio empleado mayor será la precisión de la integración. Prácticamente el valor del polinomio se asignará cuando el valor del área se estabilice a un cierto valor de tolerancia.

El caso experimental considerado tiene los siguientes registros :

| | | |
|------------------------------------|---|--------------------|
| Temperatura en el adsorbedor | : | 19 C = 292.15 K |
| Temperatura de saturación | : | 15 C = 288.23 K |
| Temperatura ambiente promedio | : | 23.34 C = 296.49 K |
| Rapidez de flujo promedio | : | 50 ml / 15 s |
| Presión en el saturador | : | 1.67 atm. abs. |
| Presión a la salida del adsorbedor | : | 600 mm Hg. |
| Tiempo de equilibrio experimental | : | 1180.0 min. |

En la siguiente tabla se presenta el valor de la capacidad de agua adsorbida calculada y el número de puntos selectos con que se realizó la integración.

TABLA D.1 Elección del grado del polinomio.

| Puntos selectos | Capacidad, % |
|-----------------|--------------|
| 2 | 22.19 |
| 3 | 21.92 |
| 4 | 22.22 |
| 5 | 22.04 |
| 6 | 22.04 |
| 10 | 22.06 |
| 15 | 22.09 |

Considerando que el grado de error experimental que se puede tener de corrida a corrida bajo las mismas condiciones experimentales, se estimó que es aceptable tomar el valor de la integración en la unidad después del punto decimal. Con lo anterior el grado del polinomio considerado es de catorceavo orden.

A P E N D I C E E

AJUSTE PARAMETRICO DEL MODELO DE LA " SOLUCION HUECA " (VERSIONES : ISOTERMICA Y CON EFECTO DE LA TEMPERATURA)

Un modelo matemático es una entidad creada con la intención de describir cuantitativamente un sistema físico. Son preferibles aquellos modelos que estén basados en mayor grado del entendimiento teórico del sistema físico, debido a que el carácter semiteórico proporciona una gran confianza en la interpolación y extrapolación de la funcionalidad física real amén de la información que pueda arrojar para obtener un mejor conocimiento del mecanismo de dicho fenómeno.

En la mayoría de las circunstancias, y el criterio estadístico apropiado para ajustar los valores de los parámetros para reproducir lo mejor posible los datos experimentales es el de mínimos cuadrados. Sea Y_i el valor predicho obtenido para el i -ésimo dato experimental puntual, \hat{Y}_i (funcionalidad de los valores de las variables independientes), y por el criterio de los mínimos cuadrados, los parámetros se ajustarán hasta que se cumpla la siguiente condición (ecuación V.21) :

$$\Phi = \sum_{i=0}^n \left[\hat{Y}_i - Y_i \right]^2 \equiv \text{MINIMO} \quad \text{E.1}$$

donde; Φ = Criterio estadístico.

$Y_i = f(\bar{X}_{mi} ; \bar{b}_k)$ = Funcionalidad predictora del i -ésimo dato.

\hat{Y}_i = Valor del i -ésimo dato experimental.

\bar{b}_k = Vector de parámetros a ajustar dentro del modelo matemático.

\bar{X}_{mi} = Valor de la m -ésima variable independiente del i -ésimo dato experimental.

Siempre y cuando la función, f , del modelo matemático sea lineal en sus parámetros desconocidos, la evaluación de los mismos y que cumplan con E.1 será una operación directa. Este cálculo se efectúa haciendo la derivación parcial de \bar{x} respecto a los parámetros por ajustar igual a cero y resolviendo la k ecuaciones lineales resultantes de los k parámetros. El sistema de ecuaciones se expresa como sigue :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{x}}{\partial b_k} &= 0 \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial b_1} &= 0 \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial b_2} &= 0 \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial b_3} &= 0 \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial b_k} &= 0 \end{aligned}$$

E.2

Sin embargo, como se mencionó en el capítulo V, el modelo de la solución hueca modificado (y sin modificar) por Cochran, Kabel y Danner es una ecuación algebraica no lineal y de parámetros no lineales.

Tratar de resolver el problema del ajuste paramétrico en base al criterio de mínimos cuadrados cuando el modelo es no lineal y de parámetros no lineales se torna difícil. Esto se debe a que nos enfrentamos a resolver un sistema de ecuaciones del tipo E.2 no lineales y cuya solución no es tan directa como cuando se emplea una de las técnicas clásicas del tipo Gauss-Seidel u otras [10].

El problema entonces se transforma en uno de carácter práctico al tratar de estimar los parámetros no lineales de una forma económica entre esfuerzo y tiempo.

Existen algunas tendencias [41] que tratan de eludir el anterior problema, trabajando algebraicamente el modelo con la intención de linealizar dicha expresión. Tal vez las dos tendencias más

socorridas que se basan en la anterior idea sean las siguientes :

- Cambio de variable : Para algunos casos, como las isotermas de Langmuir y BET, proporciona buenos resultados empleando logaritmos y redefiniendo variables.

-Ponderación : Con ésta mecánica se descartan algunos miembros de la entidad matemática mediante un análisis dimensional del aporte cuantitativo de cada fracción del modelo. Sin embargo este procedimiento puede ocasionar un empobrecimiento del poder descriptivo del modelo.

Por la forma del modelo que se eligió y por sus facultades descriptivas, ninguna de las dos anteriores técnicas es conveniente para ajustar sus parámetros. Pero por fortuna existen otras prácticas que se enfrentan al problema de alizamiento o linealización de las entidades matemáticas y se les conoce como técnicas de optimización o suavizamiento [14,41,42,52].

Marquardt [41,42] desarrolló un algoritmo que intercala algunas propiedades de la técnica de expansión en series de Taylor (también conocida como Gauss) y la técnica del " paso descendente ".

El método Marquardt contempla que los " contornos superficiales " multidimensionales que se generan por la asociación de los parámetros estimados y la función a minimizar, muestran distorsiones fuertes con referencia a la forma elíptica o circular en que aplican las técnicas en que se basa. Pero por otro lado, Marquardt aclara que cuando los estimados se encuentran dentro de la región próxima al mínimo los contornos se suavizan y adquieren una forma elipsoide donde se asegura la convergencia de dichas técnicas.

El desarrollo del algoritmo de Marquardt acepta los siguientes lineamientos. El modelo matemático al cual se van a ajustar sus parámetros con los datos experimentales u observados se puede expresar de la siguiente forma :

$$Y = f(\bar{X} ; \bar{b}) \quad \text{E.3}$$

La ecuación E.3 se puede expandir en series de Taylor alrededor de los valores de prueba (estimados) de la serie de parámetros, \bar{b} . Entonces, tomando que $\bar{b}^{(r)}$ sean los valores del r-esimo intento y $\Delta b^{(r)}$ sus respectivas correcciones a calcularse, la expansión truncada despues del término lineal es :

$$Y_i \cong f_i^{(r)} + \Delta b_1^{(r)} \left[\frac{\partial f_i}{\partial b_1} \right]^{(r)} + \Delta b_2^{(r)} \left[\frac{\partial f_i}{\partial b_2} \right]^{(r)} + \Delta b_k^{(r)} \left[\frac{\partial f_i}{\partial b_k} \right]^{(r)} \quad \text{E.4}$$

El subíndice, i, identifica a la evaluación numérica usando los valores de las variables independientes para el i-esimo dato puntual.

Substituyendo la ecuación E.4 en la E.1 y realizando la derivación parcial de la expresión resultante con respecto al término de corrección, $\Delta b^{(r)}$, se obtiene una serie de ecuaciones linealizadas análogas a la serie E.2.

$$\left[\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \Delta b_1} \right]^{(r)} = 0$$

$$\left[\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \Delta b_2} \right]^{(r)} = 0$$

$$\left[\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \Delta b_a} \right]^{(r)} = 0$$

E.5

.....

.....

$$\left[\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \Delta b_k} \right]^{(r)} = 0$$

La corrección en el (r+1)-ésimo intento es :

$$\bar{b}^{(r+1)} = \bar{b}^{(r)} + \Delta \bar{b}^{(r)}$$

E.6

En la técnica Gauss original el cálculo (E.6) se repite por iteraciones sucesivas, hasta que la corrección es despreciable. Si bien esta práctica ocasiona que el procedimiento sea rápido, también esta condicionado a que se encuentre en una región contorsional elíptica bien definida, y que como se indicó anteriormente para el caso de modelos con parámetros no lineales, se presenta solo muy cerca de la zona en que se satisface a E.1.

Por otro lado, Marquardt observó que la técnica del paso descendente trata de calcular las correcciones en tal forma que a cada iteración el valor de $\bar{\Phi}$ descienda rápidamente, es decir, bajo la suposición de contornos superficiales circulares este procedimiento determina las correcciones que se encuentren en la dirección más baja del paso de los valores prueba respecto a ese intento. La dirección del paso descendente está definido por las cantidades (E7).

$$\left[\frac{\partial \Phi}{\partial b_1} \right]^{(r)}, \left[\frac{\partial \Phi}{\partial b_2} \right]^{(r)}, \dots, \left[\frac{\partial \Phi}{\partial b_k} \right]^{(r)} \quad \text{E.7}$$

El tamaño del paso lo dá la magnitud de las cantidades E.7. Nuevamente Marquardt enfatiza que los modelos no lineales distan mucho de producir contornos circulares y que empleando ésta técnica en contornos reales la ruta que seguirá el procedimiento será zigzageante y que lo más probable es que el método diverja a menos que se encuentre en una región proxima a la solución.

Con estos antecedentes Marquardt estableció que una métrica útil se obtiene midiendo la distancia entre envolventes a través de las tangentes inversas de los parámetros, vector $\tan^{-1}(c)$. Dicha transformación lo llevó a la siguiente formula de cálculo :

$$b_1^{(r+1)} = b_1^{(r)} + \alpha^{(r)} N_1^{(r)} \quad \text{E.8}$$

$$\text{donde; } N_1 = \frac{[1+(c_{b_1}^{(r)})^2] \left[\frac{\partial \Phi}{\partial b_1} \right]^{(r)}}{\left\{ \sum_{j=1}^k \left[[1+(c_{b_j}^{(r)})^2] \left[\frac{\partial \Phi}{\partial b_j} \right]^{(r)} \right]^2 \right\}^{1/2}}$$

La ecuación E.8 aplica análogamente para el resto de los parámetros involucrados dentro del modelo matemático. La cantidad $N_1^{(r)}$ es el valor normalizado de la derivada parcial, $(\partial \Phi / \partial b_1)^{(r)}$, después de multiplicarla por el factor $[1+(c_{b_1})^2]$. El vector $N^{(r)}$, determina los tamaños relativos de $\Delta b^{(r)}$ y sus signos. El vector de coeficientes $\alpha^{(r)}$, conocido como el parámetro Marquardt, es el tamaño del paso, que indica las cantidades absolutas de los correcciones.

Marquardt [41] comenta que su técnica converge más lentamente que las otras dos, pero que a diferencia tiene la gran ventaja de convergir para casi cualquier primer estimado razonable propuesto.

Por otro lado si las ecuaciones E.5 se pusieran en forma matricial se tendrían las siguientes expresiones :

$$\bar{A} \cdot \bar{\delta}_t = \bar{g} \quad \text{E.9}$$

donde; $A^{(k \times k)} = P^T P$

$$P^{(n \times k)} = \left[\frac{\partial f_i}{\partial b_j} \right]; \quad i=1, n\text{-datos}; \quad j=1, k\text{-parámetros}$$

$$g^{(k \times 1)} = \sum_{i=1}^n \left[\hat{Y}_i - f_i \right] \left[\frac{\partial f_i}{\partial b_j} \right]$$

$$= P^T (\bar{Y} - f_0)$$

$$\bar{\delta}_t = \bar{\Delta b}$$

Marquardt [42] comenta que Levenberg a adicionado una cantidad a la diagonal de la matriz A y que esto lo hizo con la intención de minimizar $\bar{\epsilon}$ localmente dando como resultado una convergencia similar al paso descendente, es decir, para acelerar el procedimiento de cálculo.

Actualmente este método de optimización se le reconoce con el nombre Marquardt-Levenberg. Como se mencionó en el capítulo V, éste se encuentra implementado en una versión operante dentro de la paquetería estadística del IMSL de la computadora vax750 disponible.

La codificación del programa de cómputo se presenta al final de este apéndice. Para identificar las variables empleadas en este programa con los parámetros del modelo de la solución hueca modificado, a manera de recordatorio se incluyen las ecuaciones del mismo.

$$P = \left(\frac{n_1^{\infty}}{b_1} \right) \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] \exp \left(\frac{-\alpha_{iv}\theta}{1 + \alpha_{iv}\theta} \right) \quad \text{III.73}$$

$$b_1 = b_{10} \cdot \exp \left(- \frac{q_0}{RT} \right) \quad \text{III.51}$$

$$n_1^{\infty} = n_{10}^{\infty} \cdot \exp \left(\frac{r_1}{T} \right) \quad \text{III.81}$$

$$\alpha_{iv} = m_1 \cdot n_1^{\infty} - 1 \quad \text{III.82}$$

En la tabla E.1 se presentan las correspondientes variables entre el modelo y el algoritmo de cómputo para comprender mejor el seguimiento de los mismos.

TABLA E.1 Identificación paramétrica del modelo propuesto por Cochran, Kabel y Danner, incluyendo el efecto de la temperatura y tratado isotérmicamente.

| Variable en programa | Variable en modelo ⁽¹⁾ | Ecuación referida | Variable en modelo ⁽²⁾ | Ecuación referida |
|----------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|
| X(1) | n_{10}^{∞} | III.51 | n_1^{∞} | III.73 |
| X(2) | r_1 | III.51 | b_1 | III.73 |
| X(3) | b_{10} | III.81 | α_{iv} | III.73 |
| X(4) | q_0 | III.81 | --- | --- |
| X(5) | m_1 | III.82 | --- | --- |

NOTA : (1) Esta referida a las ecuaciones III.73,51,81 y 82.
 (2) Solo considera a la ecuación III.73.

Como mencionó en la descripción del método Marquardt-Levenberg es necesario dar estimados iniciales razonables. Para ello y de lo dicho en el capítulo V, se recurrió al concepto teórico de la significancia paramétrica. Los valores estimados para b_1 y n_1 se muestran en la tabla V.4.

Como se desconocía la magnitud de los parámetros de la versión que incluye el efecto térmico, inicializamos los cálculos siguiendo los siguientes lineamientos.

1) El calor isostérico de adsorción a dilución infinita, q_{∞} , se desconoce para el sistema vapor de agua-zeolita 4A. En referencia al trabajo de Trent [68] y Ruthven [58] se sabe que el calor de adsorción de vapor de agua en zeolitas sintéticas llega a ser del orden de 25-30 Kcal/gmol. Por tanto se tomó este valor como inicio para dicho parámetro (ecuación III.81).

2) Por no conocer el parámetro de la analogía con la ley de Henry que es independiente de la temperatura, b_{10} , se tomaron los valores de las pendientes mostrados en la figura V.3 y listados en la tabla V.4.

3) Tampoco se tenía conocimiento de la magnitud del valor del parámetro que teóricamente representa a la máxima capacidad de adsorción independiente de la temperatura, n_{10}^{∞} . Sin embargo del trabajo de Suwanayen y Danner comentan que en su ajuste isotérmico tomaron el valor de la mayor capacidad de adsorción experimental, es decir, el de la menor temperatura reportada, lo cual les ayudó mucho en su ajuste. Por tanto también se adoptó esta idea.

4) Con lo que respecta al parámetro, r_1 , de la ecuación III.81 no se tenía ningún indicio de la magnitud de su valor para el sistema que nos atañe. Revisando el artículo de Cochran-Kabel-Danner, se distinguió que esté parámetro

generalmente toma un valor de cero (o muy cercano a cero) para los sistemas que involucran zeolita sintéticas (tipo 5A y 13X), por lo cual se decidió inicializar los cálculos asignándole un valor cero.

5) Finalmente se enfrentó con la decisión de asignarle un valor al parámetro m_1 de la ecuación III.82. En este caso existe un gran rango de valores posibles pues nuevamente el sistema vapor de agua-zeolita 4A no se ha estudiado anteriormente con el modelo de la solución hueca. Para este coeficiente se inició dándole valores fraccionales, para posteriormente ir incrementando, mientras se mantenía fijo el valor de los restantes parámetros.

Después de un gran número de intentos se consiguió que el método convergiera. Esta serie de parámetros está identificada como el caso A1 de la tabla E.2. Partiendo de esta base paramétrica se siguió el comportamiento del modelo haciendo una alteración sucesiva y lo más extensa que se pudo de sus parámetros. Los intentos que produjeron algunos resultados se muestran en la mencionada tabla E.2.

Los resultados de los juegos de parámetros que se indican en la tabla E.2 se ilustran gráficamente en las figuras E.1 a E.4 para los casos indicados A, B, C y D, respectivamente.

De las anteriores figuras se observa el comportamiento de la respuesta del modelo y la amplitud entre las isotermas en las figuras E.2 a E.4. En la figura E.1 se incluyó únicamente la isoterma de 19 C ya que el abultamiento puede ocultar ciertos aspectos de la respuesta funcional. Sin embargo las tendencias con la temperatura no se desvían demasiado del presentado en las antes mencionadas.

Los casos en los que se considera que ofrecen un mejor conocimiento de la respuesta del modelo con el cambio paramétrico

TABLA E.2 Seguimiento paramétrico del modelo VS-FH cuando se incluye el efecto de la temperatura.

| CASOS | X(1) | X(2) | X(3) | X(4) | X(5) |
|-------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| A1 | 3.000000 E-02 | 7.900000 E-11 | 7.000000 E-06 | -1.900000 E+07 | 1.000000 E+00 |
| A2 | 2.999660 E-02 | -2.250230 E-02 | 7.000000 E-06 | -1.700000 E+07 | 9.897600 E-01 |
| A3 | 3.000000 E-02 | 6.060000 E-11 | 7.000000 E-06 | -2.000000 E+07 | 1.000000 E+00 |
| A4 | 2.999986 E-02 | 2.628325 E-03 | 7.000000 E-06 | -1.500000 E+07 | 2.540000 E+02 |
| A5 | 3.000050 E-02 | 1.244153 E-03 | 7.000000 E-05 | -1.500000 E+07 | 2.540000 E+02 |
| A6 | 3.000020 E-02 | 4.098310 E-04 | 7.000000 E-04 | -1.500000 E+07 | 254.0030 E+02 |
| A7 | 3.000020 E-02 | 2.255824 E-03 | 6.998490 E-03 | -1.499950 E+07 | 2.540010 E+02 |
| A8 | 3.000030 E-02 | 1.127592 E-03 | 6.998990 E-02 | -1.499980 E+07 | 2.540020 E+02 |
| A9 | 3.000070 E-02 | 2.571060 E-03 | 7.000000 E-06 | -1.900000 E+07 | 2.000110 E+02 |
| A10 | 3.000120 E-02 | 1.006170 E-02 | 7.000000 E-06 | -1.900000 E+07 | 1.500010 E+02 |
| A11 | 2.999850 E-02 | -2.283970 E-02 | 7.000000 E-06 | -1.900000 E+07 | 1.000000 E+02 |
| A12 | 3.000380 E-02 | 4.473520 E-02 | 7.000000 E-06 | -1.900000 E+07 | 5.000000 E+01 |
| A13 | 3.000420 E-02 | 6.315340 E-02 | 7.000000 E-06 | -1.900000 E+07 | 1.000000 E+01 |
| A14 | 3.000000 E-02 | 7.700000 E-11 | 7.000000 E-06 | -1.800000 E+07 | 1.000000 E+00 |
| B1 | 3.000020 E-02 | 2.255820 E-03 | 6.998490 E-03 | -1.499950 E+07 | 2.540010 E+02 |
| B2 | 3.000000 E-02 | 2.255820 E-03 | 7.000000 E-03 | -1.500000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| B3 | 3.000000 E-02 | 2.255820 E-03 | 7.000000 E-03 | -1.400000 E+07 | 2.500010 E+02 |
| B5 | 3.000000 E-02 | 2.255820 E-03 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| B6 | 3.000000 E-02 | 2.255820 E-03 | 7.000000 E-03 | -1.200000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| C1 | 4.000000 E-02 | 2.255820 E-03 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| C3 | 5.000000 E-02 | 2.255820 E-03 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| C5 | 3.000000 E-02 | 2.000000 E-04 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| C7 | 3.000000 E-02 | 5.000000 E-04 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| C9 | 3.000000 E-02 | 5.000000 E-05 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| D1 | 3.000000 E-02 | 1.000000 E-04 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |
| D3 | 3.000000 E-02 | 2.000000 E-04 | 7.000000 E-03 | -1.300000 E+07 | 2.500000 E+02 |

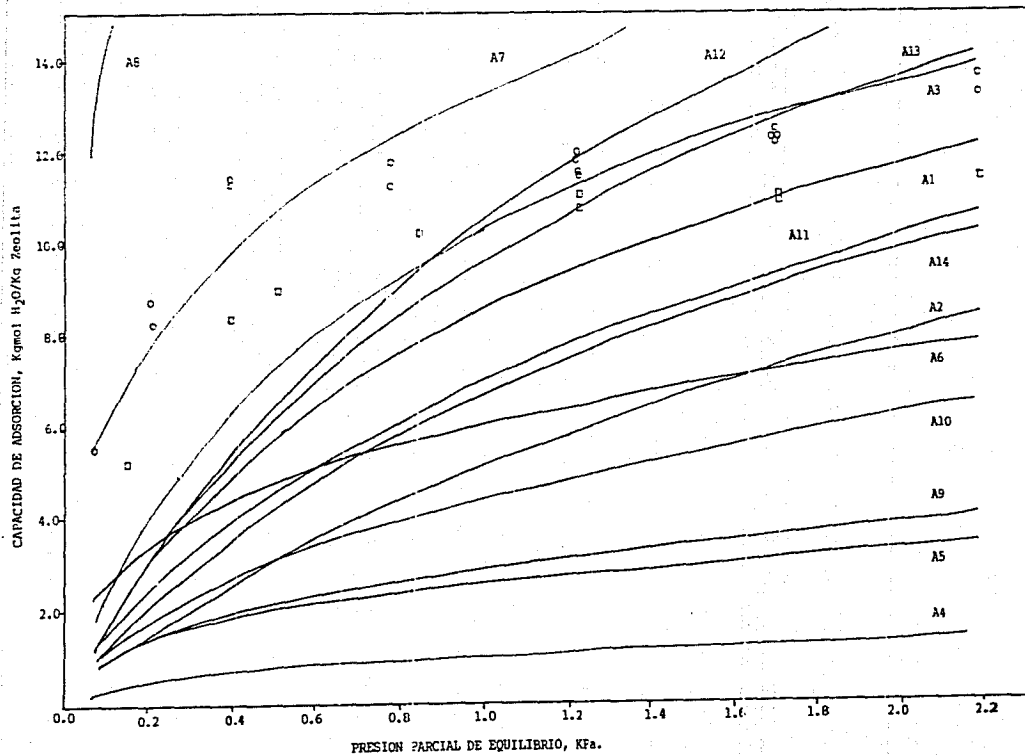


FIGURA E.1 Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico.
Casos serie A de la isoterma de adsorción a 19°C.

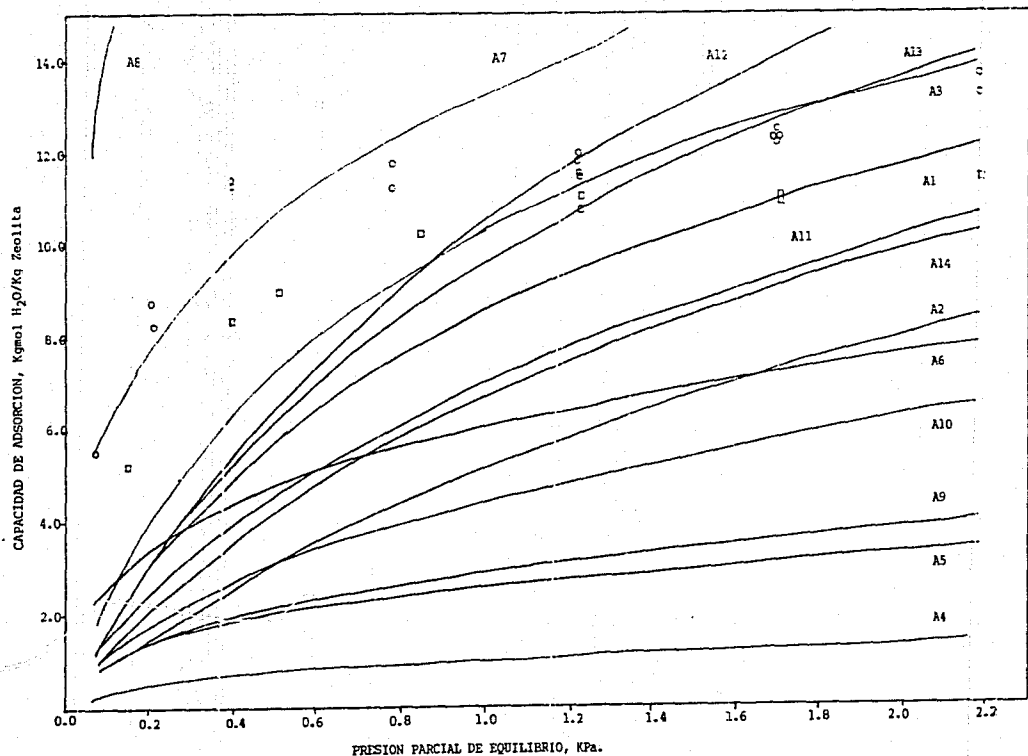


FIGURA E.1 Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico.
Casos serie A de la isoterma de adsorción a 19°C.

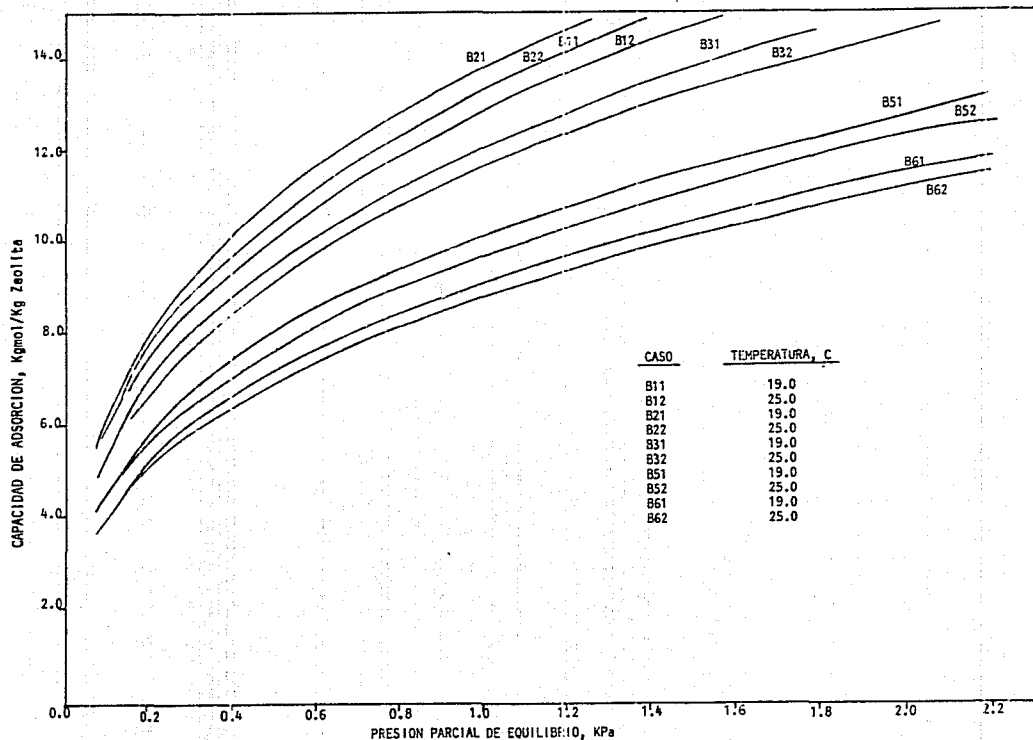


FIGURA E.2 Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico.
Casos serie B de las isotermas de adsorción a 19 y 25 C.

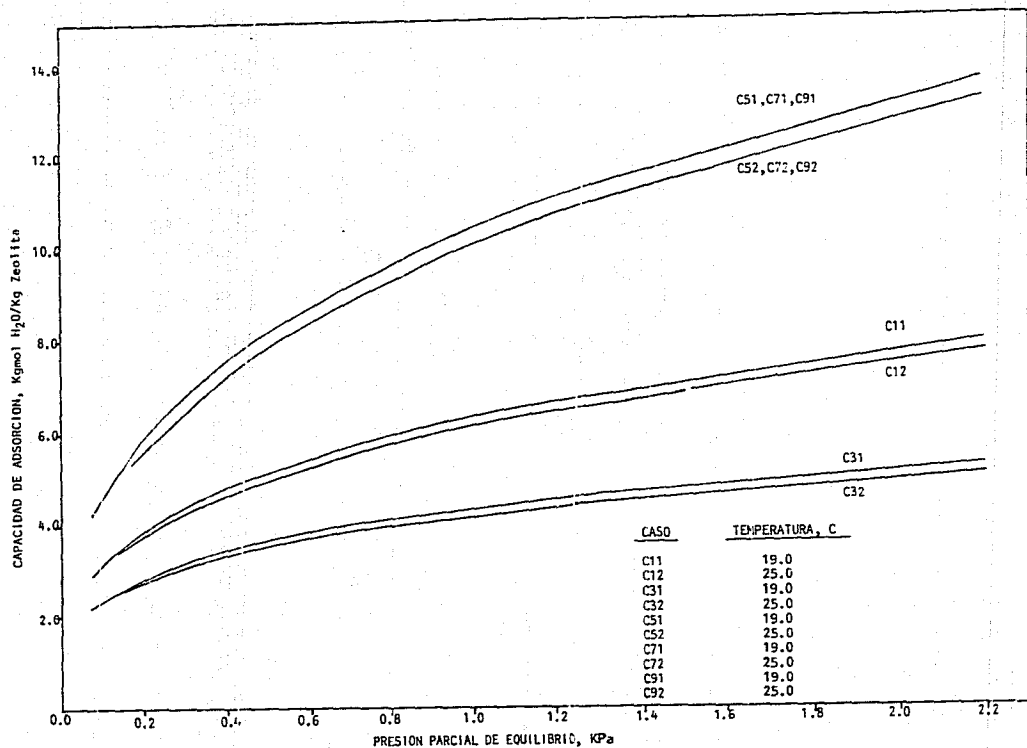


FIGURA E.3 Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico.
Casos serie C de las isothermas de adsorción a 19 y 25 C.

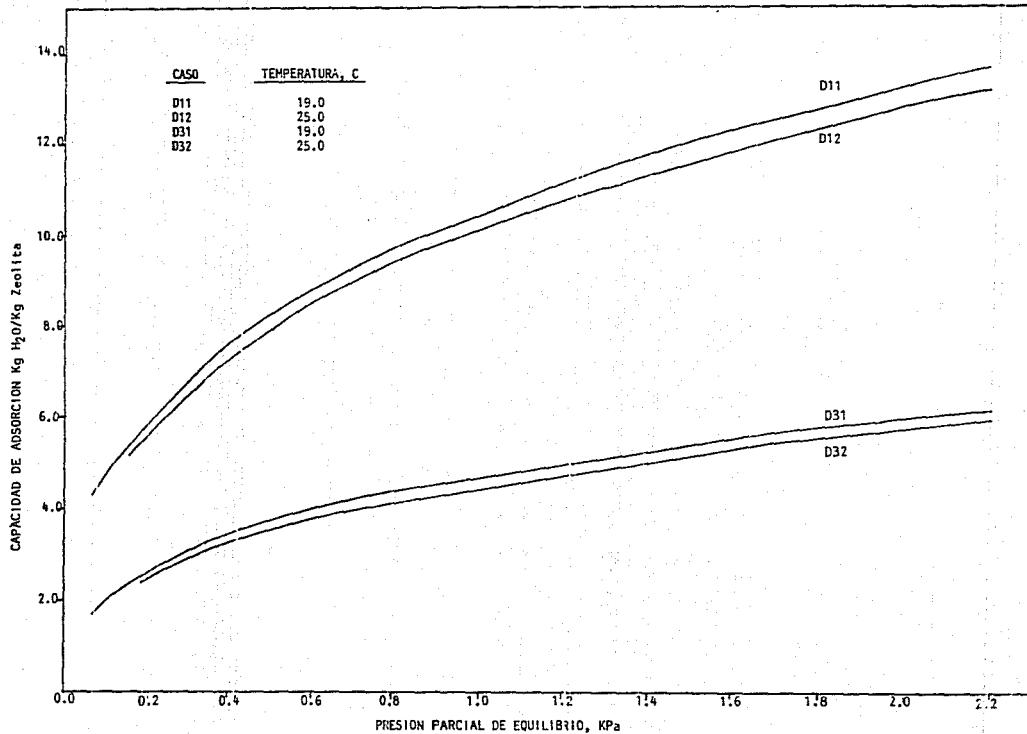


FIGURA E.4 Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico.
Casos serie D de las isotermas de adsorción a 19 y 25 C.

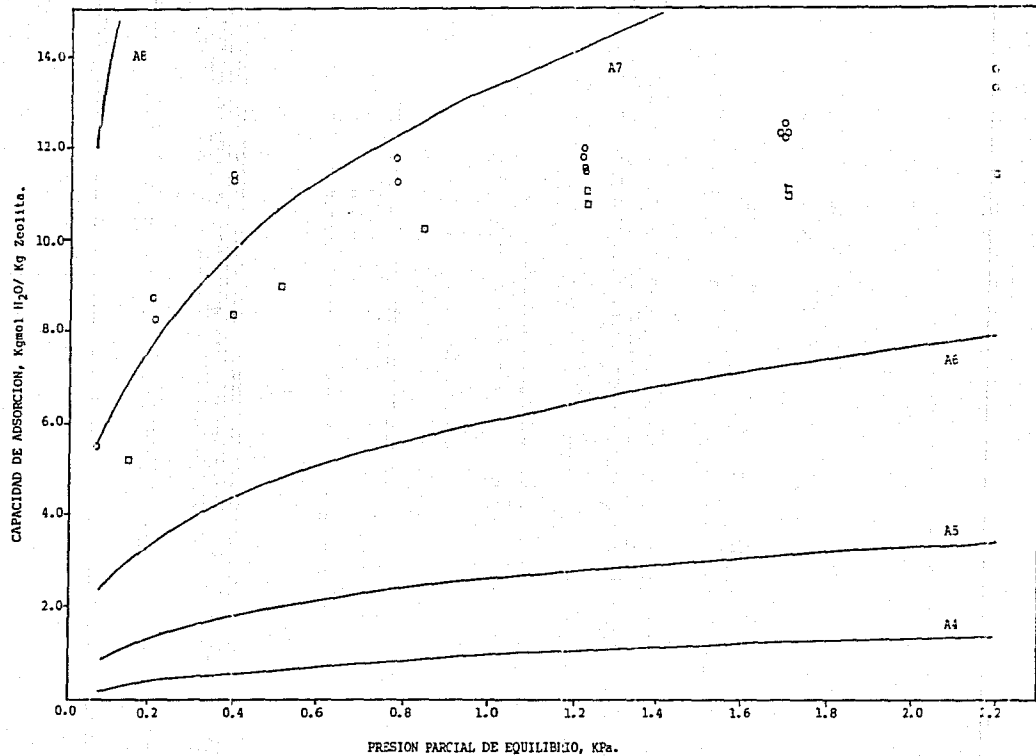


FIGURA E.5 Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Con la alteración del parámetro X(3). Isoterma a 19°C.

se presentan en las figuras E.5 a E.7. A continuación discutimos algunos puntos sobresalientes de las mismas, pero se desea aclarar que la manipulación de los parámetros está un tanto limitado debido a que ellos son la consecuencia del procedimiento propio del método de suavizamiento Marquardt-Levenberg.

Observando la figura E.5 se distingue lo siguiente :

- En esta figura se encuentran graficados los casos donde en apariencia la variable de mayor peso fué el parámetro X(3) aunque el parámetro X(2) también fluctuó. Dichas variaciones se listan a continuación :

| Caso | X(3) | X(2) |
|------|----------|------------|
| A4 | 0.000007 | 0.00262832 |
| A5 | 0.000070 | 0.00124415 |
| A6 | 0.000700 | 0.00040983 |
| A7 | 0.006666 | 0.00225582 |
| A8 | 0.066666 | 0.00112759 |

De la anterior lista así como de la figura E.5 se puede inferir que considerar que X(3) es el que más aporta en estos casos al desplazamiento de la curva es aceptable. Conforme crece el valor de X(3) la curva se desplaza del origen en forma ascendente. También es distinguible que se abre en abanico, es decir que pierde la parte plana.

Los casos mostrados en la figura E.6 son aquellos donde en se supone que el parámetro que rige es el X(4), pues de nueva cuenta X(2) tuvo una fuerte fluctuación sin presentar una tendencia acorde al movimiento de X(4). La curva presentó un desplazamiento moderado con respecto a un cierto origen y de la misma forma un desplazamiento en abanico menos marcado. Las variaciones de los parámetros antes mencionados se listan a continuación.

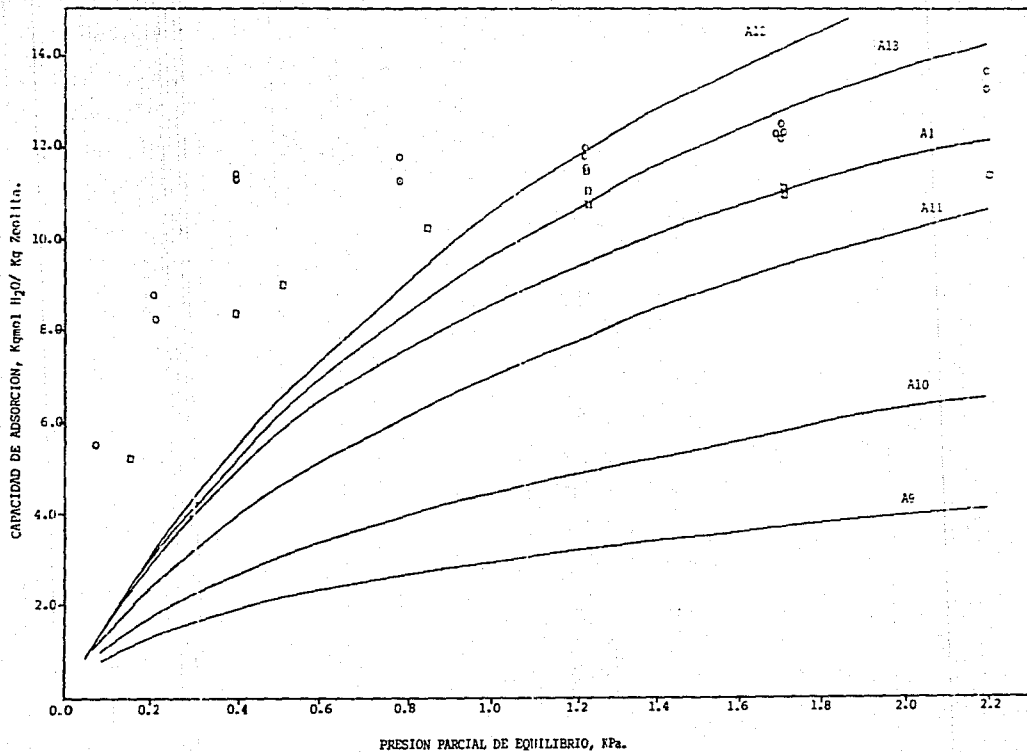


FIGURA E.7 Respuesta del modelo VS-FH incluyendo el efecto térmico. Con la alteración del parámetro X(5). Isoterma a 19°C.

| Caso | X(4) | X(2) |
|----------------|------------|-----------|
| A ₀ | -2.00 E+08 | 6.0 E-10 |
| A ₁ | -1.90 E+08 | 7.0 E-10 |
| A ₂ | -1.70 E+08 | -2.3 E-02 |

De la figura E.7 podemos observar que el desplazamiento de la curva es en abanico pero con un movimiento menos marcado de la región de un determinado origen. En estos casos el parámetro que más ha fluctuado nuevamente a sido X(2). Dicha variación se lista a continuación :

| Caso | X(5) | X(2) |
|-----------------|-------|--------------|
| A ₁ | 1.0 | 7.0000 E-11 |
| A _{1a} | 10.0 | 6.3153 E-02 |
| A _{1z} | 50.0 | 4.4735 E-02 |
| A _{1i} | 100.0 | -2.2839 E-02 |
| A _{1o} | 150.0 | 1.0061 E-02 |
| A _p | 200.0 | 2.5716 E-03 |

En referencia a los casos B, C y D se encontró que caen dentro del analisis anterior por lo cual no se hace referencia a ellos en el análisis.

De ésta búsqueda y sin olvidar que de alguna forma se debe respetar lo más posible la magnitud de los parámetros en cuanto a su significancia teórica, se hicieron de nueva cuenta nuevos intentos. Los resultados que a nuestra elección fueron los mejores se presentan en el capítulo V contra los puntos experimentales de las dos isotermas obtenidas.

Si bien el ajuste se considera razonable, también se notó que existe una mala respuesta de predicción, precisamente donde se supone aplica la analogía de la ley de Henry. Esto hizo suponer

que debido a la escasa información experimental con que se cuenta en esa zona podría estar afectando la respuesta de este importante parámetro.

Con lo anterior se realizó de nueva cuenta el ajuste de los parámetros, pero considerando exclusivamente el caso isotérmico del modelo, es decir, solamente la ecuación III.73.

Por repetida ocasión se tuvieron un número grande de casos donde el algoritmo no convergía. Sin embargo, se obtuvieron algunos casos con bastante aproximación, los cuales se muestran en la tabla E.3 para la temperatura de 25 C y en la tabla E.4 para el caso a 19 C.

Los resultados que se consideraron como los que mejor reproducen la información experimental se exponen en el capítulo V, así como las conclusiones obtenidas del análisis.

T A B L A E . 3

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 0.300000D+00 | 0.300000D+00 | 0.500857D-01 | 0.243607D-01 |
| 2 | 0.500000D-01 | 0.500000D-01 | 0.243607D-01 | 0.243607D-01 |
| 3 | -0.333483D+00 | -0.333483D+00 | -0.219256D+01 | -0.219256D+01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.946684D-02 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.946679D-02 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.883763D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.883797D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.798502D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.220949D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.696511D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.561018D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.491420D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.270024D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0.300000D+00 | 0.300000D+00 | 0.266478D-01 | 0.912137D-01 |
| 2 | 0.500000D-01 | 0.500000D-01 | 0.912137D-01 | 0.912137D-01 |
| 3 | 0.333483D+00 | 0.333483D+00 | 0.341805D+01 | 0.341805D+01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.934005D-02 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.934005D-02 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.598156D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.598156D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.101343D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.101313D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.866502D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.697053D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.618374D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.386151D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0.300000D+00 | 0.300000D+00 | 0.367952D-01 | 0.263410D-01 |
| 2 | 0.500000D-01 | 0.500000D-01 | 0.263410D-01 | 0.263410D-01 |
| 3 | 0.333483D+00 | 0.333483D+00 | 0.286732D+01 | 0.286732D+01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.109056D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.109056D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.966072D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.966072D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.820331D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.820674D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.674449D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.512727D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.440174D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.203648D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|---------------|----|---------------|
| 1 | | 0.110070D-01 | | 0.402778D-01 |
| 2 | | 0.344400D-01 | | 0.263957D-01 |
| 3 | | -0.200000D+01 | | -0.115900D+01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.150294D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.150294D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.137962D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.137962D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.121450D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.121450D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.102289D-01 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.780436D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.662610D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.324920D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|--------------|----|---------------|
| 1 | | 0.110070D-01 | | 0.108194D-01 |
| 2 | | 0.344400D-01 | | 0.585488D-01 |
| 3 | | 0.100000D+01 | | -0.623146D-01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.997698D-02 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.997698D-02 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.975787D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.975787D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.939950D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.939968D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.886746D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.794781D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.736326D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.485859D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|---------------|----|---------------|
| 1 | | 0.110070D-01 | | 0.142401D-01 |
| 2 | | 0.344400D-01 | | 0.835166D-01 |
| 3 | | -0.100000D+01 | | -0.706728D+00 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.117729D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.117729D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.113870D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.113870D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.108249D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.108248D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.100900D-01 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.897616D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.832561D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.570919D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|---------------|--|---------------|--|
| | | | | |
| 1 | 0.110070D-01 | | 0.133242D-01 | |
| 2 | 0.344400D-01 | | 0.805744D-01 | |
| 3 | -0.900000D+00 | | -0.674448D+00 | |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.112549D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.112549D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.108995D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.108995D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.103765D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.103764D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.968620D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.862995D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.800981D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.550175D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|--------------|--|---------------|--|
| | | | | |
| 1 | 0.110070D-01 | | 0.109755D-01 | |
| 2 | 0.344400D-01 | | 0.565891D-01 | |
| 3 | 0.900000D+00 | | -0.162207D+00 | |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.100616D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.100616D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.982635D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.982635D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.944380D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.944383D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.888013D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.791707D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.731188D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.476930D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|---------------|--|---------------|--|
| | | | | |
| 1 | 0.110070D-01 | | 0.442679D-01 | |
| 2 | 0.255000D-01 | | 0.445018D-01 | |
| 3 | -0.200000D+01 | | -0.130528D+01 | |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.168100D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.168100D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.157532D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.157532D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.142942D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.142941D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.125220D-01 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.101137D-01 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.885843D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.481983D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|--------------|----|---------------|
| 1 | | 0.110070D-01 | | 0.956120D-02 |
| 2 | | 0.255000D-01 | | 0.551326D-01 |
| 3 | | 0.100000D+01 | | -0.617292D-01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.885924D-02 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.885924D-02 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.867553D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.867553D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.837414D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.837420D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.792430D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.714002D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.663744D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.444416D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|---------------|----|---------------|
| 1 | | 0.110070D-01 | | 0.140041D-01 |
| 2 | | 0.255000D-01 | | 0.750117D-01 |
| 3 | | -0.100000D+01 | | -0.721495D+00 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.113443D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.113443D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.109518D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.109518D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.103833D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.103832D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.964470D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.853373D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.788912D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.533266D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|--------------|----|---------------|
| 1 | | 0.110070D-01 | | 0.984553D-02 |
| 2 | | 0.255000D-01 | | 0.534821D-01 |
| 3 | | 0.900000D+00 | | -0.146435D+00 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.906808D-02 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.906808D-02 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.886661D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.886661D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.853780D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.853777D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.805074D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.721161D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.667988D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.440984D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | ----- | | ----- | |
|------|--------------|--|--------------|--|
| | XI | | XF | |
| 1 | 0.110070D-01 | | 0.130947D-01 | |
| 2 | 0.255000D-01 | | 0.719329D-01 | |
| 3 | -.900000D+00 | | -.696729D+00 | |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.108004D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.108004D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.104355D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.104355D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.990360D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.990350D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.920823D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.815646D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.754424D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.510618D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | ----- | | ----- | |
|------|--------------|--|--------------|--|
| | XI | | XF | |
| 1 | 0.110070D-01 | | 0.252893D-01 | |
| 2 | 0.255000D-01 | | 0.998533D-01 | |
| 3 | -.170000D+01 | | -.103188D+01 | |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.153454D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.153454D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.147760D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.147760D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.139705D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.139705D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.129423D-01 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.114187D-01 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.105441D-01 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.710729D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

| EST. | ----- | | ----- | |
|------|--------------|--|--------------|--|
| | XI | | XF | |
| 1 | 0.110070D-01 | | 0.187345D-01 | |
| 2 | 0.255000D-01 | | 0.824800D-01 | |
| 3 | -.150000D+01 | | -.382503D+00 | |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.140752D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.140752D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.135600D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.135600D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.128133D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.128131D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.118437D-01 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.103917D-01 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.955500D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.630044D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

EST.

XI

XF

| | | |
|---|--------------|--------------|
| 1 | 0.110070D-01 | 0.841227D-02 |
| 2 | 0.255000D-01 | 0.612784D-01 |
| 3 | 0.130000D+01 | 0.153372D+00 |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.801112D-02 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.801112D-02 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.777444D-02 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.777444D-02 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.755201D-02 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.755206D-02 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.721539D-02 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.661305D-02 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.621658D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.438108D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES.

EST.

XI

XF

| | | |
|---|---------------|---------------|
| 1 | 0.110070D-01 | 0.174336D-01 |
| 2 | 0.255000D-01 | 0.829326D-01 |
| 3 | -0.130000D+01 | -0.700904D+00 |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.140752D-01 |
| 2 | 298.15 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.140752D-01 |
| 3 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.135600D-01 |
| 4 | 298.15 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.135600D-01 |
| 5 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.128133D-01 |
| 6 | 298.15 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.128131D-01 |
| 7 | 298.15 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.118437D-01 |
| 8 | 298.15 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.103917D-01 |
| 9 | 298.15 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.955500D-02 |
| 10 | 298.15 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.630044D-02 |

T A B L A E . 4

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | | XI | | XF | |
|-------|---------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| ----- | | ----- | | ----- | |
| | | | | | |
| | 1 | 0.250000D+00 | | 0.104542D+00 | |
| | 2 | 0.700000D-01 | | 0.487889D-01 | |
| | 3 | -0.333483D+00 | | -0.334949D+01 | |
| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | | ENIE | ENIC |
| ----- | ----- | ----- | | ----- | ----- |
| | 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.120862D-01 |
| | 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.120755D-01 |
| | 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.113638D-01 |
| | 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.113874D-01 |
| | 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.113835D-01 |
| | 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.113795D-01 |
| | 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.104657D-01 |
| | 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.104586D-01 |
| | 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.104710D-01 |
| | 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.104584D-01 |
| | 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.916500D-02 |
| | 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.917381D-02 |
| | 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.716503D-02 |
| | 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.716551D-02 |
| | 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.535570D-02 |
| | 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.536213D-02 |
| | 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.278877D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | | XI | | XF | |
|-------|---------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| ----- | | ----- | | ----- | |
| | | | | | |
| | 1 | 0.110000D+00 | | 0.449894D-01 | |
| | 2 | 0.500000D-01 | | 0.397185D-01 | |
| | 3 | -0.333483D+00 | | -0.210705D+01 | |
| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | | ENIE | ENIC |
| ----- | ----- | ----- | | ----- | ----- |
| | 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.101999D-01 |
| | 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.101973D-01 |
| | 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.964201D-02 |
| | 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.965737D-02 |
| | 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.965649D-02 |
| | 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.965564D-02 |
| | 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.891485D-02 |
| | 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.891310D-02 |
| | 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.891627D-02 |
| | 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.891307D-02 |
| | 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.783407D-02 |
| | 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.783687D-02 |
| | 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.611546D-02 |
| | 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.611564D-02 |
| | 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.454129D-02 |
| | 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.454368D-02 |
| | 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.229142D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|--------------|----|--------------|
| 1 | | 0.300000D+00 | | 0.349853D-01 |
| 2 | | 0.487889D-01 | | 0.278277D-01 |
| 3 | | -.334949D+00 | | -.244668D+01 |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.656753D-02 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.656639D-02 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.621500D-02 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.622446D-02 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.622407D-02 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.622372D-02 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.575561D-02 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.575538D-02 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.575681D-02 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.575537D-02 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.507728D-02 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.507873D-02 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.400074D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.400085D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.300935D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.301082D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.155875D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|--------------|----|--------------|
| 1 | | 0.136890D-01 | | 0.129132D-01 |
| 2 | | 0.492500D-01 | | 0.931990D-01 |
| 3 | | -.334949D+00 | | -.347754D+00 |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.124749D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.124749D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.117870D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.117941D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.117941D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.117941D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.114108D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.114108D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.114108D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.114108D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.107318D-01 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.107318D-01 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.930691D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.930691D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.761156D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.761156D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.439080D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | | XF | |
|------|----|--------------|--|--------------|--|
| 1 | | 0.135990D-01 | | 0.129713D-01 | |
| 2 | | 0.492500D-01 | | 0.935867D-01 | |
| 3 | | -.347754D+00 | | -.362752D+00 | |

| DATO | TEMP/OK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.123291D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.123291D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.117784D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.117854D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.117854D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.117854D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.114006D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.114006D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.114006D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.114006D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.107181D-01 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.107181D-01 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.929145D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.929145D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.760006D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.760006D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.439111D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | | XF | |
|------|----|--------------|--|--------------|--|
| 1 | | 0.136890D-01 | | 0.129228D-01 | |
| 2 | | 0.492500D-01 | | 0.936561D-01 | |
| 3 | | -.350000D+00 | | -.365335D+00 | |

| DATO | TEMP/OK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.123092D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.123092D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.117769D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.117839D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.117839D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.117839D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.113988D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.113988D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.113988D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.113988D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.107156D-01 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.107156D-01 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.928870D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.928870D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.759803D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.759803D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.439111D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | | XI | XF |
|------|--|---------------|---------------|
| 1 | | 0.136890D-01 | 0.156751D-01 |
| 2 | | 0.492500D-01 | 0.139214D+00 |
| 3 | | -0.100000D+01 | -0.850417D+00 |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.122656D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.122656D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.119199D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.119288D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.119288D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.119288D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.114465D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.114465D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.114465D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.114465D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.106991D-01 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.106991D-01 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.936199D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.936199D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.791262D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.791262D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.508666D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | | XI | XF |
|------|--|---------------|---------------|
| 1 | | 0.136890D-01 | 0.358141D-01 |
| 2 | | 0.492500D-01 | 0.196899D+00 |
| 3 | | -0.200000D+01 | -0.999943D+00 |

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|----------|--------------|--------------|
| 1 | 292.150 | 2.196900 | 0.136890D-01 | 0.233238D-01 |
| 2 | 292.150 | 2.196900 | 0.132450D-01 | 0.233238D-01 |
| 3 | 292.150 | 1.694100 | 0.123120D-01 | 0.225536D-01 |
| 4 | 292.150 | 1.705000 | 0.125340D-01 | 0.225734D-01 |
| 5 | 292.150 | 1.705000 | 0.123950D-01 | 0.225734D-01 |
| 6 | 292.150 | 1.705000 | 0.122680D-01 | 0.225734D-01 |
| 7 | 292.150 | 1.227800 | 0.118230D-01 | 0.215037D-01 |
| 8 | 292.150 | 1.227800 | 0.115510D-01 | 0.215037D-01 |
| 9 | 292.150 | 1.227800 | 0.120570D-01 | 0.215037D-01 |
| 10 | 292.150 | 1.227800 | 0.115460D-01 | 0.215037D-01 |
| 11 | 292.150 | 0.785200 | 0.112740D-01 | 0.198559D-01 |
| 12 | 292.150 | 0.785200 | 0.118120D-01 | 0.198559D-01 |
| 13 | 292.150 | 0.401700 | 0.113570D-01 | 0.169552D-01 |
| 14 | 292.150 | 0.401700 | 0.114020D-01 | 0.169552D-01 |
| 15 | 292.150 | 0.217600 | 0.833700D-02 | 0.139015D-01 |
| 16 | 292.150 | 0.217600 | 0.882600D-02 | 0.139015D-01 |
| 17 | 292.150 | 0.074800 | 0.552900D-02 | 0.834036D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|---------------|----|---------------|
| | | | | |
| 1 | | 0.136890D-01 | | 0.976837D-01 |
| 2 | | 0.492500D-01 | | 0.930138D-02 |
| 3 | | -0.400000D+01 | | -0.182357D+01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.111836D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.111836D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.956350D-02 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.960209D-02 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.960209D-02 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.960209D-02 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.773160D-02 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.773160D-02 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.773160D-02 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.773160D-02 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.556545D-02 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.556545D-02 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.278912D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.278912D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.172828D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.172828D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.652120D-03 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|--------------|----|---------------|
| | | | | |
| 1 | | 0.136890D-01 | | 0.131314D-01 |
| 2 | | 0.739170D-01 | | 0.652168D-01 |
| 3 | | 0.100000D+01 | | -0.103330D+00 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.120861D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.120861D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.117238D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.117319D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.117319D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.117319D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.112653D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.112653D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.112653D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.112653D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.104315D-01 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.104315D-01 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.872447D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.872447D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.680110D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.680110D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.354907D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|---------------|----|---------------|
| 1 | | 0.136890D-01 | | 0.158382D-01 |
| 2 | | 0.739170D-01 | | 0.167070D+00 |
| 3 | | -1.000000D+01 | | -0.824241D+00 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.128770D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.128770D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.125401D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.125488D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.125488D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.125488D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.120775D-01 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.120775D-01 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.120775D-01 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.120775D-01 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.113447D-01 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.113447D-01 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.100247D-01 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.100247D-01 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.857640D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.857640D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.074800D-01 | 0.552900D-02 | 0.567575D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | XI | | XF | |
|------|----|---------------|----|---------------|
| 1 | | 0.136890D-01 | | 0.350724D-01 |
| 2 | | 0.739170D-01 | | 0.234761D+00 |
| 3 | | -1.200000D+01 | | -1.111303D+01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|----------|--------------|--------------|
| 1 | 292.150 | 2.196900 | 0.136890D-01 | 0.211422D-01 |
| 2 | 292.150 | 2.196900 | 0.132450D-01 | 0.211422D-01 |
| 3 | 292.150 | 1.694100 | 0.123120D-01 | 0.205310D-01 |
| 4 | 292.150 | 1.705000 | 0.125340D-01 | 0.205467D-01 |
| 5 | 292.150 | 1.705000 | 0.123950D-01 | 0.205467D-01 |
| 6 | 292.150 | 1.705000 | 0.122680D-01 | 0.205467D-01 |
| 7 | 292.150 | 1.227800 | 0.118230D-01 | 0.197009D-01 |
| 8 | 292.150 | 1.227800 | 0.115510D-01 | 0.197009D-01 |
| 9 | 292.150 | 1.227800 | 0.120570D-01 | 0.197009D-01 |
| 10 | 292.150 | 1.227800 | 0.115460D-01 | 0.197009D-01 |
| 11 | 292.150 | 0.785200 | 0.112740D-01 | 0.183937D-01 |
| 12 | 292.150 | 0.785200 | 0.118120D-01 | 0.183937D-01 |
| 13 | 292.150 | 0.401700 | 0.113570D-01 | 0.160633D-01 |
| 14 | 292.150 | 0.401700 | 0.114020D-01 | 0.160633D-01 |
| 15 | 292.150 | 0.217600 | 0.833700D-02 | 0.135447D-01 |
| 16 | 292.150 | 0.217600 | 0.882600D-02 | 0.135447D-01 |
| 17 | 292.150 | 0.074800 | 0.552900D-02 | 0.866579D-02 |

ESTIMADOS INICIALES Y FINALES

| EST. | KI | | XF | |
|------|----|--------------|----|--------------|
| 1 | | 0.136890D-01 | | 0.109965D+00 |
| 2 | | 0.739170D-01 | | 0.242176D+00 |
| 3 | | -.400000D+01 | | -.406432D+01 |

| DATO | TEMP/°K | PRES/KPa | ENIE | ENIC |
|------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.136890D-01 | 0.107140D-01 |
| 2 | 292.15 | 0.219690D+01 | 0.132450D-01 | 0.107140D-01 |
| 3 | 292.15 | 0.169410D+01 | 0.123120D-01 | 0.110608D-01 |
| 4 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.125340D-01 | 0.111248D-01 |
| 5 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.123950D-01 | 0.111248D-01 |
| 6 | 292.15 | 0.170500D+01 | 0.122680D-01 | 0.111248D-01 |
| 7 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.118230D-01 | 0.827358D-02 |
| 8 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115510D-01 | 0.827358D-02 |
| 9 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.120570D-01 | 0.827358D-02 |
| 10 | 292.15 | 0.122780D+01 | 0.115460D-01 | 0.827358D-02 |
| 11 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.112740D-01 | 0.498978D-02 |
| 12 | 292.15 | 0.785200D+00 | 0.118120D-01 | 0.498978D-02 |
| 13 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.113570D-01 | 0.433526D-02 |
| 14 | 292.15 | 0.401700D+00 | 0.114020D-01 | 0.433526D-02 |
| 15 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.833700D-02 | 0.803022D-02 |
| 16 | 292.15 | 0.217600D+00 | 0.882600D-02 | 0.803022D-02 |
| 17 | 292.15 | 0.748000D-01 | 0.552900D-02 | 0.574194D-02 |

**LISTADO DEL PROGRAMA DE COMPUTO DE AJUSTE DE PARAMETROS
DEL MODELO DE LA SOLUCION HUECA**


```

C#
C# #####
C#
C#          PROGRAMA
C#
C#          COCHRAN-KABEL-DANNER + MAQUARDT-LEBENVERG
C#
C# #####
C#
C#          Este programa emplea el metodo MARQUARDT-LEVENBERG para
C# AJUSTAR DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCION a el modelo de
C# " Solucion Hueca FLORY - HUGGINS " ( ecuacion algebraica no
C# lineal y de parametros no lineales ).
C#
C#          La tecnica numerica minimiza la diferencia de los moles de
C# agua adsorbida experimentales con los calculados empleando
C# el modelo " SH-FH ".
C#
C# #####

```

```

C
C
C          CREADO POR : VICTOR HUGO VALTIERRA ROSAS.
C          ESCRITO : 16/VI/90          ULTIMA VERSION : 3/VII/90
C

```

```

C          IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C          EXTERNAL FUNC,DNEWTIT,MTVM,OBJECT

```

```

C
C+++++

```

```

C+          DEFINICION DE VARIABLES
C+
C+
C+
C+

```

- C+ NDATOS = Numero de datos experimentales. +
- C+ NPARAM = Numero de parametros por ajustar +
- C+ TE(1) = Temperatura experimental de una Isoterma de +
- C+ adsorcion determinada para el dato 1 ; oK. +
- C+ PE(1) = Presion parcial de equilibrio del vapor de agua +
- C+ del dato "1" a la temperatura experimental +
- C+ TE(1); Kpa +
- C+ PC(1) = Presion parcial de equilibrio del vapor de agua +
- C+ calculada a las condiciones del dato "1" ; Kpa. +
- C+ EN1E(1) = Numero de moles adsorbidas en el experimento "1" +
- C+ a la temperatura TE(1) y presion PE(1); Kmol/kg. +
- C+ EN1C(1) = Numero de moles adsorbidas calculadas correspon- +
- C+ dientes al experimento "1" ; Kmol/kg. +
- C+ TIT(1) = Fraccion de la cobertura de las moles adsorbidas +
- C+ calculadas para el experimento "1". +
- C+ X(1) = Parametro de ajuste que teoricamente representa +
- C+ a el numero maximo de moles adsorbidas en una +
- C+ monocapa y que es una funcion de la temperatura +
- C+ en el sistema ; Kmol/Kg. +
- C+ X(2) = Parametro de ajuste correspondiente a la analogia +
- C+ del coeficiente de la ley de Henry como funcion +
- C+ de la temperatura; Kmol/KPa. +
- C+ X(3) = Relacion de los coeficientes de actividad basado +
- C+ en una analogia del modelo de solucion de Flory- +
- C+ Huggins y que es funcion de la temperatura. +
- C+ TOL1 = Tolerancia minima permitida de DP para aceptar +
- C+ como adecuada la convergencia. +
- C+ IDAMAX = Numero de iteraciones maximas permitidas en el +
- C+ algoritmo basado en el teorema del valor medio. +
- C+ IOTRA = Numero maximo de regresos permitidos a el +
- C+ subprograma ZXSSQ. +

```

C+++++

```

```

C+*****
C+
C+ CONTINUACION DE DEFINICION DE VARIABLES
C+
C+ FUENTE(m) = Derive la fuente de donde proviene la informacion
C+ experimental que habra de ajustarse al modelo de
C+ solucion hueca F-H.
C+ IMPRIM = Bandera de impresion. Indica a que numero de
C+ iteraciones se van a imprimir resultados de los
C+ parciales.
C+
C+ PARAMETROS DEL METODO MARQUARD-LEVENGBE DE LA SUBROUTINA
C+ ZXSSQ DEL LA PAQUETERIA MATEMATICA DEL "MSL".
C+
C+ MAXFN = Numero maximo permitido de llamadas al
C+ subprograma FUNC hechas por ZXSSQ.
C+ INSIG = Primer criterio de convergencia.
C+ Se satisface el criterio si en dos iteraciones
C+ sucesivas el parametro estimado corresponde
C+ componente a componente con el numero de digitos
C+ indicados por INSIG.
C+ EPS = Segundo criterio de convergencia.
C+ Se satisface el criterio si en dos iteraciones
C+ sucesivas el estimado de la suma residual de
C+ los cuadrados tiene una diferencia igual o menor
C+ a la especificada en EPS.
C+ DELTA = Tercer criterio de convergencia.
C+ Se satisface el criterio si la norma (Euclidiana)
C+ de los gradientes aproximados es menor o igual
C+ a DELTA.
C+ IOPT = Opcion de calculo de la subrutina ZXSSQ.
C+ PARM(k) = K'esimo parametro del metodo MARQUARD-LEVENBERG.
C+
C+*****

```

C DIMENSIONAMIENTO DE LAS VARIABLES

C Parameter (Nparam = 3, NDATOS = 17)

```

C
C DIMENSION X(Nparam), PARM(4), F(NDATOS), FJ(NDATOS, Nparam),
> FJT((Nparam+1)*Nparam/2), XOLD(Nparam), DN(NDATOS),
> WORK(5*Nparam+2*NDATOS+(Nparam+1)*Nparam/2)
C DIMENSION DNEC(NDATOS), DESV(NDATOS), YSNA(NDATOS)
COMMON/ EXPE / LB(17), PE(17), ENIE(17)
COMMON/ PECH / TIT(17), TET(17), ENIC(17)
COMMON/ ITER / IDAMAX, TOL1, INFI
CHARACTER*40 FUENTE(3)

```

C ARCHIVOS DE ENTRADA Y SALIDA.

```

C
C OPEN (UNIT = 3 , FILE = "AGUA2.DAT" , STATUS = "OLD")
C OPEN (UNIT = 4 , FILE = "AGUA2.RES1" , STATUS = "NEW")
C OPEN (UNIT = 7 , FILE = "AGUA2.RES2" , STATUS = "NEW")

```

C LECTURA DE INFORMACION Y FUENTE EXPERIMENTAL

```

C
C -----
C
C READ(3,300)
300 FORMAT(2(/))
C READ(3,302) (FUENTE(K),K=1,3)
302 FORMAT(30X,A40)
C READ(3,304) (TE(K),PE(K),ENIE(K),TIT(K),K=1,NDATOS)
304 FORMAT(3(/),17(15X,F9.4,7X,D12.0,5X,D12.0,3X,D12.0/))

```



```

C
C
408  FORMAT(/,24X,"TOLERANCIAS Y ESTIMADOS INICIALES:",/,24X,
>-----,/,8X,
>EST.          X,/,8X,
>-----,/,9X,
>1          ,D12.6,"      IMPRIM = ,16,/,9X,
>2          ,D12.6,"      IDAMAX = ,16,/,9X,
>3          ,D12.6,"      INF1 = ,12,/,/,
>11X,"TOLI = ,D12.6,/,11X,"TOLDN = ,D12.6,/,11X,"TOLDV = ,
>D12.6,/,2X,"TAMAN&O DE PASO = ,D12.6)

C
  IDA = 1
  MARKA = 0
  KUENTA = 0
  DO 10 I=1,NDATOS
  YSNA(I) = TIT(I)
10  CONTINUE
  DO 11 J=1,NPARAM
  XOLD(J) = X(J)
11  CONTINUE
  WRITE(7,410) IDA,X(1),X(2),X(3),TIT(1),TIT(8),TIT(17),SSQ
410  FORMAT(/,4X,"NPASS = ,16,/,4X,
>XP(1) = ,D12.6,2X,"XP(2) = ,D12.6,2X,"XP(3) = ,D12.6,/,2X,
>TIT(1) = ,D12.6,2X,"TIT(8) = ,D12.6,1X,"TIT(17) = ,D12.6,/,6X,
>SSQ = ,D12.6)

C
C ***** LLAMA A EL SUBPROGRAMA ZXSSQ *****
C Este subprograma pertenece al paquete matematico
C con que cuenta la maquina VAX750 denominado "IMSL".
C

  IXJAC = 17
20  CALL ZXSSQ(FUNC,NDATOS,Nparam,INSIG,EPS,DELTA,MAXFN,IOPT,PARM,
>X,SSQ,F,FJ,IXJAC,FJT,WORK,INFER,IER)
  IDA = IDA + 1
  KUENTA = KUENTA + 1

C
C MENSAJES DE ERROR
C
  IF (IER .EQ. 129) GOTO 30
  IF (IER .EQ. 130) GOTO 40
  IF (IER .EQ. 131) GOTO 50
  IF (IER .EQ. 132) GOTO 60
  IF (IER .EQ. 133) GOTO 70
  IF (IER .EQ. 38) GOTO 80
  GOTO 90
30  WRITE(7,414)
414  FORMAT(4(/),10X,"IER=129 IMPLICA QUE SE DETECTO UNA SINGULARIDAD",
>/10X,"EN EL JACOBIANO Y FALLO LA RECUPERACION.")
  CALL EXIT
40  WRITE(7,416)
416  FORMAT(4(/),10X,"IER=130 IMPLICA QUE ALMENOS UNO DE LOS NDATOS,"
>"NPARAM,IOPT",/10X,"PARM(1), OR PARM(2)"
>"SE ESPECIFICARON DE MANERA INCORRECTA.")
  CALL EXIT
50  WRITE(7,418)
418  FORMAT(4(/),10X,"IER=131 IMPLICA QUE EL PARAMETRO MARQUADT",
>"EXCEDIO PARM(3)")
  CALL EXIT
60  WRITE(7,420)
420  FORMAT(4(/),10X,"IER=132 IMPLICA QUE DESPUES DE UNA RECUPERACION
>SATISFACTORIA",/10X,"DE UN JACOBIANO SINGULAR, EL VECTOR XP SE HA
>RECICLADO A LA"/10X,"PRIMERA SINGULARIDAD")

```

```

C
C
70 CALL EXIT
422 WRITE(7,422)
FORMAT(4(//),10X,"IER=155 IMPLICA QUE SE EXCEDIO A MAXFN")
CALL EXIT
80 WRITE(7,424)
424 FORMAT(4(//),10X,"IER=38 IMPLICA QUE EL JACOBIANO ES CERO.",
>/10X,"LA SOLUCION X ES UN PUNTO ESTACIONARIO")
CALL EXIT

C
C      El programa alcanza este punto cuando
C
C ***** NO SE TIENE NINGUN ERROR TERMINAL *****
C
C Sin embargo se checa si alguno de los criterios INFER
C se a satisfecho.
C
90 IF(INFER.LT.1.OR.INFER.GT.4) GO TO 299
C
C Estima si la desviacion maxima entre el valor experimental
C y el calculado esta dentro de una tolerancia "TOLD" aceptable.
C
DO 12 K2=1,NDATOS
DNEC(K2) = 0.0D+00
DNEC(K2) = ENIE(K2) - ENIC(K2)
IF(DABS(DNEC(K2)).GT.TOLDN) THEN
  MARKA = 1
END IF
12 CONTINUE
IF(MARKA.EQ.1) THEN
DO 14 K3=1,NDATOS
DESV(K3) = 0.0D+00
DESV(K3) = DNEC(K3)/ENIE(K3)
IF(K3.EQ.1) THEN
  DEMAX = 0.0D+00
  DEMAX = DESV(K3)
  DEMEN = 0.0D+00
  DEMEN = DESV(K3)
ELSE IF(DABS(DESV(K3)).LT.DABS(DEMEN)) THEN
  DEMEN = 0.0D+00
  DEMEN = DESV(K3)
ELSE IF(DABS(DESV(K3)).GT.DABS(DEMAX)) THEN
  DEMAX = 0.0D+00
  DEMAX = DESV(K3)
END IF
14 CONTINUE
IF(DEMAX.LE.TOLDV) THEN
C
C IMPRIME QUE LOS RESULTADOS SATISFACEN LOS CRITERIOS DE
C CONVERGENCIA RESPECTO A LA PRESION PERO QUE PRESENTAN
C UNA DESVIACION MAXIMA TOLERABLE ENTRE EL VALOR DE LAS
C MOLES EXPERIMENTALES Y CALCULADAS.
C
  DEMAX = DEMAX*100.0
  WRITE(4,426) DEMAX
426 FORMAT(///,8X,"LA TABLA DE RESULTADOS QUE A CONTINUACION SE
> PRESENTA SATISFACEN",/,8X,"LOS CRITERIOS DE CONVERGENCIA DEL
> METODO DE AJUSTE RESPECTO AL -",/,8X,"VALOR DE LA PRESION DEL
> SISTEMA, PERO CON REFERENCIA A LAS MOLES",/,8X,"ADSORBIDAS Y SU
> RESPECTIVO VALOR CALCULADO EXISTE UNA :",/,8X,
> "DESVIACION MAXIMA = ",D12.6," % QUE SE CONSIDERA ACEPTABLE.")

```


C
C

WRITE(4,664) X(1),X(2),X(3)
CALL EXIT

ENDIF

350

MARKA = 0

I

DO 263 KV=1,NPARAM

I

X(KV) = 0.0D+00

I

X(KV) = XOLD(KV)

1263

CONTINUE

GOTO 20

C

FIN DEL PROGRAMA

C

999

END

C
C

```
GO TO 200
ENDIF
GO TO 299
END IF
```

C
C
C
C
C

```
El programa NO ENCUENTRA ningun tipo de error y cumple
satisfactoriamente los criterios de convergencia.
SE IMPRIMEN LOS RESULTADOS.
```

119
428

```
WRITE(4,428)
FORMAT(3(/),9X,"RESULTADOS FINALES CON LOS PARAMETROS MEJOR
> AJUSTADOS A LA",/,9X,"INFORMACION EXPERIMENTAL DEL SISTEMA
> DADO.")
```

200
450

```
WRITE(4,450) INFER
FORMAT(3(/),30X,"INFER = ",I6,/,30X,"-----",/,14X,
> "SI INFER > 1 IMPLICA QUE VARIOS CRITERIOS DE",/,14X,
> "CONVERGENCIA FUERON SATISFECHOS EN LA ULTIMA",/,14X,
> "ITERACION.")
IF (INFER .EQ. 1) WRITE(4,452)
IF (INFER .EQ. 2) WRITE(4,454)
IF (INFER .EQ. 3) WRITE(4,456)
IF (INFER .EQ. 4) WRITE(4,458)
GOTO 250
```

452

```
FORMAT(15X,"INFER = 1 Implica que fue satisfecho el primer",/,
> 15X,"criterio pues en dos iteraciones sucesivas el",/,
> 15X,"parametro estimado corresponde componente a",/,
> 15X,"componente con el numero de digitos indicados",/,
> 15X,"por INSIG.")
```

454

```
FORMAT(15X,"INFER = 2 Implica que fue satisfecho el segundo",/,
> 15X,"criterio pues en dos iteraciones sucesivas el",/,
> 15X,"estimado de la suma residual de los cuadrados",/,
> 15X,"tiene una diferencia igual o menor a la",/,
> 15X,"especificada en EPS.")
```

456

```
FORMAT(15X,"INFER = 3 Implica que fueron satisfechos al",/,
> 15X,"mismo tiempo los siguientes criterios :",/,
> 15X," * En dos iteraciones sucesivas los parametros",/,
> 15X," estimados corresponden componente a",/,
> 15X," componente con el numero de digitos indicados",/,
> 15X," por INSIG.",/,
> 15X," * En dos iteraciones sucesivas el estimado de",/,
> 15X," la suma residual de los cuadrados tiene una",/,
> 15X," diferencia igual o menor a la especificada",/,
> 15X," en EPS.")
```

458

```
FORMAT(15X,"INFER = 4 Implica que fue satisfecho el tercer",/,
> 15X,"criterio ya que la norma (Euclidiana) de los",/,
> 15X,"gradientes aproximados es menor o igual a DELTA.")
```

C
C
C

```
IMPRIME LOS PARAMETROS FINALES
```

250

```
DO 146 I = 1,NDATOS
DN(I) = ENIE(I) - ENIC(I)
```

146

```
CONTINUE
```

460

```
WRITE(4,460)
FORMAT(3(/),3X,
> "DATO TEMP/OK PRES/KPa ENIE ENIC ENIE",
> "-ENIC TETA",/,3X,
> "-----",
> "-----")
```


C
C
C
C

IF(DABS(DTS).LE.TOL1) GO TO 20

Se averigua si hay cambio de signo.

IF(ITERA.EQ.0) THEN

SG1 = 0.0D+00
SG1 = DTS / DABS(DTS)
T1 = 0.0D+00
T1 = TN1
GOTO 15

ELSE

SG2 = 0.0D+00
SG2 = DTS / DABS(DTS)
T2 = 0.0D+00
T2 = TN1

ENDIF

IF(SG2.EQ.SG1) THEN

SG1 = 0.0D+00
SG1 = SG2
T1 = 0.0D+00
T1 = T2

ELSE IF(SG1.LT.0.0D+00) THEN

XR = 0.0D+00
XR = T2
YL = 0.0D+00
XL = T1
CALL MTVM(X,Nparam,XR,XL,PRES,TITO)
TN1 = 0.0D+00
TN1 = TITO
GOTO 20

ELSE

XR = 0.0D+00
XR = T1
XL = 0.0D+00
XL = T2
CALL MTVM(X,Nparam,XR,XL,PRES,TITO)
TN1 = 0.0D+00
TN1 = TITO
GOTO 20

ENDIF

IF(ITERA.GT.MAXFN) THEN

WRITE(7,700) MAXFN,IDATO,TN1
FORMAT(//,7X,

/00

> "SE SUPERO EL NUMERO MAXIMO PERMITIDO DE [,16,] ITERACIONES"
> ",/,7X,"EN LA BUSQUEDA DE UN NUEVO ESTIMADO DE TETA. EL ULTIMO"
> ",VALOR",/,7X,"DE ESTA VARIABLE ES : TETA(.,I2,.) = .,D12.6)
CALL EXIT

ENDIF

15

TN = 0.0D+00
TN = TN1
ITERA = ITERA + 1
GO TO 10

20

DNEWTIT = 0.0D+00
DNEWTIT = TN1
RETURN
END


```
C
C   SR = SL = SM = Positivos
C
C   IF( FR.lt.FM ) GOTO 66
C   IF( FL.lt.FM ) GOTO 64
C   XR = XL
C   XL = XM
C   FR = FL
C   FL = FM
C   XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
C   FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
C   TINO = 0.0D+00
C   TINO = XM
64  GO TO 30
C   XR = XM
C   FR = FM
C   XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
C   FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
C   TINO = 0.0D+00
C   TINO = XM
66  GO TO 30
C   XL = 0.0001D+00 * XL
C   FL = OBJECT(XX,Nparam,XL) - PPIV
C   XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
C   FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
C   TINO = 0.0D+00
C   TINO = XM
C   GO TO 30
```

```
C
C   SR = SL = Positivas ; SM = Negativa
C
C   IF( FR.lt.FL ) GO TO 74
C   XR = XL
C   XL = XM
C   FR = FL
C   FL = FM
C   XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
C   FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
C   TINO = 0.0D+00
C   TINO = XM
74  GO TO 30
C   XL = XM
C   FL = FM
C   YM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
C   FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
C   TINO = 0.0D+00
C   TINO = XM
C   GO TO 30
```

```
C
C   SR = Positivo ; SL = Negativa
C   Como es SM ?
C
C   IF(SM.NE.SL) GO TO 86
C
C   SR = Positivo ; SL = SM = Negativas
C
C   IF( DABS( FL ).lt.DABS( FM ) ) GO TO 84
C   XL = XM
C   FL = FM
C   XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
C   FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
C   TINO = 0.0D+00
C   TINO = XM
```

C
C

GO TO 30
84 XL = XL * 0.0001
FL = OBJECT(XX,Nparam,XL) - PPIV
XM = (FR * XL - FL * XR) / (FR - FL)
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30

C
C
C

SR = SM = Positivas ; SL = Negativa

86 IF(FR.lt.FM) THEN
XR = XR * 0.0001
FR = OBJECT(XX,Nparam,XR) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XR
GO TO 30
ENDIF
XR = XM
FR = FM
TINO = 0.0D+00
TINO = XR
GO TO 30

C
C
C
C

SR = NEGATIVO
Que signo son SM y SL ?

90 IF(SL.ne.SR) GO TO 120
IF(SM.ne.SR) GO TO 110

C
C
C

SR = SL = SM = Negativos

IF(DABS(FR).lt.DABS(FM)) GO TO 102
IF(DABS(FL).lt.DABS(FM)) GO TO 100
XR = XL
FR = FL
XL = FM
FL = FM
XM = (FR * XL - FL * XR) / (FR - FL)
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30

100

XR = XM
FR = FM
XM = (FR * XL - FL * XR) / (FR - FL)
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30

102

IF(DABS(FR).lt.DABS(FL)) GO TO 104
XL = XL * 0.0001D+00
FL = OBJECT(XX,Nparam,XL) - PPIV
XM = (FR * XL - FL * XR) / (FR - FL)
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30

104

IF(DABS(FL).lt.DABS(FM)) GO TO 106
XP = XR
FP = FR

C
C

```
XR = XM
FR = FM
XL = XP
FL = FP
XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30
106 XP = XR
    FP = FR
    XR = XL
    FR = FL
    XL = 0.0001D+00 * XP
    FL = OBJECT(XX,Nparam,XL) - PPIV
    XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
    FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
    TINO = 0.0D+00
    TINO = XM
    GO TO 30
```

C
C
C

```
SR = SL = Negativas ; SM = Positiva
110 IF( DABS( FR ).lt.DABS( FL ) ) GO TO 114
    XR = XM
    FR = FM
    XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
    FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
    TINO = 0.0D+00
    TINO = XM
    GO TO 30
114 XP = XR
    FP = FR
    XR = XM
    FR = FM
    XL = XP
    FL = FP
    XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
    FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
    TINO = 0.0D+00
    TINO = XM
    GO TO 30
```

C
C
C
C
C
C
C

```
SR = Negativa ; SL = Positiva
Que signo tiene SM ?
120 IF( SM.ne.SR ) GO TO 140
SR = SM = Negativas ; SL = Positiva
IF( DABS( FR ).lt.DABS( FM ) ) GO TO 130
XR = XL
FR = FL
XL = XM
FL = FM
XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30
130 XP = XR
```

C
C

```
FP = FR
XR = XL
FR = FL
XL = XP * 0.0001
FL = OBJECT(XX,Nparam,XL) - PPIV
XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30
```

C
C
C

```
SR = Negativa ; SL = SM = Positivas
```

140

```
IF( DABS( FL ).lt.DABS( FM ) ) GO TO 144
XP = XR
FP = FR
XR = XM
FR = FM
XL = XP
FL = FP
XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30
```

144

```
XP = XL
XL = XR
FL = FR
XR = XP * 0.0001
FR = OBJECT(XX,Nparam,XR) - PPIV
FL = OBJECT(XX,Nparam,XL) - PPIV
XM = ( FR * XL - FL * XR ) / ( FR - FL )
FM = OBJECT(XX,Nparam,XM) - PPIV
TINO = 0.0D+00
TINO = XM
GO TO 30
```

200

```
TITO = 0.0D+00
TITO = TINO
```

1000

```
RETURN
END
```


LISTADO DE INTRODUCCION DE DATOS AL PROGRAMA DE AJUSTE

LISTADO DE SALIDA DE RESULTADOS DEL PROGRAMA DE AJUSTE

PARAMETROS ESPECIFICOS DEL METODO
MARQUARDT-LEVENBERG

| PARAM(1) | PARAM(2) | PARAM(3) | PARAM(4) |
|---------------|--------------|----------------------|--------------|
| 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 |
| MAXFUN = 1000 | | EPS = 0.250000D+00 | |
| INSIG = 4 | | DELTA = 0.100000D-03 | |
| IOPT = 1 | | | |

INFORMACION Y FUENTE EXPERIMENTAL:

| EXP. | TEMPERATURA/°K | PRESION/KPa | ENIE/(Kmol/Kg) | TETA(SUP) |
|------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| 1 | 298.1500 | 0.219690D+01 | 0.110070D-01 | 0.350000D+00 |
| 2 | 298.1500 | 0.219690D+01 | 0.110020D-01 | 0.350000D+00 |
| 3 | 298.1500 | 0.170500D+01 | 0.109850D-01 | 0.350000D+00 |
| 4 | 298.1500 | 0.170500D+01 | 0.110240D-01 | 0.350000D+00 |
| 5 | 298.1500 | 0.122780D+01 | 0.110130D-01 | 0.350000D+00 |
| 6 | 298.1500 | 0.122780D+01 | 0.107230D-01 | 0.300000D+00 |
| 7 | 298.1500 | 0.842400D+00 | 0.102110D-01 | 0.300000D+00 |
| 8 | 298.1500 | 0.513000D+00 | 0.897500D-02 | 0.200000D+00 |
| 9 | 298.1500 | 0.394800D+00 | 0.833800D-02 | 0.200000D+00 |
| 10 | 298.1500 | 0.150900D+00 | 0.519700D-02 | 0.150000D+00 |

FUENTE DE DATOS EXPERIMENTALES :

SISTEMA = Vapor H2O-IMPDPZ1/4A a 292.15 °K.
AUTORES = Bernal-Garcia, J.M., Viveros-Garcia, T. y
Valtierra-Rosas, V.H.

REVISTA O LABORATORIO = Instituto Mexicano del Petroleo.

TOLERANCIAS Y ESTIMADOS INICIALES:

EST.

X

| | | |
|---|--------------|-------------|
| 1 | 0.110371D-01 | IMPRIM = 50 |
| 2 | 0.760303D-01 | IDAMAX = 3 |
| 3 | -.333483D+00 | INFI = 1 |

TOL1 = 0.100000D-03
TOLDN = 0.100000D-03
TOLDV = 0.700000D-01
TAMAN&O DE PASO = 0.100000D-02

LA TABLA DE RESULTADOS QUE A CONTINUACION SE PRESENTA SATISFACEN LOS CRITERIOS DE CONVERGENCIA DEL METODO DE AJUSTE RESPECTO AL VALOR DE LA PRESION DEL SISTEMA, PERO CON REFERENCIA A LAS MOLES ADSORBIDAS Y SU RESPECTIVO VALOR CALCULADO EXISTE UNA :

DESVIACION MAXIMA = 0.699198D+01 % QUE SE CONSIDERA ACEPTABLE.

INFER = 2

SI INFER > 1 IMPLICA QUE VARIOS CRITERIOS DE CONVERGENCIA FUERON SATISFECHOS EN LA ULTIMA ITERACION.

INFER = 2 Implica que fue satisfecho el segundo criterio pues en dos iteraciones sucesivas el estimado de la suma residual de los cuadrados tiene una diferencia igual o menor a la especificada en EPS.

| DATO | TEMP/oK | PRES/KPa | ENIE | ENIC | ENIE-ENIC | TETA |
|------|---------|----------|--------------|--------------|--------------|---------|
| 1 | 298.150 | 2.196900 | 0.110070D-01 | 0.109402D-01 | 0.668228D-04 | .913759 |
| 2 | 298.150 | 2.196900 | 0.110020D-01 | 0.109402D-01 | 0.618228D-04 | .913759 |
| 3 | 298.150 | 1.705000 | 0.109850D-01 | 0.106746D-01 | 0.310364D-03 | .891580 |
| 4 | 298.150 | 1.705000 | 0.110240D-01 | 0.106746D-01 | 0.349364D-03 | .891580 |
| 5 | 298.150 | 1.227800 | 0.110130D-01 | 0.102430D-01 | 0.770027D-03 | .855526 |
| 6 | 298.150 | 1.227800 | 0.107230D-01 | 0.102431D-01 | 0.479886D-03 | .855538 |
| 7 | 298.150 | 0.842400 | 0.102110D-01 | 0.960804D-02 | 0.602957D-03 | .802495 |
| 8 | 298.150 | 0.513000 | 0.897500D-02 | 0.852696D-02 | 0.448044D-03 | .712199 |
| 9 | 298.150 | 0.394800 | 0.833800D-02 | 0.735088D-02 | 0.487125D-03 | .655730 |
| 10 | 298.150 | 0.150900 | 0.519700D-02 | 0.594500D-02 | 0.152005D-03 | .421374 |

PARAMETROS AJUSTADOS DEL MODELO DE :
"SOLUCION HUECA DE FLORY-HUGGINS"

XP(1) = 0.119727D-01
XP(2) = 0.578140D-01
XP(3) = 0.370573D-01

**LISTADO DEL PROGRAMA FORTAN PARA EL AJUSTE DE PARAMETROS DE LOS
MODELOS LANGMUIR Y B.E.T. A LA INFORMACION EXPERIMENTAL**

Transforma los datos experimentales a las coordenadas
necesarias utiles para el modelo lineal de :
LANGMUIR

```
DO N1=1,NOATOS
XYL(N1,1) = PP(N1)
XL(N1)    = XYL(N1,1)
XYL(N1,2) = PP(N1)/CAE(N1)
YL(N1)    = XYL(N1,2)
PREDL(N1,1)= XL(N1)
ENDDO
```

Calcula la diferencia entre el valor experimental de
la capacidad con el calculado utilizando el modelo:
VACANCY SOLUTION MODEL-- FLORY-HUGGINS

```
DO N2=1,NOATOS
DEVS(N2) = CAE(N2) - CVS1(N2)
ENDDO
```

Llama a la subrutina RLONE

```
CALL RLONE(XYL, IX, N, IMOD, IPRED, ALBAP, DES, ANOVA, STAT,  
&PREDL, IPL,>NNL, IER)
```

IMPRI ME LOS RESULTADOS ESTADISTICOS DE LA REGRESION

```
WRITE(2,200)
FORMAT(5(/),6X,'RESULTADOS ESTADISTICOS BASICOS DEL',
' COMPORTAMIENTO LINEAL DE LOS',/6X,' DATOS EXPERIMENTALES',
' CUANDO SE REALIZA LA REGRESION DE LOS',/6X,
'MISMOS SOBRE EL MODELO LINEAL:',/2(/),32X,
' ** LANGMUIR **',/3(/))
```

Se verifica el que no se haya incurrido en algun
ERROR FATAL

```
IF(IER.EQ.129) GOTO 10
IF(IER.EQ.130) GOTO 10
IF(IER.EQ.131) GOTO 10
```

```
WRITE(2,205) DES(1),DES(3),DES(5),DES(2),DES(4)
FORMAT(24X,'ESTADISTICA DESCRIPTIVA BASICA',/24X,
'-----',/2(/),44X,' DESVIACION',/31X,
' MEDIA ESTANDAR CORRELACION',/28X,
'-----',/2X,
'Variable Independiente',/D12.6,3X,D12.6,/58X,D12.6,/2X,
'Variable de Respuesta',/D12.6,3X,D12.6,3(/))
WRITE(2,210) ANOVA(1),ANOVA(4),ANOVA(7),ANOVA(9),
ANOVA(2),ANOVA(5),ANOVA(8),ANOVA(3),ANOVA(6)
FORMAT(29X,'ANALISIS DE VARIANZA',/29X,
'-----',/2(/),2X,' Fuentes de Suma de Media',
' de los',/2X,' Variacion Libertad Cuadrados',
' Cuadrados Valor-F',/2X,
'-----',/2X,
'Regression',/D12.6,3X,D12.6,3X,D12.6,3X,D12.6,/2X,
'Residual',/D12.6,3X,D12.6,3X,D12.6,3X,D12.6,/2X,
'Total',/D12.6,3X,D12.6,3(/))
```

ccc

```

WRITE(2,214)
214 FORMAT(23X,'INFERENCIAS PARAMETRICAS DEL MODELO',/,23X,
VVV 'Limite de Confianza Estandar',/,24X,'Punto de Confianza Inferior',/,23X,'Estimado',
VVV 'Error Superior',/,21X,
VVV)
WRITE(2,215) STAT(1),STAT(2),STAT(3),STAT(4),STAT(5),STAT(6),
STAT(7),STAT(8)
215 FORMAT(
2X,'Coef. Regresion',/,D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,/,
2X,'Intercepcion',/,D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,/)
IF(IER.EQ.36) GOTO 5
GOTO 6
5 WRITE(2,216)
216 FORMAT(3(/),22X,'EL PROGRAMA LOGRO UN AJUSTE PERFECTO',/,22X,
VVV '-----',/,2(/),20X,
VVV '*** INDICADOR DE PRECAUCION : IER = ',I3,2(/),2X,
VVV 'SIGNIFICADO : ',2(/),5X,'IER = 36 Indica que se obtuvo un',
VVV 'ajuste perfecto con los',/,17X,'datos experimentales',
VVV 'En tal caso la subrutina',/,17X,'RLONE, hace que todos',
VVV 'los elementos de salida',/,17X,'sean CERO, exceptuando',
VVV 'los elementos de ANDVA(1)',/,17X,'a ANDVA(6), todos los',
VVV 'elementos de DES, y los',/,17X,
VVV 'elementos STAT(1) y STAT(5).')
6 WRITE(2,217) STAT(5),STAT(1)
217 FORMAT(4(/),9X,'La forma lineal de la ecuacion de ** LANGMUIR'
VVV '** es : ',2(/),18X,'Y = ',D14.6,' + ',D14.6,'*X')
GOTO 15
10 WRITE(2,220) IER
220 FORMAT(4(/),20X,'EL PROGRAMA INCURRIDO EN UN ERROR FATAL',/,20X,
VVV '-----',/,2(/),20X,
VVV '*** INDICADOR DE ERROR: IER = ',I3,2(/),2X,
VVV 'SIGNIFICADO : ',2(/),5X,'IER = 129 Indica que una o ambas',
VVV 'columnas del vector XVL',/,17X,'fueron constantes',/,5X,
VVV 'IER = 130 Indica que los valores de las variables N,',
VVV 'ALBAP',/,17X,'o NN fueron incorrectamente especificados.',
VVV 'ALBAP',/,17X,'o NN fueron incorrectamente especificados.',
VVV 'subrutinas',/,17X,'MDBETA o MDBET1, a las cuales esta',
VVV 'enlazada la',/,17X,'subrutina RLONE utilizada en este',
VVV 'programa.',2(/),20X,'Termina el programa.')
GOTO 999

```

ccc

Calcula los valores de Xm y B del modelo de LANGMUIR ESTANDAR y se realiza la prediccion de la capacidad de adsorcion con dicho modelo.

15

```

XML = 1.0/STAT(1)
BL = STAT(1)/STAT(5)
DO N3=1,NOATOS
CALAN(N3) = PP(N3)/PREOL(N3,2)
DELAN(N3) = CAE(N3) - CALAN(N3)
ENDDO

```

Transforma los datos experimentales a las coordenadas
necesarias utiles para el modelo lineal de :
B E. T.

```

ind = 0
DO N4=1,NOATOS
if(n4.gt.6) then
  ind = ind + 1
  XYB(ind,1)= PP(n4)/PVA
  XYB(ind,2)= PP(n4)/(CAF(n4)*(PVA-PP(N4)))
endif
  XB(n4) = PP(n4)/PVA
  YB(n4) = PP(n4)/(CAE(n4)*(PVA-PP(N4)))
  PREDB(n4,1) = XB(n4)
enddo

```

Llama a la subrutina RLONE

CALL RLONE(XYB,IXB,NS,IKOD,IPRED,ALBAP,DES,ANOVA,STAT,
>PREDB,IPB,MNB,IER)

IMPRIE LOS RESULTADOS ESTADISTICOS DE LA REGRESION

```

WRITE(2,225)
FORMAT(1H1,5(/),6X,'RESULTADOS ESTADISTICOS BASICOS DEL ',
>COMPORTAMIENTO LINEAL DE LOS ',6X,' DATOS EXPERIMENTALES',
>,' CUANDO SE REALIZA LA REGRESION DE LOS ',6X,
>'MISMOS SOBRE EL MODELO LINEAL:',2(/),34X,
>'** B. E. T. **',3(/))

```

Se verifica el que no se haya incurrido en algun
ERROR FATAL

```

IF(IER.EQ.129) GOTO 25
IF(IER.EQ.130) GOTO 25
IF(IER.EQ.131) GOTO 25

```

```

WRITE(2,230) DES(1),DES(3),DES(5),DES(2),DES(4)
FORMAT(24X,'ESTADISTICA DESCRIPTIVA BASICA',/,24X,
>-----/,2(/),44X,'DESVIACION',/,31X,
>'MEDIA ESTANDAR CORRELACION',/,28X,
>-----/,2X,
>'Variable Independiente ',D12.6,3X,D12.6,/,59X,D12.6,/,2X,
>'Variable de Respuesta ',D12.6,3X,D12.6,3(/))
WRITE(2,235) ANOVA(1),ANOVA(4),ANOVA(7),ANOVA(9),
>ANOVA(2),ANOVA(5),ANOVA(8),ANOVA(3),ANOVA(6)
FORMAT(29X,'ANALISIS DE VARIANZA',/,29X,
>-----/,
>' de los ',/2X,'Variacion Libertad Suma de Media',
>' Cuadrados Valor-F',/2X,/,-----/,
>-----/,/2X,
>'Regresion ',D12.6,3X,D12.6,3X,D12.6,3X,D12.6,/,2X,
>'Residual ',D12.6,3X,D12.6,3X,D12.6,/,2X,
>'Total ',D12.6,3X,D12.6,3(/))

```

```

WRITE(2,239)
FORMAT(23X,'INFERENCIAS PARAMETRICAS DEL MODELO',/,23X,
>-----/,2(/),52X,
>'Limite de Confianza Limite de',/,24X,'Punto Error',
>' de Confianza Inferior',/,23X,'Estimado',
>' Estandar Superior',/,21X,
>-----/)

```

```

C
WRITE(2,240) STAT(1),STAT(2),STAT(3),STAT(4),STAT(5),STAT(6),
V STAT(7),STAT(8)
240 FORMAT(
V 2X,'Coef. Regresion',D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,/,
V 2X,'Intercepcion',D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,1X,D14.6,/)
IF(IER.EQ.36)GOTO 20
GOTO 21
20 WRITE(2,241)
241 FORMAT(3(/),22X,'EL PROGRAMA LOGRO UN AJUSTE PERFECTO',/,22X,
V '-----',2(/),20X,
V '*** INDICADOR DE PRECAUCION: IER =',13,2(/),2X,
V 'SIGNIFICADO:',2(/),5X,'IER = 36 Indica que se obtuvo un',
V 'ajuste perfecto con los',/,17X,'datos experimentales',
V 'En tal caso la subrutina',/,17X,'RLONE', hace que todos',
V 'los elementos de salida',/,/,17X,'sean CERO, exceptuando',
V 'los elementos de ANOVA(1)',/,/,17X,'a ANOVA(6), todos los',
V 'elementos de DES, y los',/,/,17X,
V 'elementos STAT(1) y STAT(5).')
21 WRITE(2,242) STAT(5),STAT(1)
242 FORMAT(4(/),9X,'La forma lineal de la ecuacion de *+ S. E. T. '
V '+* es:',2(/),18X,'Y =',D14.6,' +',D14.6,'*X')
GOTO 30
243 WRITE(2,245) IER
245 FORMAT(4(/),20X,'EL PROGRAMA INCURRIO EN UN ERROR FATAL',/,20X,
V '-----',2(/),20X,
V '*** INDICADOR DE ERROR: IER =',13,2(/),2X,
V 'SIGNIFICADO:',2(/),5X,'IER = 129 Indica que una o ambas',
V 'columnas del vector XVL',/,/,17X,'fueron constantes.',/,5X,
V 'IER = 130 Indica que los valores de las variables N',/,
V 'ALBAP',/,/,17X,'o NN fueron incorrectamente especificados.',
V '5X,'IER = 131 Indica que existieron problemas en las',
V 'subrutinas',/,17X,'MOBETA o MBETI, a las cuales esta',
V 'enlazada la',/,/,17X,'subrutina RLONE utilizada en este',
V 'programa',2(/),'Termina el programa')
GOTO 999

C
Calcula los valores de Xm y C del modelo B. E. T. ESTANDAR y se -
realiza la prediccion de la capacidad de adsorcion con dicho
modelo.
GO
XMB = 1.0/(STAT(1)+STAT(5))
BBET = 1.0 + STAT(1)/STAT(5)
DO N5=1,NO DATOS
CABET(N5) = PP(N5)/(PREDB(N5,2)*(PVA-PP(N5)))
DEBET(N5) = CAE(N5) - CABET(N5)
enddo

C
IMPRESION DE RESULTADOS UTILIZANDO LOS DIVERSOS MODELOS
C
300 WRITE(3,300)
FORMAT(6(/),12X,'RESULTADOS COMPARATIVOS DE LOS DATOS EXPERI',
V 'MENTALES CON',/,12X,'LAS PREDICCIONES DE DIVERSOS MODELOS:',
V 2(/),3X,'NOTA:',/,13X,'CAE = Capacidad de adsorcion EXPE',
V 'RIMENTAL, MOL H2O/G MM.',/,13X,'CALAN = Prediccion de la',
V 'capacidad de adsorcion empleando',/,21X,'el modelo de LA',
V 'NSQUIR, MOL H2O/G MM.',/,13X,'CABET = Prediccion de la',
V 'capacidad de adsorcion empleando',/,21X,'el modelo de',
V 'S. E. T., MOL H2O/G MM.',/,13X,'CAVSM = Prediccion de la',
V 'capacidad de adsorcion empleando',/,21X,'el modelo VSM',
V '-FH, MOL H2O/G MM.')
```


**LISTADO DE INTRODUCCION DE INFORMACION EXPERIMENTAL AL PROGRAMA DE
AJUSTE DE PARAMETROS DE LOS MODELOS LANGMUIR Y B.E.T. (25C)**

**DATOS EXPERIMENTALES DE LA DETERMINACION DE LAS
 ISOTERMAS DE ADSORCION AL EQUILIBRIO, INCLUYENDO
 LAS PREDICCIONES DEL MODELO VSM-FH**

FUENTE EXPERIMENTAL :

**SISTEMA = Vapor H₂O-IMPZ1/4A a 298.15 oK.
 AUTORES = Bernal-Garcia, J. M. , Viveros-Garcia, T.
 y Valtierra-Rosas, V. H**

LABORATORIO O REVISTA = Instituto Mexicano del Petroleo.

| PRESION PARCIAL VAPOR DE AGUA KPa | CAPACIDAD DE ADSORCION (CAE) MOL H ₂ O/G MM | PREDICCION DE CAF POR VSM-FH MOL H ₂ O/G MM |
|---|--|--|
| 0. 219670D+01 | 0. 110070D-01 | 0. 109402D-01 |
| 0. 219670D+01 | 0. 110020D-01 | 0. 109402D-01 |
| 0. 170500D+01 | 0. 109850D-01 | 0. 106746D-01 |
| 0. 170500D+01 | 0. 110240D-01 | 0. 106746D-01 |
| 0. 122780D+01 | 0. 110130D-01 | 0. 102430D-01 |
| 0. 122780D+01 | 0. 107230D-01 | 0. 102431D-01 |
| 0. 842400D+00 | 0. 1021100-01 | 0. 940804D-02 |
| 0. 513000D+00 | 0. 897500D-02 | 0. 852696D-02 |
| 0. 394800D+00 | 0. 833800D-02 | 0. 785088D-02 |
| 0. 150900D+00 | 0. 519700D-02 | 0. 504500D-02 |

**TEMPERATURA DE ADSORCION : 25.0
 PRESION DE VAPOR (T. ADS): 3.1672**

**INFORMACION DE LOS NIVELES DE RIESGO EMPLEADOS POR LA
 SUBROUTINA : RLONE
 ALBAP(1) = 0.050
 ALBAP(2) = 0.100
 ALBAP(3) = 0.010**

**LISTADO DE INTRODUCCION DE INFORMACION EXPERIMENTAL AL PROGRAMA DE
AJUSTE DE PARAMETROS DE LOS MODELOS LANGMUIR Y B.E.T. (19C)**

DATOS EXPERIMENTALES DE LA DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION AL EQUILIBRIO, INCLUYENDO LAS PREDICCIONES DEL MODELO VSM-FH

FUENTE EXPERIMENTAL:

SISTEMA = Vapor H₂O-IMPZ1/4A a 292.15 oK.
 AUTORES = Bernal-Garcia, J.M., Viveros-Garcia, T.
 y Valtierra-Rosas, V.H.
 LABORATORIO O REVISTA = Instituto Mexicano del Petroleo.

| PRESION PARCIAL VAPOR DE AGUA Kpa | CAPACIDAD DE ADSORCION (CAE) MOL H ₂ O/G MM | PREDICCION DE CAF POR VSM-FH MOL H ₂ O/G MM |
|---|--|--|
| 2.196700D+00 | 0.013689D+00 | 0.128770D-01 |
| 2.196700D+00 | 0.013245D+00 | 0.128770D-01 |
| 1.694100D+00 | 0.012312D+00 | 0.125401D-01 |
| 1.705000D+00 | 0.012334D+00 | 0.125488D-01 |
| 1.705000D+00 | 0.012395D+00 | 0.125488D-01 |
| 1.705000D+00 | 0.012268D+00 | 0.125488D-01 |
| 1.227800D+00 | 0.011823D+00 | 0.120775D-01 |
| 1.227800D+00 | 0.011551D+00 | 0.120775D-01 |
| 1.227800D+00 | 0.012057D+00 | 0.120775D-01 |
| 1.227800D+00 | 0.011546D+00 | 0.120775D-01 |
| 0.785200D+00 | 0.011274D+00 | 0.113447D-01 |
| 0.785200D+00 | 0.011812D+00 | 0.113447D-01 |
| 0.401700D+00 | 0.011357D+00 | 0.100247D-01 |
| 0.401700D+00 | 0.011402D+00 | 0.100247D-01 |
| 0.217600D+00 | 0.008337D+00 | 0.857640D-02 |
| 0.217600D+00 | 0.008826D+00 | 0.857640D-02 |
| 0.074800D+00 | 0.005529D+00 | 0.567575D-02 |

TEMPERATURA DE ADSORCION : 19.0
 PRESION DE VAPOR (T. ADS): 2.1969

INFORMACION DE LOS NIVELES DE RIESGO EMPLEADOS POR LA

SUBROUTINA : RLONE
 ALBAP(1) = 0.050
 ALBAP(2) = 0.100
 ALBAP(3) = 0.010

**LISTADO DE SALIDA DE RESULTADOS DEL PROGRAMA FORTRAN DE AJUSTE
DE LOS PARAMETROS DE LOS MODELOS LANGMUIR Y B.E.T. (25C)**

RESULTADOS COMPARATIVOS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CON
LAS PREDICCIONES DE DIVERSOS MODELOS :

NOTA :

CAE = Capacidad de adsorción EXPERIMENTAL, MOL H₂O/G M.M.
 CALAN = Predicción de la capacidad de adsorción empleando
 el modelo de LANGMUIR, MOL H₂O/G M.M.
 CABET = Predicción de la capacidad de adsorción empleando
 el modelo de B. E. T., MOL H₂O/G M.M.
 CAVSM = Predicción de la capacidad de adsorción empleando
 el modelo VSI1-FH, MOL H₂O/G M.M.

| TEMP. | ADS. | CAE | CALAN | CABET | CAVSM |
|--------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| oK | | | | | |
| 19.000 | | 0.136890D-01 | 0.128284D-01 | 0.120221D+03 | 0.128770D-01 |
| 19.000 | | 0.132450D-01 | 0.128284D-01 | 0.120221D+03 | 0.128770D-01 |
| 19.000 | | 0.123120D-01 | 0.126063D-01 | 0.471721D-01 | 0.123401D-01 |
| 19.000 | | 0.123340D-01 | 0.126124D-01 | 0.482312D-01 | 0.123489D-01 |
| 19.000 | | 0.123950D-01 | 0.126124D-01 | 0.482312D-01 | 0.123489D-01 |
| 19.000 | | 0.122650D-01 | 0.126124D-01 | 0.482312D-01 | 0.123489D-01 |
| 19.000 | | 0.118230D-01 | 0.122342D-01 | 0.240014D-01 | 0.120775D-01 |
| 19.000 | | 0.113310D-01 | 0.122342D-01 | 0.240014D-01 | 0.120775D-01 |
| 19.000 | | 0.120370D-01 | 0.122342D-01 | 0.240014D-01 | 0.120775D-01 |
| 19.000 | | 0.115460D-01 | 0.122342D-01 | 0.240014D-01 | 0.120775D-01 |
| 19.000 | | 0.112740D-01 | 0.115913D-01 | 0.158342D-01 | 0.113447D-01 |
| 19.000 | | 0.118120D-01 | 0.115913D-01 | 0.158342D-01 | 0.113447D-01 |
| 19.000 | | 0.113570D-01 | 0.101385D-01 | 0.112713D-01 | 0.100247D-01 |
| 19.000 | | 0.114020D-01 | 0.101385D-01 | 0.112713D-01 | 0.100247D-01 |
| 19.000 | | 0.833700D-02 | 0.833019D-02 | 0.881618D-02 | 0.857640D-02 |
| 19.000 | | 0.882600D-02 | 0.833019D-02 | 0.881618D-02 | 0.857640D-02 |
| 19.000 | | 0.552900D-02 | 0.477920D-02 | 0.520578D-02 | 0.567575D-02 |

COMPARACION DE LAS DIFERENCIAS ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES
CON LOS DE LAS PREDICCIONES DE DIVERSOS MODELOS :

NOTA :

- CAE = Capacidad de adsorción EXPERIMENTAL, MOL H₂O/G Ni
 DELAN = Diferencia de CAE con la predicción de la capacidad
 de adsorción empleando el modelo de LANGMUIR,
 MOL H₂O/G MM.
 DERET = Diferencia de CAE con la predicción de la capacidad
 de adsorción empleando el modelo de B. E. T.,
 MOL H₂O/G MM.
 DEVMS = Diferencia de CAE con la predicción de la capacidad
 de adsorción empleando el modelo VSM-FH,
 MOL H₂O/G MM.

| TEMP. | ADS. | CAE | DELAN | DERET | DEVSM |
|--------|------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| | oK | | | | |
| 19.000 | | 0.1368970D-01 | 0.8606397D-03 | -120208D+03 | 0.812051D-03 |
| 19.000 | | 0.1322450D-01 | 0.416658D-03 | -120208D+03 | 0.268000D-03 |
| 19.000 | | 0.123120D-01 | 0.294316D-03 | -1348801D-01 | 0.228100D-03 |
| 19.000 | | 0.125334D-01 | 0.784164D-04 | -135892D-01 | 0.147876D-04 |
| 19.000 | | 0.123930D-01 | 0.217416D-03 | -135892D-01 | 0.133800D-03 |
| 19.000 | | 0.123620D-01 | 0.344416D-03 | -135892D-01 | 0.128079D-03 |
| 19.000 | | 0.121232D-01 | 0.312333D-03 | -121784D-01 | 0.125450D-03 |
| 19.000 | | 0.115910D-01 | 0.703233D-03 | -124504D-01 | 0.226500D-03 |
| 19.000 | | 0.120570D-01 | 0.197234D-03 | -119444D-01 | 0.20503D-04 |
| 19.000 | | 0.115450D-01 | 0.703234D-03 | -124554D-01 | 0.531500D-03 |
| 19.000 | | 0.112740D-01 | 0.317267D-03 | -456224D-02 | 0.707094D-04 |
| 19.000 | | 0.118120D-01 | 0.220733D-03 | -402424D-02 | 0.467299D-03 |
| 19.000 | | 0.113570D-01 | 0.121835D-03 | 0.656745D-04 | 0.133230D-03 |
| 19.000 | | 0.114020D-01 | 0.126337D-03 | 0.110594D-03 | 0.137730D-03 |
| 19.000 | | 0.833700D-02 | 0.680611D-03 | 0.479180D-03 | 0.239397D-03 |
| 19.000 | | 0.832600D-02 | 0.495805D-03 | 0.981893D-03 | 0.249603D-03 |
| 19.000 | | 0.552900D-02 | 0.749797D-03 | 0.323222D-03 | 0.146750D-03 |

RESULTADOS ESTADISTICOS BASICOS DEL COMPORTAMIENTO LINEAL DE LOS DATOS EXPERIMENTALES, CUANDO SE REALIZA LA REGRESION DE LOS MISMOS SOBRE EL MODELO LINEAL:

*** LANGMUIR ***

ESTADISTICA DESCRIPTIVA BASICA

| | MEDIA | DESVIACION ESTANDAR | CORRELACION |
|------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| Variable Independiente | 0.111750D+01 | 0.693650D+00 | |
| Variable de Respuesta | 0.921063D+02 | 0.510552D+02 | 0.996202D+00 |

ANALISIS DE VARIANZA

| Fuente de Variacion | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Media de los Cuadrados | Valor-F |
|---------------------|--------------------|-------------------|------------------------|--------------|
| Regresion | 0.100000D+01 | 0.413899D+05 | 0.413899D+05 | 0.196326D+04 |
| Residual | 0.150000D+02 | 0.316234D+03 | 0.210823D+02 | |
| Total | 0.160000D+02 | 0.417062D+05 | | |

INFERENCIAS PARAMETRICAS DEL MODELO

| | Punto Estimado | Error Estandar | Limite de Confianza Inferior | Limite de Confianza Superior |
|-----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Coef. Regresion | 0.733242D+02 | 0.165485D+01 | 0.697970D+02 | 0.768514D+02 |
| Intercepcion | 0.101665D+02 | 0.215871D+01 | 0.638217D+01 | 0.139508D+02 |

La forma lineal de la ecuacion de *** LANGMUIR *** es :

$$Y = 0.101665D+02 + 0.733242D+02 * X$$

RESULTADOS ESTADISTICOS BASICOS DEL COMPORTAMIENTO LINEAL DE LOS DATOS EXPERIMENTALES, CUANDO SE REALIZA LA REGRESION DE LOS MISMOS SOBRE EL MODELO LINEAL:

← B. E. T. ←

ESTADISTICA DESCRIPTIVA BASICA

| | MEDIA | DESVIACION ESTANDAR | CORRELACION |
|------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| Variable Independiente | 0.119569D+00 | 0.635701D 01 | |
| Variable de Respuesta | 0.142691D+02 | 0.558976D+01 | 0.997112D+00 |

ANALISIS DE VARIANZA

| Fuente de Variacion | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Medio de los Cuadrados | Valor-F |
|---------------------|--------------------|-------------------|------------------------|--------------|
| Regresion | 0.100000D+01 | 0.124261D+03 | 0.124261D+03 | 0.517222D+03 |
| Residual | 0.300000D+01 | 0.720741D+00 | 0.240247D+00 | |
| Total | 0.400000D+01 | 0.124982D+03 | | |

INFERENCIAS PARAMETRICAS DEL MODELO

| | Punto Estimado | Error Estandar | Limite de Confianza Inferior | Limite de Confianza Superior |
|-----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Coef. Regresion | 0.876769D+02 | 0.285519D+01 | 0.751078D+02 | 0.997457D+02 |
| Intercepcion | 0.378574D+01 | 0.510425D+00 | 0.258453D+01 | 0.498696D+01 |

La forma lineal de la ecuacion de ← B. E. T. ← es :

$$Y = 0.378574D+01 + 0.876769D+02 \cdot X$$

COORDENADAS X y Y DE LOS MODELOS LINEALES.

LANGMUIR

B. E. T.

| LANGMUIR | | | B. E. T. | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| X | Y | Yc | X | Y | Yc |
| 0. 219670D+01 | 0. 160472D+03 | 0. 171238D+03 | 0. 599909D+00 | 0. 803184D+05 | 0. 914546D+02 |
| 0. 219670D+01 | 0. 165951D+03 | 0. 171238D+03 | 0. 599909D+00 | 0. 830108D+06 | 0. 914546D+02 |
| 0. 169410D+01 | 0. 137597D+03 | 0. 134385D+03 | 0. 711132D+00 | 0. 273663D+03 | 0. 713961D+02 |
| 0. 170500D+01 | 0. 136030D+03 | 0. 135184D+03 | 0. 776094D+00 | 0. 276540D+03 | 0. 718311D+02 |
| 0. 170500D+01 | 0. 137555D+03 | 0. 135184D+03 | 0. 776094D+00 | 0. 279641D+03 | 0. 718311D+02 |
| 0. 170500D+01 | 0. 138979D+03 | 0. 135184D+03 | 0. 776094D+00 | 0. 282536D+03 | 0. 718311D+02 |
| 0. 122780D+01 | 0. 103848D+03 | 0. 100194D+03 | 0. 558978D+00 | 0. 107160D+03 | 0. 527864D+02 |
| 0. 122780D+01 | 0. 106294D+03 | 0. 100194D+03 | 0. 558978D+00 | 0. 107683D+03 | 0. 527864D+02 |
| 0. 122780D+01 | 0. 101833D+03 | 0. 100174D+03 | 0. 558978D+00 | 0. 105080D+03 | 0. 527864D+02 |
| 0. 122780D+01 | 0. 106340D+03 | 0. 100194D+03 | 0. 558978D+00 | 0. 109731D+03 | 0. 527864D+02 |
| 0. 785200D+00 | 0. 696470D+02 | 0. 677407D+02 | 0. 357413D+00 | 0. 493355D+02 | 0. 351225D+02 |
| 0. 785200D+00 | 0. 664748D+02 | 0. 677407D+02 | 0. 357413D+00 | 0. 470885D+02 | 0. 351225D+02 |
| 0. 401700D+00 | 0. 353703D+02 | 0. 396208D+02 | 0. 182849D+00 | 0. 197027D+02 | 0. 198173D+02 |
| 0. 401700D+00 | 0. 352307D+02 | 0. 396208D+02 | 0. 182849D+00 | 0. 196249D+02 | 0. 198173D+02 |
| 0. 217600D+00 | 0. 261005D+02 | 0. 261218D+02 | 0. 990487D-01 | 0. 131867D+02 | 0. 124700D+02 |
| 0. 217600D+00 | 0. 246544D+02 | 0. 261218D+02 | 0. 990487D-01 | 0. 124561D+02 | 0. 124700D+02 |
| 0. 748000D-01 | 0. 135287D+02 | 0. 156511D+02 | 0. 340480D-01 | 0. 637513D+01 | 0. 677096D+01 |

**LISTADO DE SALIDA DE RESULTADOS DEL PROGRAMA FORTRAN DE AJUSTE
DE LOS PARAMETROS DE LOS MODELOS LANGMUIR Y B.E.T. (19C)**

RESULTADOS COMPARATIVOS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CON
LAS PREDICCIONES DE DIVERSOS MODELOS :

NOTA :

CAE = Capacidad de adsorcion EXPERIMENTAL, MOL H2O/G MM.
 CALAN = Prediccion de la capacidad de adsorcion empleando
 al modelo de LANGMUIR, MOL H2O/G MM.
 CARET = Prediccion de la capacidad de adsorcion empleando
 el modelo de B. E. T. , MOL H2O/G MM.
 CAVSM = Prediccion de la capacidad de adsorcion empleando
 al modelo VSM-FH, MOL H2O/G MM.

| TEMP. oK | ADS. | CAE | CALAN | CABET | CAVSM |
|-------------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 25 | 000 | 0.110070D-01 | 0.111444D-01 | 0.263767D-01 | 0.107402D-01 |
| 25 | 000 | 0.110020D-01 | 0.111444D-01 | 0.263767D-01 | 0.107402D-01 |
| 25 | 000 | 0.109850D-01 | 0.109307D-01 | 0.173311D-01 | 0.105746D-01 |
| 25 | 000 | 0.110240D-01 | 0.107307D-01 | 0.173311D-01 | 0.105746D-01 |
| 25 | 000 | 0.110130D-01 | 0.103784D-01 | 0.128128D-01 | 0.102430D-01 |
| 25 | 000 | 0.107230D-01 | 0.105754D-01 | 0.128128D-01 | 0.102430D-01 |
| 25 | 000 | 0.102110D-01 | 0.100419D-01 | 0.104218D-01 | 0.758505E-02 |
| 25 | 000 | 0.877500D-02 | 0.910238D-02 | 0.844400D-02 | 0.852696D-02 |
| 25 | 000 | 0.878300D-02 | 0.849395D-02 | 0.793413D-02 | 0.785088D-02 |
| 25 | 000 | 0.519700D-02 | 0.578255D-02 | 0.574447D-02 | 0.504500D-02 |

COMPARACION DE LAS DIFERENCIAS ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES
CON LOS DE LAS PREDICCIONES DE DIVERSOS MODELOS :

NOTA :

- CAE = Capacidad de adsorción EXPERIMENTAL, MOL H₂O/G M³
 DELAN = Diferencia de CAE con la predicción de la capacidad
 de adsorción empleando el modelo de LANGMUIR,
 MOL H₂O/G M³.
 DEBET = Diferencia de CAE con la predicción de la capacidad
 de adsorción empleando el modelo de S. E. T.,
 MOL H₂O/G M³.
 DEVMS = Diferencia de CAE con la predicción de la capacidad
 de adsorción empleando el modelo VSM-FH,
 MOL H₂O/G M³.

| TEMP. | ADS. | CAE | DELAN | DEBET | DEVSM |
|-------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| oK | | | | | |
| 225 | 000 | 0.110070D-01 | - 137397D-03 | - 153697D-01 | 0.668000D-04 |
| 225 | 000 | 0.110020D-01 | - 144356D-03 | - 153747D-01 | 0.618007D-04 |
| 225 | 000 | 0.109850D-01 | 0.542831D-04 | - 634612D-02 | 0.310401D-03 |
| 225 | 000 | 0.110240D-01 | 0.932831D-04 | - 630712D-02 | 0.349401D-03 |
| 225 | 000 | 0.110130D-01 | 0.437598D-03 | - 182977D-02 | 0.770000D-03 |
| 225 | 000 | 0.107230D-01 | 0.147598D-03 | - 211977D-02 | 0.479900D-03 |
| 225 | 000 | 0.102110D-01 | 0.169172D-03 | - 210773D-03 | 0.602961D-03 |
| 225 | 000 | 0.897500D-02 | - 127377D-03 | 0.328598D-03 | 0.448040D-03 |
| 225 | 000 | 0.833800D-02 | - 155953D-03 | 0.391872D-03 | 0.487120D-03 |
| 225 | 000 | 0.519700D-02 | - 585551D-03 | - 549474D-03 | 0.152000D-03 |

RESULTADOS ESTADISTICOS BASICOS DEL COMPORTAMIENTO LINEAL DE LOS DATOS EXPERIMENTALES, CUANDO SE REALIZA LA REGRESION DE LOS MISMOS SOBRE EL MODELO LINEAL

← LANGMUIR ←

ESTADISTICA DESCRIPTIVA BASICA

| | MEIA | DESVIACION ESTANDAR | CORRELACION |
|------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| Variable Independiente | 0.121601D+01 | 0.733426D+03 | 0.999246D+00 |
| Variable de Respuesta | 0.115114D+03 | 0.613654D+02 | |

ANALISIS DE VARIANZA

| Fuente de Variacion | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Medio de los Cuadrados | Valor-F |
|---------------------|--------------------|-------------------|------------------------|--------------|
| Regresion | 0.100000D+01 | 0.338403D+05 | 0.338403D+05 | 0.520179D+04 |
| Residual | 0.800000D+01 | 0.510225D+02 | 0.637781D+01 | |
| Total | 0.900000D+01 | 0.338914D+05 | | |

INFERENCIAS PARAMETRICAS DEL MODELO

| | Punto Estimado | Error Estandar | Limite de Confianza Inferior | Limite de Confianza Superior |
|-----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Coef. Regresion | 0.835769D+02 | 0.114782D+01 | 0.807277D+02 | 0.862237D+02 |
| Intercepcion | 0.134840D+02 | 0.160824D+01 | 0.104931D+02 | 0.164746D+02 |

La forma lineal de la ecuacion de ← LANGMUIR ← es :

$$Y = 0.134840D+02 + 0.835768D+02 \cdot X$$

RESULTADOS ESTADISTICOS BASICOS DEL COMPORTAMIENTO LINEAL DE LOS DATOS EXPERIMENTALES, CUANDO SE REALIZA LA REGRESION DE LOS MISMOS SOBRE EL MODELO LINEAL:

*** B. E. T. ***

ESTADISTICA DESCRIPTIVA BASICA

| | MEDIA | DESVIACION ESTANDAR | CORRELACION |
|------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| Variable Independiente | 0.150062D+00 | 0.907619D-01 | |
| Variable de Respuesta | 0.209318D+02 | 0.108760D+02 | 0.996183D+00 |

ANALISIS DE VARIANZA

| Fuente de Variacion | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Medida de los Cuadrados | Valor-F |
|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------------|--------------|
| Regresion | 0.100000D+01 | 0.352160D+03 | 0.352160D+03 | 0.260458D+03 |
| Residual | 0.200000D+01 | 0.270416D+01 | 0.135208D+01 | |
| Total | 0.300000D+01 | 0.354855D+03 | | |

INFERENCIAS PARAMETRICAS DEL MODELO

| | Punto Estimado | Error Estandar | Limite de Confianza Inferior | Limite de Confianza Superior |
|-----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Coef. Regresion | 0.119374D+03 | 0.739672D+01 | 0.875480D+02 | 0.151197D+03 |
| Intercepcion | 0.301838D+01 | 0.125301D+01 | -0.640392D+00 | 0.667716D+01 |

La forma lineal de la ecuacion de *** B. E. T. *** es :

$$Y = 0.301838D+01 + 0.119374D+03 * X$$

COORDENADAS X y Y DE LOS MODELOS LINFALIS.

LANGMUIR

B. E. T.

| LANGMUIR | | | B. E. T. | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| X | Y | Yc | X | Y | Yc |
| 0.219670D+01 | 0.199573D+03 | 0.197077D+03 | 0.693578D+00 | 0.205639D+03 | 0.858132D+02 |
| 0.219670D+01 | 0.199664D+03 | 0.197077D+03 | 0.693578D+00 | 0.205733D+03 | 0.858132D+02 |
| 0.170500D+01 | 0.155212D+03 | 0.155982D+03 | 0.538330D+00 | 0.106149D+03 | 0.672803D+02 |
| 0.170500D+01 | 0.154663D+03 | 0.155982D+03 | 0.538330D+00 | 0.105774D+03 | 0.672803D+02 |
| 0.122780D+01 | 0.111486D+03 | 0.116100D+03 | 0.387661D+00 | 0.574850D+02 | 0.492949D+02 |
| 0.122780D+01 | 0.114502D+03 | 0.116100D+03 | 0.387661D+00 | 0.590397D+02 | 0.492949D+02 |
| 0.842400D+00 | 0.824993D+02 | 0.838891D+02 | 0.265976D+00 | 0.354866D+02 | 0.347689D+02 |
| 0.513000D+00 | 0.571588D+02 | 0.563589D+02 | 0.161973D+00 | 0.215352D+02 | 0.223536D+02 |
| 0.394800D+00 | 0.473495D+02 | 0.464801D+02 | 0.124653D+00 | 0.170789D+02 | 0.178986D+02 |
| 0.150900D+00 | 0.290360D+02 | 0.260957D+02 | 0.476446D-01 | 0.962636D+01 | 0.870589D+01 |